

Pb²⁺ 在不同锰氧化度水钠锰矿表面配位形态的 EXAFS 研究*

赵巍^{1,2} 谭文峰^{1,2} 冯雄汉¹ 刘凡^{1†} 谢亚宁³ 谢治⁴

(1 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)

(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, 陕西杨凌 712100)

(3 中国科学院高能物理研究所同步辐射室, 北京 100039)

(4 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

摘要 采用 X-射线吸收精细结构光谱 (XAFS) 研究了 Pb²⁺ 在不同锰氧化度的水钠锰矿表面的吸附形态, 通过比较其吸附形态的差异, 进一步探讨 Pb²⁺ 在水钠锰矿表面的吸附机理。结果表明, 锰氧化度高的水钠锰矿对 Pb²⁺ 的吸附容量较大。Pb²⁺ 邻近存在一个 Pb-O 配位壳层和两个 Pb-Mn 配位壳层, 对于相同锰氧化度的水钠锰矿, 当 Pb²⁺ 吸附量低时 (600 mmol kg⁻¹), Pb-O 配位壳层中的氧原子与 Pb²⁺ 的配位数为 3.1, 与 Pb²⁺ 的距离为 0.227 nm, 两个 Pb-Mn 配位壳层的锰原子与 Pb²⁺ 的配位数分别为 2.8、6.1, 与 Pb²⁺ 的距离分别为 0.357、0.377 nm; 当 Pb²⁺ 的吸附量增大时 (2344 mmol kg⁻¹), 其配位环境发生畸变, 拟合得到的 Pb-O 配位壳层中的氧原子与 Pb²⁺ 的配位数减少为 1.2, 与 Pb²⁺ 的距离为 0.226 nm; 两个 Pb-Mn 配位壳层的锰原子与 Pb²⁺ 的配位数分别减少为 1.0、2.8, 与 Pb²⁺ 的间距分别为 0.356、0.375 nm。Pb²⁺ 在不同锰氧化度水钠锰矿表面的吸附形态基本相同, 皆存在三种吸附形态, 一是与八面体空位形成三齿共角配合物, 二是与水钠锰矿层结构 u 轴方向层边面形成单齿共角配合物, 三是与结构 a 或 b 轴方向层边面形成双齿共角配合物。

关键词 水钠锰矿; 吸附; Pb²⁺; XAFS; 吸附形态

中图分类号 S153.3 **文献标识码** A

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。研究已表明, 固液界面的吸附作用是使铅从液相转变为固相的重要过程, 从而影响着铅的分布、迁移和生物有效性^[1-3]。层状水钠锰矿是自然环境中最常见的锰氧化物, 其电荷零点 (PZC) 低、比表面积大、负电荷量高、表面活性强, 是土壤与沉积物中重金属的重要吸附载体和氧化剂^[4-6]; 它也是许多其他氧化锰矿物形成转化的母体或前驱物^[7-9]。在实验室条件下, 常通过 KMnO₄ 与浓盐酸回流反应得到水钠锰矿^[10-11], 其结构中 MnO₆ 八面体层主要是由 Mn(IV)O₆ 和八面体空位共同构成, 可含有部分 Mn(III)O₆, 并且在空位的上方或下方有部分 Mn³⁺ 或 Mn²⁺ 存在^[12-13]。研究结果表明, 水钠锰矿结构中的锰氧八面体空位在负电荷的产生、重金属离子吸附 (Pb、Zn、Cu、Cd、Ni 等)、Co²⁺ 和 Cr³⁺ 等氧化及

矿物转化等方面起着十分重要的作用^[14-20]。扩展 X-射线吸收精细结构光谱 (EXAFS)、电子衍射 (ED) 和 X-射线衍射光谱 (XRD) 分析表明, 水钠锰矿表面吸附的 Pb²⁺ 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 MnO₆ 通过共用氧原子与表面形成三齿共边配位或与水钠锰矿晶体边面的 MnO₆ 形成双齿共角配位^[21-22]。

水钠锰矿锰氧化度的高低表观上反映了结构中八面体空位数量的多少, 随着锰氧化度的增加, 其结构中的八面体空位含量呈升高的趋势^[23]。那么, 对于不同锰氧化度的水钠锰矿表面吸附的 Pb²⁺, 其配位形态是否相同; 相同锰氧化度的水钠锰矿 Pb²⁺ 的吸附量不同时, 其配位形态是否有变化, 值得进一步探讨。

