

# 水钠锰矿的 Mn( III ) 分布及 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 溶液处理对其铅吸附性能的影响

赵巍<sup>1,2</sup>, 殷辉<sup>3</sup>, 刘凡<sup>3</sup>, 冯雄汉<sup>3</sup>, 谭文峰<sup>2,3\*</sup>

(1. 西北农林科技大学黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室, 杨凌 712100; 2. 中国科学院水利部水土保持研究所黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室, 杨凌 712100; 3. 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 437300)

摘要: 以深入理解水钠锰矿结构中低价锰离子的含量及分布对其铅吸附性能的影响为目的, 通过不同 pH (pH 为 2、4、5) 的焦磷酸钠溶液络合浸提酸性水钠锰矿结构中的 Mn( II ) 和 Mn( III ), 研究了浸提锰离子的形态、含量、矿物的锰平均氧化度和 Pb<sup>2+</sup> 的吸附量及其伴随 Mn<sup>2+</sup>、H<sup>+</sup> 释放量的变化. 结果表明, 锰平均氧化度为 3.670 的酸性水钠锰矿经不同 pH 焦磷酸钠溶液处理后, 层结构边缘的 Mn( III ) 和部分层间 Mn( III ) 被络合出, 结构中 Mn( II ) 含量很少, 溶解出的 Mn( II ) 量只占溶出总锰量的 4.70% ~ 7.46%, 处理后锰平均氧化度分别增大至 3.783 (pH = 2)、3.786 (pH = 4) 和 3.824 (pH = 5). 处理前后水钠锰矿的晶体结构没有发生改变, 但是处理后矿物结构中位于八面体空位上下方的 Mn( III ) 减少, H<sup>+</sup> 增多, 可吸附 Pb<sup>2+</sup> 的空位点数量增加, 对 Pb<sup>2+</sup> 的最大吸附量增大. 另外, 探讨了处理前酸性水钠锰矿结构中 Mn( III ) 的分布, 研究结果表明约有 1/6 的 Mn( III ) 位于层结构边缘区, 另外约 5/6 的 Mn( III ) 位于层间和层结构非边缘区.

关键词: 焦磷酸钠; 水钠锰矿; Mn( III ) 分布; 吸附; 铅

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)08-2477-08

## Characterization of Pb<sup>2+</sup> Adsorption on the Surface of Birnessite Treatment with Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> at Different pH and the Study on the Distribution of Mn( III ) in the Birnessite

ZHAO Wei<sup>1,2</sup>, YIN Hui<sup>3</sup>, LIU Fan<sup>3</sup>, FENG Xiong-han<sup>3</sup>, TAN Wen-feng<sup>2,3\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Soil Erosion and Dryland Farming in the Loess Plateau, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 2. State Key Laboratory of Soil Erosion and Dryland Farming in the Loess Plateau, Institute of Soil and Water Conservation, Chinese Academy of Sciences, Yangling, Shaanxi 712100, China; 3. Key Laboratory of Subtropical Agriculture Resource & Environment, Ministry of Agriculture of China, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** Acid birnessite was treated with Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> at pH 2, 4, 5 respectively. After the treatments, the species and content of manganese ion in the complex solution, and the variation of average oxidation state (AOS) of Mn in birnessite, and the amount of adsorbed Pb<sup>2+</sup> and released Mn<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup> during the Pb<sup>2+</sup> adsorption were investigated. The results indicate that after acid birnessite, the AOS of Mn is 3.670 which is treated by Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> at different pH, Mn( III ) located in the layer edge and part of Mn( III ) located in the interlayer are released to the solution through complexation with Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. The content of Mn( II ) in the structure of original birnessite is very low. Small amount of Mn( II ), which accounts for 4.70% - 7.46% in the molar percentage of total released Mn, is also released simultaneously. The AOS of Mn of birnessites after treatment increases to 3.783 (pH 2), 3.786 (pH 4), 3.824 (pH 5) respectively. While the crystal structure of birnessite does not change after treatment, the amount of Mn( III ) located above or below vacant cation sites decreases, and the amount of H<sup>+</sup> located above or below vacant cation sites goes up in the structure of birnessites. The amount of vacant cation sites responsible for Pb<sup>2+</sup> adsorption increases, which lead to the increase of the maximum amount of adsorbed Pb<sup>2+</sup>. Additionally, the distribution of Mn( III ) in the structure of acid birnessite is deduced. About one sixth of Mn( III ) locates in the layer edge, and five sixths of Mn( III ) locates in the interlayer and the non layer edge.

**Key words:** Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; birnessite; distribution of Mn( III ); adsorption; Pb<sup>2+</sup>

铅作为重金属污染元素, 在环境中的行为和去向备受人们的关注. 在铅污染土壤中, Pb<sup>2+</sup> 通常是通过吸附作用累积在不溶矿物相的表面, 因此研究铅与土壤组分的作用机制, 对于提高铅污染土壤的修复效能有着重要意义<sup>[1]</sup>.