* 国家自然科学基金项目 (40771102、40830527) 和全国优秀博士学位论文作者专项资金项目 (200767) 资助

† 通讯作者, E-mail: liufan@mail.hzau.edu.cn

作者简介: 赵巍 (1979—), 男, 湖北赤壁人, 助理研究员, 博士研究生, 主要研究方向为土壤环境化学。E-mail: aoei1979@gmail.com

收稿日期: 2009-11-18; 收到修改稿日期: 2010-06-20

1 材料与方 法

1.1 水钠锰矿的合成

将 0.2 mol KMnO_4 溶于 300 ~ 400 ml 去离子水中,在恒温油浴 110℃ 下加热煮沸,开启强力搅拌,同时按 0.7 ml min^{-1} 的速率逐滴分别加入 6 mol L^{-1} HCl 溶液 45、53.3 和 66.7 ml,滴加完毕后继续反应 30 min,产物在 60℃ 下老化处理 12 h。合成的矿物用去离子水洗涤至电导率小于 20 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 。依次得到样品 HB1、HB2、HB3。

1.2 样品表征

X-射线衍射(XRD):将合成的水钠锰矿按粉末压片法进行 XRD 分析。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 0.05° s^{-1} 。

锰的氧化度测定采用草酸法^[24]。实验设三个平行,取平均值。

1.3 吸附实验

将样品 HB1、HB2、HB3 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 调节体系 pH 至 5.00,24 h 内 pH 变化小于 ± 0.05 。另配制 15 mmol L^{-1} $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (内含 0.15 mol L^{-1} NaNO_3) 和 0.15 mol L^{-1} NaNO_3 ,用上述稀 HNO_3 和 NaOH 调节它们的 pH 为 5.00 ± 0.05 。然后在 150 ml 三角锥形瓶中分别加入 36 ml,36 ml,36 ml,8 ml 的 15 mmol L^{-1} $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$,再加入 0.15 mol L^{-1} NaNO_3 将体积补足到 80 ml。最后分别加入 40 ml 样品 HB1、HB2、HB3,样品 HB2 得到体系的矿物悬浊液浓度为 1.67 g L^{-1} , Pb^{2+} 浓度分别为 4.5 mmol L^{-1} , 4.5 mmol L^{-1} , 4.5 mmol L^{-1} 和 1 mmol L^{-1} , NaNO_3 控制体系的离子强度为 0.1。将盛有反应液的三角锥形瓶置于 25℃ $\pm 1^\circ\text{C}$ 摇床中,250 r min^{-1} 速度下振荡平衡,反应过程中每隔 1 h 使用自动电位滴定仪 AT-117(滴定剂为标准 NaOH 溶液和标准 HNO_3 溶液)调节体系的 pH 为 5.00 ± 0.05 ,反应进行 24 h 后用高速冷冻离心机 (BECKMAN J2-MC) 在 14 000 r min^{-1} 的转速下离心 10 min。原子吸收光谱法 (Varian AAS 240FS) 测定上清液中 Pb^{2+} 的量,与反应体系中不加 Pb^{2+} 时反应后上清液中 Pb^{2+} 的量的差值计算出反应过程中 Pb^{2+} 的吸附量。离心后的沉淀分别命名为 HB1_{Pb}, HB2-1_{Pb}, HB3_{Pb}, HB2-2_{Pb},用去离子水清洗 3 次,将其放于密闭试管中冷冻保存,备用。

1.4 X-射线吸收精细结构光谱 (XAFS) 样品的制备及 XAFS 数据的采集

参照固体样品 PbO (斜方晶系) 为分析纯化学试剂,参照液体样品 0.1 mmol L^{-1} Pb^{2+} 溶液用分析纯试剂 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 配制,并调节其溶液的 pH 为 3。

将用于 XAFS 实验的湿的吸附样品和固体参照样品 (PbO , 斜方晶系) 均匀地涂在胶带纸上并折叠,液体参照样品装入液体样品池,根据供试样品吸附 Pb 的浓度用透射或荧光法采集数据。

XAFS 实验测量在中国科学院高能物理研究所北京正负电子对撞机国家实验室同步辐射装置 (BSRF) 的 4W1B 光束线上的 XAFS 实验站进行,存储环电子能量为 1.5 ~ 2.2 GeV,平均电流强度为 80 mA,平面双晶 Si (111) 为单色器,充氩电离室为探测器。在 25℃ 用透射或荧光模式测试吸附样品和参照样品上 Pb 原子 L_{III} 吸收边 (13 035 eV) 的 XAFS 谱,能量扫描范围为 12 835 ~ 13 535 eV。扫描的能量步长设置:吸收边前 200 eV 至吸收边前 20 eV 为每步 4 eV,吸收边前 20 eV 至吸收边后 50 eV 为每步 0.5 eV,吸收边后 50 eV 至吸收边后 200 eV 为每步 2 eV,吸收边后 200 eV 至吸收边后 400 eV 为每步 3 eV,吸收边后 400 eV 至吸收边后 500 eV 为每步 4 eV。

采用 Ifeffit 软件对数据进行处理和分析。首先,将单个样品的多次扫描谱经过能量校正后合并,然后对参照样品和吸附样品的 $\text{Pb}-L_{\text{III}}$ 边吸收曲线进行背景扣除、归一化、 μ_0 拟合、 $E \rightarrow k$ 空间转换后,得到 XAFS 函数 $\chi(k)$,经 k^1 加权后得到 $k^1\chi(k)$ 函数,为降低 Fourier 变换的边界峰,对 $k^1\chi(k)$ 加 Hanning 窗函数,最后经 Fourier 变换得 $\text{Pb}-L_{\text{III}}$ 边的径向结构函数 RSF。然后在波矢 k 范围 0.2 ~ 1 nm⁻¹,采用 Hanning 窗函数(宽度范围为 0.05 ~ 0.4 nm),对多配位层的 Fourier 滤波采用曲线拟合法得到每个配位层中配位原子的种类、数目以及配位原子与中心原子间距等参数。第一、第二和第三配位层曲线拟合所用的 $\text{Pb}-\text{O}$ 和 $\text{Pb}-\text{Mn}$ 路径函数通过 PbO 模型结构(用 Mn 代替 PbO 模型结构中位于 0.354 和 0.373 nm 的 Pb)用 Atom 和 Feff 程序运算得到。

2 结果与分析

2.1 合成样品的性质表征

图 1 是合成的水钠锰矿 HB1、HB2 和 HB3 的

X-射线衍射(XRD)图谱,由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,与粉末衍射标准联合委员会(JCPDS)中卡片号为No. 23-1 239的酸性条件下合成的水钠锰矿数值基本一致。

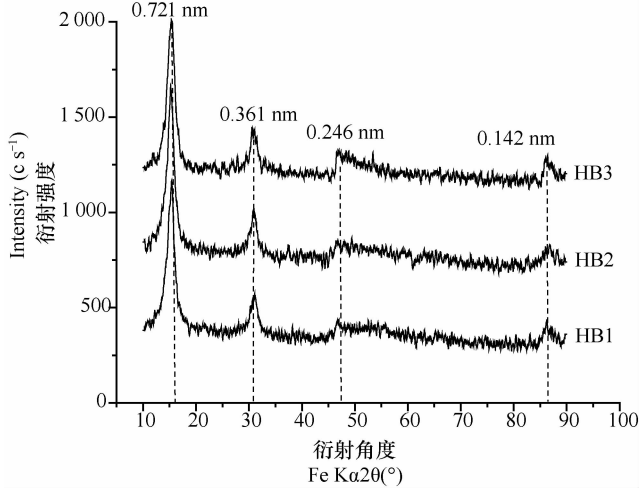


图1 不同锰氧化度水钠锰矿的X-射线衍射(XRD)图谱
Fig. 1 X-ray powder diffraction patterns of birnessites different in Mn oxidation state (AOS)

2.2 供试样品的锰氧化度及其对Pb²⁺的吸附

样品HB1, HB2, HB3的锰氧化度及其对Pb²⁺的吸附量列于表1。当加入Pb²⁺的浓度相同时,不同锰氧化度的水钠锰矿对Pb²⁺的吸附量不同,并且随着供试样品的锰氧化度由3.83增至3.92,其对Pb²⁺的吸附量由2 010 mmol kg⁻¹增大到2 438 mmol kg⁻¹。

表1 供试样品的锰氧化度及其对Pb²⁺的吸附量

Table 1 Mn oxidation state of and amount of Pb²⁺ adsorbed by the samples

样品 Sample	锰氧化度 Average oxidation state of Mn	Pb ²⁺ 加入浓度 Pb ²⁺ added (mmol L ⁻¹)	Pb ²⁺ 吸附量 Pb ²⁺ adsorbed (mmol kg ⁻¹)
HB1 _{Pb}	3.92	4.5	2 438
HB2-1 _{Pb}	3.91	4.5	2 344
HB3 _{Pb}	3.83	4.5	2 010
HB2-2 _{Pb}	3.91	1	600