收稿日期: 2010-09-09; 修订日期: 2010-10-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(40771102); 中国科学院水利部水土保持研究所黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室专项科研基金项目(10502-Q4); 西北农林科技大学专项科研基金项目(Z111020904)

作者简介: 赵巍(1979~), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向是土壤化学, E-mail: aoel1979@gmail.com

\* 通讯联系人, E-mail: wenfeng.tan@hotmail.com

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<sup>[2-4]</sup>.层状水钠锰矿在土壤氧化锰矿物中最为常见,并且许多氧化锰矿物可以它为母体直接或间接转变而成<sup>[5,6]</sup>. $\text{KMnO}_4$ 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<sup>[7,8]</sup>,其 $\text{MnO}_6$ 八面体层主要是由 $\text{Mn(IV)O}_6$ 和八面体空位共同构成,有时含有部分 $\text{Mn(III)O}_6$ ,且在空位的上方或下方有部分 $\text{Mn(II)}$ 或 $\text{Mn(III)}$ 存在<sup>[9,10]</sup>,但是结构中 $\text{Mn(II)}$ 或 $\text{Mn(III)}$ 的具体分布还不清楚.

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 $\text{Pb}^{2+}$ 的亲合力最强、吸附量最大<sup>[11]</sup>.EXAFS、TEM/ED(电子衍射)和XRD的分析表明,水钠锰矿表面吸附的 $\text{Pb}^{2+}$ 中大部分与八面体空位通过共用氧原子与表面形成三齿共角配位,少部分与三齿孔洞相邻的层内 $\text{MnO}_6$ 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 $\text{MnO}_6$ 形成两齿共角配位<sup>[12,13]</sup>.水钠锰矿在吸附 $\text{Pb}^{2+}$ 的过程中伴随着 $\text{Mn}^{2+}$ 释放,释放的 $\text{Mn}^{2+}$ 来源于吸附的 $\text{Pb}^{2+}$ 所取代的占据结构八面体空位上下方的层间 $\text{Mn(II)}$ 或 $\text{Mn(III)}$ <sup>[1,14]</sup>.

Nico等<sup>[15]</sup>的研究表明,在pH 5的条件下,焦磷酸钠与 $\text{Mn(III)}$ 形成稳定的络合物 $\text{MnHP}_2\text{O}_7$ ,其稳定常数为 $5 \times 10^{11}$ ,当 $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ 的浓度远低于 $\text{Mn(III)}$ 时,一个 $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ 只络合一个 $\text{Mn(III)}$ ,直到全部的 $\text{Mn(III)}$ 被络合. $\text{Mn(III)}$ 与焦磷酸钠的络合物可通过分光光度法来测定<sup>[16]</sup>.

本研究通过不同pH的焦磷酸钠溶液对水钠锰矿进行处理,络合提取矿物中的 $\text{Mn(II)}$ 或 $\text{Mn(III)}$ ,以考察不同处理对其结构中空位位点的影响,结合络合出的 $\text{Mn(II)}$ 或 $\text{Mn(III)}$ 量、处理前后 $\text{Pb}^{2+}$ 在水钠锰矿表面的最大吸附量和吸附过程中 $\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{H}^+$ 的释放量的变化,探讨结构中 $\text{Mn(II)}$ 或 $\text{Mn(III)}$ 的含量及其分布,以期为深入理解水钠锰矿对铅的吸附行为提供理论基础.

## 1 材料与方 法

### 1.1 酸性水钠锰矿合成及处理

用300~400 mL去离子水溶解0.2 mol  $\text{KMnO}_4$ 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的速率逐滴加入50 mL 8.4 mol/L的盐酸溶液,滴加完毕后继续反

应30 min,产物在60℃下老化处理12 h,然后用去离子水洗涤至电导率 $< 15 \mu\text{S/cm}$ ( $10^{-4}$  mol/L  $\text{KNO}_3$ 溶液的电导率约为 $25 \mu\text{S/cm}$ )<sup>[11]</sup>.将洗净的矿物于40℃烘箱中烘干、磨细、过60目筛,放于干燥器中备用.取上述5 g矿物分别加入500 mL 0.05 mol/L pH 2、4、5的 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液,室温下搅拌反应12 h.将悬液在12 000 r/min下离心分离10 min,上清液保存待测,矿物沉淀用去离子水离心洗涤(BECKMAN J2-MC)至电导 $< 20 \mu\text{S/cm}$ .烘干、磨细,过60目筛备用(处理后的矿物依次用P2、P4、P5表示,未处理样品用Bi表示).

矿物中残留焦磷酸根含量的测定.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.取2.5 mL该溶液于消化管中,加入2.5 mL 1:1  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,将该混合溶液消煮2 h,取下冷却至室温,用强碱将其调至弱碱性,然后用钼蓝比色法测定其中总磷的含量.同时取10 mL 0.25 mol/L盐酸羟胺,用去离子水定容至250 mL,移取2.5 mL该溶液同样进行消化处理,作为测定空白.测定结果为,pH 2、4、5的 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液处理所得矿物中残留焦磷酸根含量分别为10、15、17 mmol/kg.因此,矿物中残留焦磷酸根对 $\text{Pb}^{2+}$ 吸附量基本没有影响.

### 1.2 粉晶 X 射线衍射

将矿物样品Bi、P2、P4、P5和水钠锰矿粉末压片,进行X-射线衍射分析(XRD).测试条件为:FeK $\alpha$ 辐射,管压40 kV,管流20 mA,扫描速度为 $0.02^\circ/0.4$  s.