2.3 X-射线吸收精细结构光谱(XAFS)

图2为系列样品中铅的L_{III}边吸收谱μ_x-E曲线。由图可见,对于固体(PbO)和液体(水合Pb²⁺)参照样品,在吸收边后150 eV的能量范围内出现3个明显的振荡峰,而吸附Pb²⁺后的样品只有2个振

荡峰,且第二个振荡峰明显宽化,此外,随着样品吸附Pb²⁺的含量由600增至2 438 mmol kg⁻¹,其振荡峰的强度呈减弱趋势。

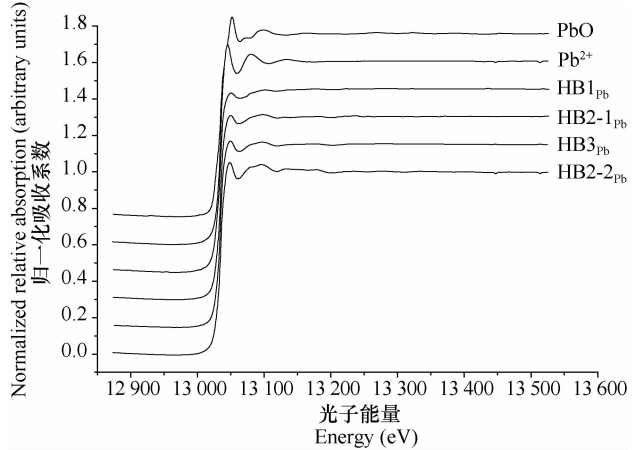


图2 样品中铅的L_{III}边X-射线吸收精细结构光谱(XAFS)
Fig. 2 L_{III}-edge X-ray absorption fine structure spectra of Pb in the samples

3 讨论

3.1 Pb L_{III}边X射线吸收近边结构光谱分析

铅L_{III}XANES光谱对Pb²⁺的第一配位壳层敏感,即使其邻近的第一配位层的氧原子分布和数量发生较小的改变,也会导致其XANES光谱产生较大的变化,可作为吸附于水钠锰矿表面的Pb²⁺络合物分子结构的推测依据。Pb²⁺/MnO₂吸附样品的XANES光谱与参照样品水合Pb²⁺和PbO(斜方晶系)明显不同(图3a)。水合Pb²⁺相对于吸附样品,其主吸收边的峰较窄,振幅较大,并且其吸收边能量较吸附样品低,此外,在其13 100~13 110 eV处出现一个明显的宽峰,而在吸附样品中没有出现,因此,吸附样品表面的Pb²⁺并不是仅仅与水分子键合,这进一步证明Pb²⁺在水钠锰矿表面的吸附并不是静电吸附,而是专性吸附。固体PbO相对于吸附样品,其主吸收边的峰较窄,振幅较大,其吸收边能量较吸附样品高,此外,在其13 035~13 042 eV处出现一个明显的肩峰,而在吸附样品中该肩峰很弱,因此,吸附样品中Pb²⁺的第一配位层环境与PbO也不相同。本文中的吸附样品通过与Bargar等^[25]的参照样品Pb₄(OH)₄⁴⁺的XANES光谱进行比较可知(图3b),这两种物种的XANES光谱中Pb²⁺L_{III}吸收边的形状和能量很相似(由于

$\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$ 所采用的 Pb^{2+} L_{III} 吸收边能量值较本实验高,为 13 055 eV,因此,两者吸收边能量位置存在偏差。对于这个由于实验方法所引起的能量偏差,本研究予以忽略。),这表明吸附样品中的 Pb^{2+} 的第一配位层的化学环境与 $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$ 中的 Pb^{2+} 相