### 1.3 锰平均氧化度(AOS)的测定<sup>[17]</sup>

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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 mol/L)中,将所有的 $\text{Mn}^{n+}$ 还原为 $\text{Mn}^{2+}$ ,在75℃恒温水浴条件下用标准 $\text{KMnO}_4$ 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Mn量.每个样品做3个平行.

### 1.4 $\text{Mn(III)}$ 标准储备液制备及 $\text{Mn(III)}$ 络合量的定量分析

取2 g水钠锰矿(按McKenzie的方法合成<sup>[7]</sup>),用

去离子水洗涤至电导  $< 15 \mu\text{S}/\text{cm}$ , 于  $40^\circ\text{C}$  烘箱中烘干, 锰平均氧化度为 3.05) 于 100 mL pH 6 的 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 溶液中, 室温搅拌反应 12 h. 悬液在 14 000 r/min 下离心分离 10 min, 上清液作为 Mn(III) 标准储备液.

取 10 mL Mn(III) 焦磷酸钠络合物标准储备溶液于锥形瓶中, 加入 5 mL 0.5 mol/L 草酸和 10 mL 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的混合溶液. 用标准 KMnO<sub>4</sub> 溶液滴定剩余草酸, 做 3 个平行. 同时做滴定空白, 计算 Mn(III) 标准储备液浓度.

将 Mn(III) 标准储备液的 pH 调节至 8 后(此时焦磷酸根主要以 HP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>3-</sup> 的形态存在于溶液中), 稀释 4、5、10、20、40 倍, 用可见分光光度计 (Vis-7220 型号) 于 482 nm 处测定吸光度. 以相同 pH 的 0.05 mol/L 焦磷酸钠溶液作参比, 绘制工作曲线.

不同 pH 的焦磷酸钠溶液处理矿物后上清液中 Mn(III) 浓度确定. 将上清液的 pH 调节至 8 后, 用 0.45  $\mu\text{m}$  的微孔滤膜过滤. 滤液使用可见分光光度计在 482 nm 处测定吸光度. 根据标准曲线, 确定其 Mn(III) 含量.

### 1.5 铅吸附实验

将水钠锰矿配成 5 g/L 的悬浊液, 用 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 和 0.1 mol/L NaOH 调节其 pH = 5.00, 平衡数天, 直至 24 h 内其 pH 变化在  $\pm 0.05$ ; 然后配制 15 mmol/L Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (内含 0.15 mol/L NaNO<sub>3</sub>) 和 0.15 mol/L NaNO<sub>3</sub>, 用上面 HNO<sub>3</sub> 和 NaOH 调节它们的 pH = 5.00  $\pm$  0.05, 然后在离心管中分别加入 0 ~ 10 mL 15 mmol/L Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 再加入 0.15 mol/L NaNO<sub>3</sub> 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, Pb<sup>2+</sup> 浓度分别为 0 ~ 10 mmol/L, NaNO<sub>3</sub> 控制体系的离子强度为 0.1, 将盛有反应液的离心管置于 ( $25 \pm 1$ )  $^\circ\text{C}$  摇床中, 250 r/min 速度下振荡吸附, 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 HNO<sub>3</sub> 溶液) 调节体系的 pH = 5.00  $\pm$  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 Pb<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup> 的量, 与反应体系中不加 Pb<sup>2+</sup> 时反应后上清液中 Pb<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup> 的量的差值计算出反应过程中吸附的 Pb<sup>2+</sup> 和释放的 Mn<sup>2+</sup> 量, 并根据加入酸碱的量计算反应过程中 H<sup>+</sup> 的释放量. 实验重复 3 次, 取平均值.

## 2 结果与分析

### 2.1 焦磷酸钠溶液处理前后水钠锰矿的 XRD 和 AOS

图 1 是水钠锰矿处理前后和合成水钠锰矿的 XRD 衍射图谱, 由图 1 可以看出水钠锰矿处理前后皆为单相矿物, 特征峰为 0.721、0.361、0.246、0.142 nm, 表明处理后水钠锰矿没有发生明显改变. 合成水钠锰矿的特征峰为 0.340、0.264、0.252、0.241、0.227、0.220、0.178、0.170、0.167、0.163、0.150 和 0.144 nm.

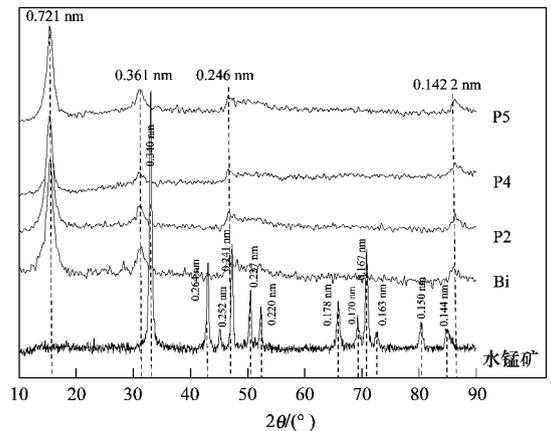


图 1 矿物样品 Bi、P2、P4、P5 和水钠锰矿的粉晶 XRD 衍射图

Fig. 1 Powder XRD patterns of samples and manganite

样品 Bi 的锰平均氧化度 (AOS) 为 3.670 (表 1), 当其中的 Mn(II) 和部分 Mn(III) 被焦磷酸钠络合以后, 矿物结构中 Mn(IV) 的相对含量增大, 导致 P2、P4、P5 的锰平均氧化度均有所增加. 其中焦磷酸钠溶液的 pH 为 5 时, 锰平均氧化度增加最大, 为 3.824, 其次为 pH 为 4 和 2, 分别为 3.786 和 3.783.