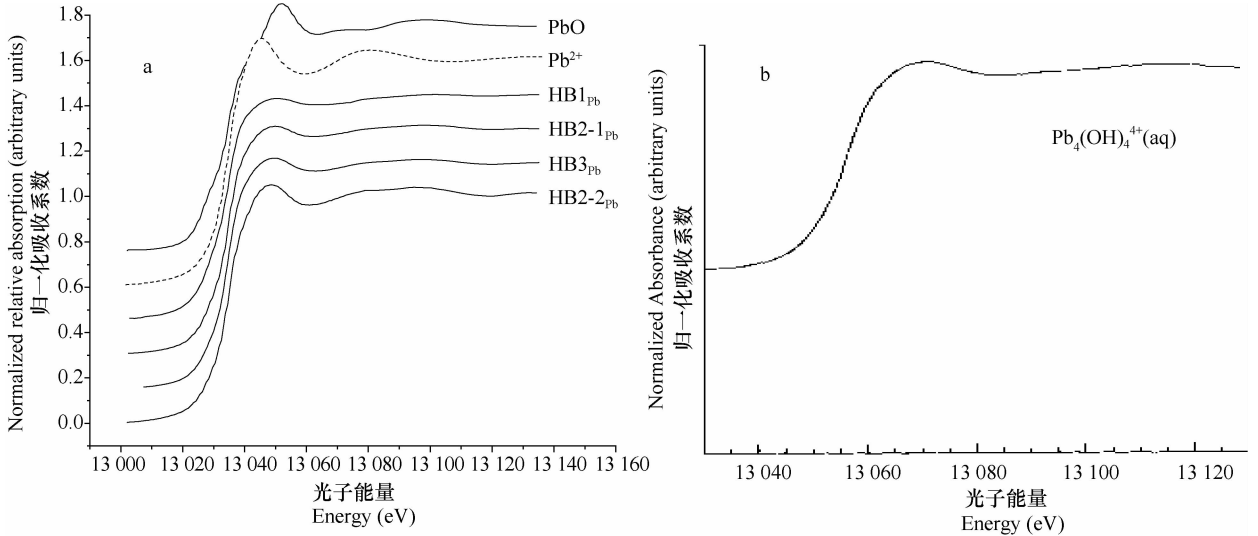


图 3 Pb 的 L_{III} 边 X-射线吸收近边结构光谱 (XANES)

(a 本研究样品; b 引自文献 [25])

Fig. 3 L_{III} -edge X-ray absorption near-edge structure spectra of Pb in the samples [in the present paper (a) and in the literature (b)]

在参照样品种 PbO (斜方晶系) 的 Pb L_{III} XANES 的一次导数谱中,位于能量约 13 027 eV 处出现的肩峰是由 Pb^{2+} 的 $2p \rightarrow 6s$ 电子跃迁所致,而位于能量约 13 035 eV 处的主吸收边的峰是由 Pb^{2+} 的 $2p \rightarrow 6d$ 电子跃迁所致 (图 4)。 Pb^{2+} 电子结构中的 $6s$ 和 $6d$ 轨道间的能级差是对应于 XANES 的一次导数谱中的 $2p \rightarrow 6s$ 和 $2p \rightarrow 6d$ 吸收峰间的能量差^[25]。当吸附样品中 Pb-O 键长或 O-Pb-O 的键角发生较小的变化时,其铅的 $6s$ - $6p$ 杂化轨道的能级分裂相应也会发生改变,导致其 $2p \rightarrow 6s$ 吸收峰宽化,甚至消失^[25]。因此,部分样品 XANES 图谱中的 $2p \rightarrow 6s$ 吸收峰很弱,并且宽化,可能是由于其样品中铅络合物结构存在畸变所致。

3.2 铅 L_{III} 扩展 X-射线吸收精细结构光谱 (EXAFS) 分析

$\mu(\chi)$ 数据经背景扣除、归一化、 μ_0 拟合 (单原子 X 射线吸收谱的理论模拟计算),以及 $E \rightarrow k$ 转换处理后得到 EXAFS 振荡曲线 $\chi(k)$ (权重 $K=1$) (图 5)。由图可见,吸附 Pb^{2+} 后的样品 HB1_{pb}、HB2-1_{pb}、HB3_{pb}、HB2-2_{pb} 的峰型及峰位较相似,但皆与参照样品种 Pb^{2+} 和 PbO 不同。 Pb^{2+} 吸附量最大的样品 HB1_{pb} (2 438 mmol kg^{-1}),其 EXAFS 振荡的振幅明

显较 Pb^{2+} 吸附量最小的样品 HB2-2_{pb} (600 mmol kg^{-1}) 低,并且随着样品 Pb^{2+} 吸附量的增加,其 EXAFS 振荡的振幅存在逐渐降低的趋势。

而 $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$ 中的 Pb^{2+} 是以三个 OH 为配位体形成三角锥构型,从而, Pb^{2+} 可能是通过水钠锰矿表面的氧原子与其形成三齿共角配位络合物,这也与 Manceau 等^[18] 报道的一致。