表 1 水钠锰矿处理前后的锰平均氧化度

Table 1 AOS of Mn of birnessite samples

样品	Bi	P2	P4	P5
锰氧化度	3.670 $\pm$ 0.008	3.783 $\pm$ 0.011	3.786 $\pm$ 0.008	3.824 $\pm$ 0.004

### 2.2 焦磷酸钠溶液浸提出的 Mn 形态与浓度

不同 pH Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 溶液处理后得到的 Mn(III)

络合物溶液中总锰、Mn(III) (pH = 8 时测定)、Mn(II) 浓度列于表 2. 矿物样品 Bi 经 pH 为 2、4、5

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  溶液处理后所得到的  $\text{Mn}(\text{III})$  络合物溶液浓度分别为 441、456、489  $\text{mg/L}$ 。随 pH 升高,络合出的  $\text{Mn}(\text{III})$  量有所增加,但增幅不大,表明 pH 的变化对  $\text{Mn}(\text{III})$  的络合量影响较小。 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  溶液处理矿物样品 Bi 后溶解出的  $\text{Mn}(\text{II})$  量为提取出的总锰与络合出的  $\text{Mn}(\text{III})$  量的差值,由表 2 可见,在含有络合剂和较高浓度的强竞争吸附离子  $\text{H}^+$  的浸提液中,溶解出的  $\text{Mn}(\text{II})$  量少,只占溶出总锰量的 4.70% ~ 7.46%,这说明供试水钠锰矿中  $\text{Mn}(\text{II})$  含量很少<sup>[10]</sup>。氧化锰矿物中通常包含有锰的 +4、+3 和 +2 价态,锰平均氧化度是指氧化锰矿物中锰的平均价态。由此可以认为,本研究矿物样品中主要是  $\text{Mn}(\text{III})$  和  $\text{Mn}(\text{IV})$  的相对含量决定着锰的平均氧化度。

表 2 不同 pH  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  处理后得到的浸提溶液中  $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{III})$  (pH=8 时测定) 和总锰浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 2 Concentration of  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{Mn}(\text{III})$ , and total Mn in the complex solution/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

pH	$\text{Mn}(\text{II})$ 浓度	$\text{Mn}(\text{III})$ 浓度	总锰浓度
2	27	441	468
4	34	456	490
5	23	489	512

### 2.3 吸附实验

考虑到  $\text{Pb}^{2+}$  易与  $\text{CO}_3^{2-}$  形成难溶沉淀,因此针对  $\text{CO}_2$  的影响:溶解的  $\text{CO}_2$  可用  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  表示,当水中溶有  $\text{CO}_2$  时应显酸性。在本实验条件下 ( $25^\circ\text{C}$ ),当溶解于水中的  $\text{CO}_2$  与空气中的  $\text{CO}_2$  达平衡时, $\text{CO}_2$  的溶解度  $[\text{CO}_2] = 1.03 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,

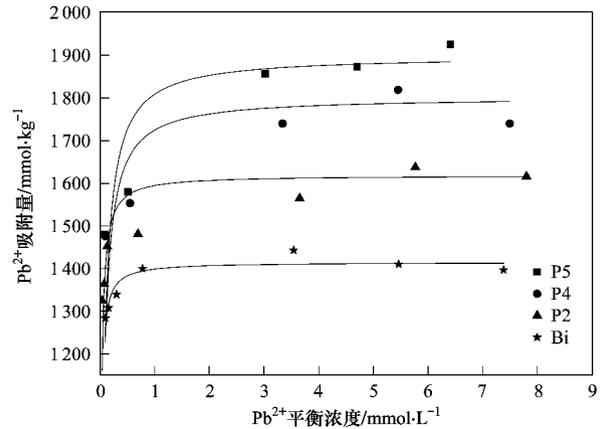
$$\text{根据: } K = ([\text{H}^+]^2 \times [\text{CO}_3^{2-}]) / [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

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  $[\text{H}^+] = 10^{-5}$  (吸附过程中的  $\text{pH} = 5$ ),  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1.03 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,代入  $[\text{CO}_3^{2-}] = K \times [\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{H}^+]^2$ ,得  $[\text{CO}_3^{2-}] = 2.423 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ 。

因此,  $[\text{Pb}^{2+}] \leq 0.01 \text{ mol/L}$  时,  $[\text{Pb}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] \leq 2.423 \times 10^{-14} < K_{sp} = 7.4 \times 10^{-14}$ ,故在吸附过程中不会有碳酸铅的沉淀产生。

图 2 为处理前后矿物对  $\text{Pb}^{2+}$  的等温吸附曲线。当  $\text{Pb}^{2+}$  加入量较小时,吸附量随平衡液中铅浓度的增加而增大,且增幅较大,平衡液浓度达到一定值时,吸附量增幅减缓,最后达到平衡。通过 Langmuir 等温吸附方程的非线性拟合得到矿物样品 Bi、P2、P4、P5 对铅的最大吸附量分别为 1415、1618、1802、1898  $\text{mmol/kg}$ 。处理后的水钠锰矿吸附  $\text{Pb}^{2+}$

的量比处理前分别增加了 203、387、483  $\text{mmol/kg}$ ,增加量的大小顺序与不同 pH 焦磷酸钠溶液提取的  $\text{Mn}(\text{III})$  量的大小顺序一致,提取的  $\text{Mn}(\text{III})$  越多,处理后的水钠锰矿对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附量增加量越大。



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

图 2 水钠锰矿对  $\text{Pb}^{2+}$  的等温吸附曲线

Fig. 2 Isotherms of  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption on birnessites

吸附反应过程中,伴随着  $\text{Mn}^{2+}$  的释放。在  $\text{Pb}^{2+}$  吸附未饱和之前,随着吸附量的增加, $\text{Mn}^{2+}$  释放量缓慢增加。达到吸附平衡时, $\text{Mn}^{2+}$  的释放也趋于稳定(图 3)。从图 3 中可以看出,当吸附达到平衡时,矿物样品 Bi 释放出的  $\text{Mn}^{2+}$  量最大,约为 235  $\text{mmol/kg}$ ,P2 释放出的  $\text{Mn}^{2+}$  量次之,约为 128  $\text{mmol/kg}$ ,再次是 P4、P5 分别约为 102  $\text{mmol/kg}$ ,69  $\text{mmol/kg}$ 。吸附反应过程中,伴随着  $\text{H}^+$  的释放。在  $\text{Pb}^{2+}$  吸附未饱和之前,随着吸附量的增加, $\text{H}^+$  释放量急速增加。达到吸附平衡时, $\text{H}^+$  的释放也趋于稳

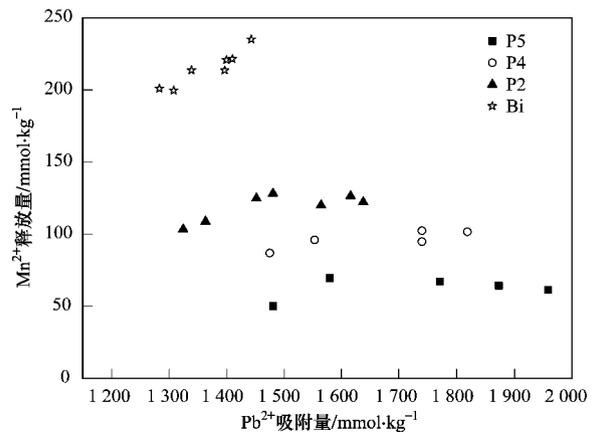


图 3 水钠锰矿吸附  $\text{Pb}^{2+}$  过程中  $\text{Mn}^{2+}$  的释放

Fig. 3 Release of  $\text{Mn}^{2+}$  from the samples during the Pb adsorption

定(图 4). 从图 4 中可以看出,当吸附达到平衡时,矿物 P5 释放出的 H<sup>+</sup> 量最大,约为 2 290 mmol/kg, P4 释放出的 H<sup>+</sup> 量次之,约为 2 043 mmol/kg,再次是 P2 和 Bi,分别约为 1 932 mmol/kg 和 1 860 mmol/kg.

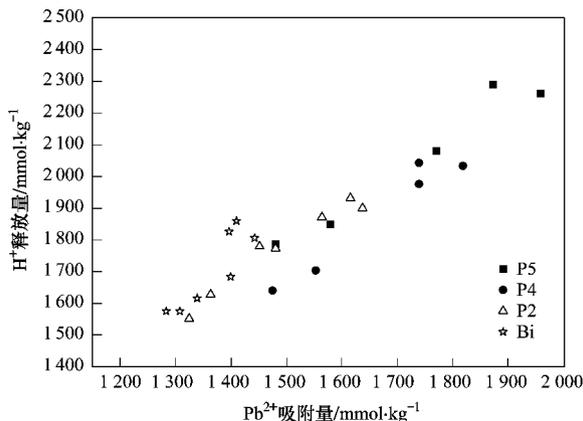


图 4 水钠锰矿吸附 Pb<sup>2+</sup> 过程中 H<sup>+</sup> 的释放

Fig. 4 Release of H<sup>+</sup> from the samples during the Pb adsorption

### 3 讨论

酸性水钠锰矿吸附 Pb<sup>2+</sup> 过程中 Mn<sup>2+</sup> 和 H<sup>+</sup> 最大释放量关系见图 5. 由图 5 可以看出,吸附过程中 H<sup>+</sup> 最大释放量和 Mn<sup>2+</sup> 的最大释放量顺序分别为 P5 > P4 > P2 > Bi 和 P5 < P4 < P2 < Bi. 在水钠锰矿吸附常见重金属离子中, Pb 是竞争吸附能力最强的离子<sup>[2,11]</sup>, EXAFS 分析证实了 Pb<sup>2+</sup> 在水钠锰矿层间主要与八面体空位通过共用氧原子与表面形成三齿共角内圈配合物<sup>[12,18]</sup>. 在水钠锰矿吸附 Pb 的过程中会置换层间位于八面体空位上下方吸附的 Mn(II) 或 Mn(III)、H<sup>+</sup> 或其它阳离子<sup>[1,19]</sup>. 因此,吸附过程释放的 Mn<sup>2+</sup>、H<sup>+</sup> 应主要源于占据八面体空位上下方的 Mn(II) 或 Mn(III)、H<sup>+</sup>. 由表 2 可知,不同 pH 的 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 溶液络合出水钠锰矿中 Mn(III) 量的大小顺序为 P5 > P4 > P2, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 溶液将矿物结构中八面体空位上下方的 Mn(III) 络合出来后,该八面体空位位点被 H<sup>+</sup> 所占据,结果导致 Mn(III) 所占据的八面体空位位点数量减少, H<sup>+</sup> 所占据的八面体空位位点数量增多. 因此矿物在吸附过程中 Mn<sup>2+</sup> 的最大释放量越小,则 H<sup>+</sup> 最大释放量越大.

图 6 为不同 pH 下焦磷酸根各种存在形态分布. 从中可以得到实验 pH 处理条件下,不同形态焦磷酸根分布(表 3). pH 为 2 时, H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、H<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 这 3 种形态共存,其中 H<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup> 含量较多;

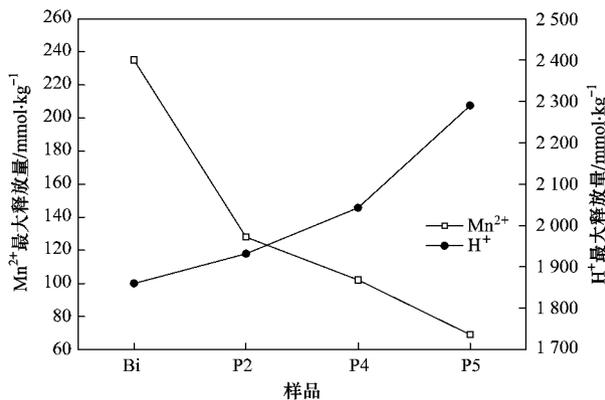


图 5 水钠锰矿吸附 Pb 过程中 Mn<sup>2+</sup> 和 H<sup>+</sup> 最大释放量关系

Fig. 5 Maximum amount of Mn<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup> released from the birnessites during the Pb adsorption

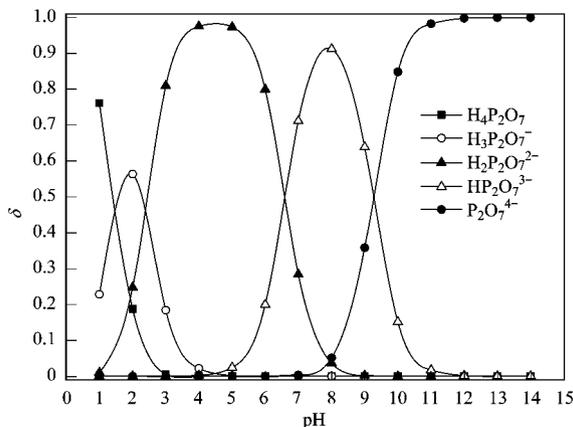


图 6 不同 pH 下焦磷酸根各种存在形态分布示意

Fig. 6 Distribution of pyrophosphate speciation at pH 1-14

表 3 H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 在不同 pH 下各种酸根分布系数

Table 3 Distribution coefficients of speciations of pyrophosphate at pH 2, 4, 5

pH	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	H <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	HP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>3-</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>
2	0.19	0.56	0.25	—	—
4	—	0.022	0.98	—	—
5	—	—	0.97	0.024	—

pH 为 4 和 5 时,焦磷酸根主要以 H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 形态存在于溶液中.

若假设水钠锰矿的相对分子质量为 100<sup>[11]</sup>, 设 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV) 占总锰的摩尔分数分别为 m、n、p. 根据锰平均氧化度定义,对于矿物样品 Bi,其 AOS=3.670,则 m + n + p = 1 和 2m + 3n + 4p = 3.670. 由于供试矿物样品中 Mn(II) 含量很少,可以忽略,即 m = 0,因此,可计算出矿物样品 Bi 中 Mn(III) 占总锰的摩尔分数为 33%,即处理前

5 g 矿物样品 Bi 中 Mn(III) 含量为  $5 \text{ g} / (100 \text{ g/mol}) \times 33\% \times 1000 = 16.5 \text{ mmol}$ . 不同形态的焦磷酸根与 Mn(III) 形成络合离子时的配位数不同,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  与 Mn(III) 的络合形态为  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-}$ ,  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$  与 Mn(III) 的络合形态为  $\text{Mn}(\text{HP}_2\text{O}_7)_2^{3-}$  [20], 也就是说, Mn(III) 的配位数为 6, 那么  $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$  与 Mn(III) 的络合形态可能为  $\text{Mn}(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-}$ , 由此可得  $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$ 、 $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$  与 Mn(III) 的配位数之比分别为 6、3、2. 由于未离解的  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  分子不参与对 Mn(III) 的络合, 因此可以根据不同 pH 时焦磷酸根不同形态的分布系数理论计算出: 5 g 矿物样品 Bi 经过 500 mL 0.05 mol/L  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  溶液处理后得到的络合物溶液中 Mn(III) 的含量 (见表 4). 按照前面分析, 实际上, pH 为 2、4、5 的  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  溶液处理 5 g 矿物样品 Bi 所得到的上清液中 Mn(III) 的浓度分别为 441、456、489 mg/L, 那么实际络合出的 Mn(III) 量分别为 4.01、4.15、4.45 mmol (表 4), pH 为 2 时 Mn(III) 的理论络合量为 4.42 mmol (表 4), 与 Mn(III) 的实际络合量很接近. 然而, pH 为 4、5 的焦磷酸钠溶液 Mn(III) 的实际络合量分别为 4.15 mmol、4.45 mmol, 分别约为理论络合量 8.26 mmol、8.38 mmol

的一半. 并且, 3 个 pH 下焦磷酸钠溶液 Mn(III) 的实际络合量都远远小于结构中总 Mn(III) 含量 16.5 mmol, 表明大部分 Mn(III) 在结构中是较稳定的, 可能是处于层结构非边缘区, 而那些能被络合的 Mn(III) 在结构中的分布见下面的分析.

不同 pH 焦磷酸钠溶液络合出的 Mn(III) 量与处理前后矿物对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附量的增量见表 5. 若络合出的 Mn(III) 全部位于层间或层结构非边缘区 (如图 7), 那么络合出 1 mmol/kg Mn(III) 将增加 1 mmol/kg 或 2 mmol/kg 八面体空位单面位点, 即  $\text{Pb}^{2+}$  最大吸附量的增量应为 Mn(III) 络合量的 1~2 倍, 但实际  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附量的增量分别为 203、387、483 mmol/kg, 远小于 Mn(III) 络合量 (分别为 802、830、890 mmol/kg) (见表 5), 表明络合出的 Mn(III) 大部分并不位于层间或层结构非边缘区, 而是位于层结构的边缘, 因为络合出层结构边缘的 Mn(III) 不会增加八面体空位位点, 从而矿物对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附量也不会增加. 由于层结构非边缘区的锰离子比较稳定, 不会被  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  络合出, 因此, 焦磷酸钠络合出少部分位于层间的 Mn(III) 是导致  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附量增加的主要原因.

表 4 不同 pH 的焦磷酸钠溶液处理矿物样品 Bi 得到的 Mn(III) 的理论和实际量

Table 4 Theoretic and practical amount of Mn(III) in the complex solution

项目	pH = 2	pH = 4	pH = 5
Mn(III) 理论络合量 (5 g Bi)/mmol	4.42	8.26	8.38
Mn(III) 实际络合量 (5 g Bi)/mmol	4.01	4.15	4.45

表 5 不同 pH 焦磷酸钠溶液络合出的 Mn(III) 量与处理前后矿物对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附量的增量

Table 5 Amount of Mn(III) in the complex solution and the increment of the maximum amount of adsorbed  $\text{Pb}^{2+}$

项目	pH = 2	pH = 4	pH = 5
Mn(III) 实际络合量 (1 kg Bi)/mmol	802	830	890
$\text{Pb}^{2+}$ 最大吸附量的增量 (1 kg Bi)/mmol	203	387	483

在吸附过程中,  $\text{Pb}^{2+}$  将取代层间的位于八面体空位上下方的 Mn(III), 一个被吸附铅取代的 Mn(III) 离开表面后与位于八面体空位上下方的另一个 Mn(III) 发生歧化反应生成 Mn(II) 和 Mn(IV), Mn(II) 进入溶液, Mn(IV) 充填进入八面体空位, 可能导致八面体空位数量减少 [17,18], 从而对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附量减少. 即在某种程度上, 层间位于八面体空位上下方的 Mn(III) 增多, 矿物对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附量减少. 对于焦磷酸钠溶液处理后的水钠锰矿, 层间的 Mn(III) 被络合溶出后, 位于八面体空位上下方的

Mn(III) 量减少, 因此处理后的矿物对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附量会有所增加.

焦磷酸钠溶液可以络合出层间和层结构边缘 Mn(III), 不同 pH 的焦磷酸钠溶液从矿物样品 Bi 结构中络合出的层间和层结构边缘的 Mn(III) 相对含量不同, 由上讨论可知, 样品吸附  $\text{Pb}^{2+}$  过程中释放的一个  $\text{Mn}^{2+}$  可能来源于层间位于八面体空位上下方的 2 个 Mn(III). 于是, 可以设 pH 为 2、4、5 的焦磷酸钠溶液从矿物样品 Bi 中络合出的层结构边缘的 Mn(III) 含量分别为  $q_1$ 、 $q_2$ 、 $q_3$  (单位 mmol/kg),

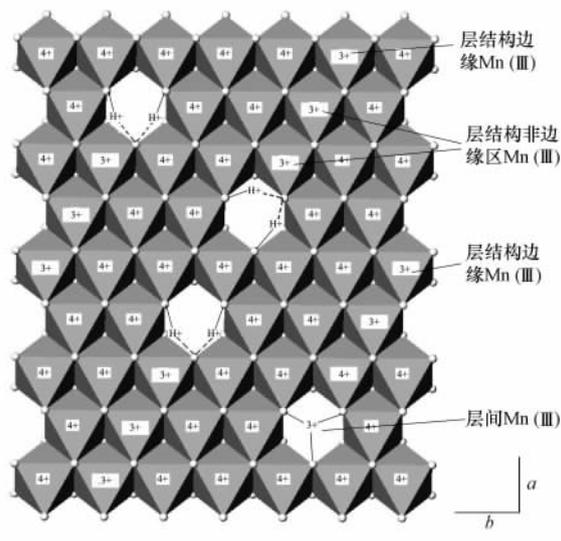


图7 水钠锰矿结构中层间、层结构边缘和层结构非边缘区 Mn(III) 图示

Fig.7 Illustration of Mn(III) located in the interlayer, layer edge and non layer edge

基于 Mn(III) 的络合总量为层间 Mn(III) 的络合量和层结构边缘 Mn(III) 的络合量之和, 并且层间 Mn(III) 的络合量为吸附过程中  $\text{Mn}^{2+}$  释放减少量的 2 倍, 由方程(1)、(2)、(3):

$$2 \times (235 - 128) + q_1 = 802 \quad (1)$$

$$2 \times (235 - 102) + q_2 = 830 \quad (2)$$

$$2 \times (235 - 69) + q_3 = 890 \quad (3)$$

得到  $q_1 = 588$ ,  $q_2 = 564$ ,  $q_3 = 558$ .

由上可知, 在处理前的水钠锰矿(Bi)结构中, 层结构边缘 Mn(III) 占 Mn(III) 总量的摩尔分数约为  $(588 \text{ mmol/kg} + 564 \text{ mmol/kg} + 558 \text{ mmol/kg}) / 3 \times 0.005 \text{ kg} / 16.5 \text{ mmol} = 17.3\%$ , 于是可以得到层间与层结构非边缘区 Mn(III) 之和占处理前结构中 Mn(III) 总量的摩尔分数约为  $82.7\%$  ( $1 - 17.3\% = 82.7\%$ ). 因此, 供试矿物样品 Bi 结构中的 Mn(III) 可能约有  $1/6$  位于层结构边缘区, 另外约  $5/6$  位于层间和层结构非边缘区.

#### 4 结论

锰平均氧化度为 3.670 的酸性水钠锰矿经不同 pH 焦磷酸钠溶液处理后, 层结构边缘的 Mn(III) 和部分层间 Mn(III) 被络合出, 结构中 Mn(II) 含量很少, 溶解出的 Mn(II) 量只占溶出总锰量的  $4.70\% \sim 7.46\%$ , 处理后锰平均氧化度有所增加. 处理前后水钠锰矿的晶体结构没有发生改变, 但是处理后矿物结构中位于八面体空位上下方的 Mn(III) 减少,

$\text{H}^+$  增多, 可吸附  $\text{Pb}^{2+}$  的空位点数量增加, 对  $\text{Pb}^{2+}$  的最大吸附量增大. 另外, 探讨了处理前酸性水钠锰矿结构中 Mn(III) 的分布, 结果表明可能约有  $1/6$  的 Mn(III) 位于层结构边缘区, 另外约  $5/6$  的 Mn(III) 位于层间和层结构非边缘区.

#### 参考文献:

- [1] Matocha C J, Elzinga E J, Sparks D L. Reactivity of Pb(II) at the Mn(III, IV) (oxyhydr) oxide-water interface [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(14): 2967-2972.
- [2] 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.
- [3] O'Reilly S E, Hochella M F. Lead sorption efficiencies of natural and synthetic Mn and Fe-oxides [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(23): 4471-4487.
- [4] Post J E. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 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]. Clays and Clay Minerals, 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]. Clays and Clay Minerals, 1994, 42(3): 321-330.
- [7] McKenzie R M. The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese. [J]. Mineralogical Magazine, 1971, 38: 493-502.
- [8] Villalobos M, Toner B, Bargar J, et al. Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1 [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(14): 2649-2662.
- [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]. American Mineralogist, 2005, 90(8-9): 1342-1357.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 赵巍, 崔浩杰, 冯雄汉, 等. 水钠锰矿的锰氧化度与  $\text{Pb}^{2+}$  吸

- 附量的关系[J]. 环境科学, 2009, **30**(2): 535-542.
- [15] Nico P S, Zasoski R J. Importance of Mn(III) availability on the rate of Cr(III) oxidation on  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>[J]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**(16): 3363-3367.
- [16] Kostka J E, Luther G W, Nealson K H. Chemical and biological reduction of Mn(III)-pyrophosphate complexes: Potential importance of dissolved Mn(III) as an environmental oxidant [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, **59**(5): 885-894.
- [17] Kijima N, Yasuda H, Sato T, *et al.* Preparation and characterization of open tunnel oxide[ $\alpha$ ]-MnO<sub>2</sub> precipitated by ozone oxidation[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2001, **159**(1): 94-102.
- [18] 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.
- [19] 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]. American Mineralogist, 2000, **85**(5-6): 826-838.
- [20] Cabelli D E, Bielski B H J. Pulse radiolysis study of the kinetics and mechanisms of the reactions between manganese(II) complexes and perhydroxyl (HO<sub>2</sub>)/superoxide (O<sup>2-</sup>) radicals. 1. Sulfate, formate and pyrophosphate complexes[J]. Journal of Physical Chemistry, 1984, **88**(14): 3111-3115.