显较 Pb^{2+} 吸附量最小的样品 HB2-2_{pb} (600 mmol kg^{-1}) 低,并且随着样品 Pb^{2+} 吸附量的增加,其 EXAFS 振荡的振幅存在逐渐降低的趋势。

$\chi(k)$ 经加权 (权重 $K=1$) 并取 Hanning 窗函数做 Fourier 变换到 r 空间,得到径向分布函数 RDF (相移未校正, Fourier 变换区间 Δk 取 0.2 ~ 1 nm^{-1}) (图 6)。由图可见,吸附 Pb^{2+} 样品的铅 L_{III} 径向分布函数在约 0.16 和 0.32 nm 处均有两个强峰,并且其中 a 峰的峰位与参照样品种 PbO 的峰位基本相同。这表明吸附样品中 Pb^{2+} 的第一壳层 Pb-O 键长应与参照样品种 PbO 中的相近。并且, Pb^{2+} 吸附量最大的样品 HB1_{pb} (2 438 mmol kg^{-1}),其 a 和 b 峰的强度明显较 Pb^{2+} 吸附量最小的样品 HB2-2_{pb} (600 mmol kg^{-1}) 弱,且随着样品 Pb^{2+} 吸附量的增加, a 和 b 峰的强度存在逐渐降低的趋势。这意味着吸附样品中 Pb^{2+} 配位环境的结构有序度随着 Pb^{2+} 吸附量的增加而变小。为了进一步说明该问题,对 r 空间的曲线在适合的节点处取 Hanning 窗函数,然后进行曲线拟合获得在不同壳层铅的配位结构参数 (表 2)。实验与拟合结果的曲线重合得很好 (图 7)。

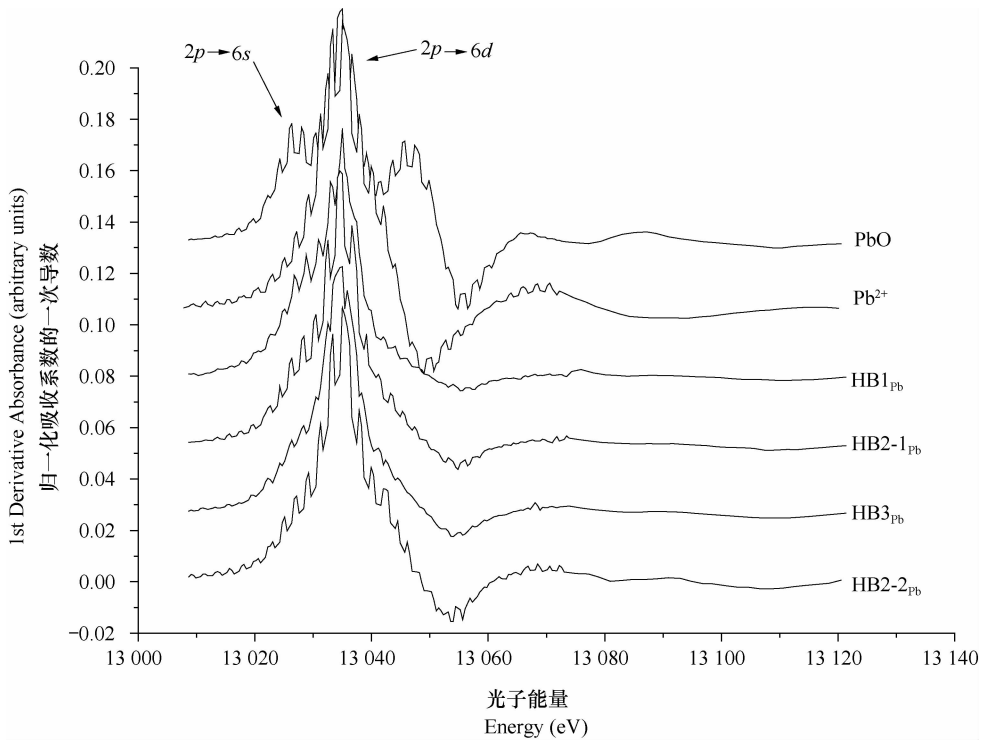


图 4 样品的 X-射线吸收近边结构光谱归一化后的一次导数谱

Fig. 4 First derivative of normalized X-ray absorption near edge structure spectra of the samples

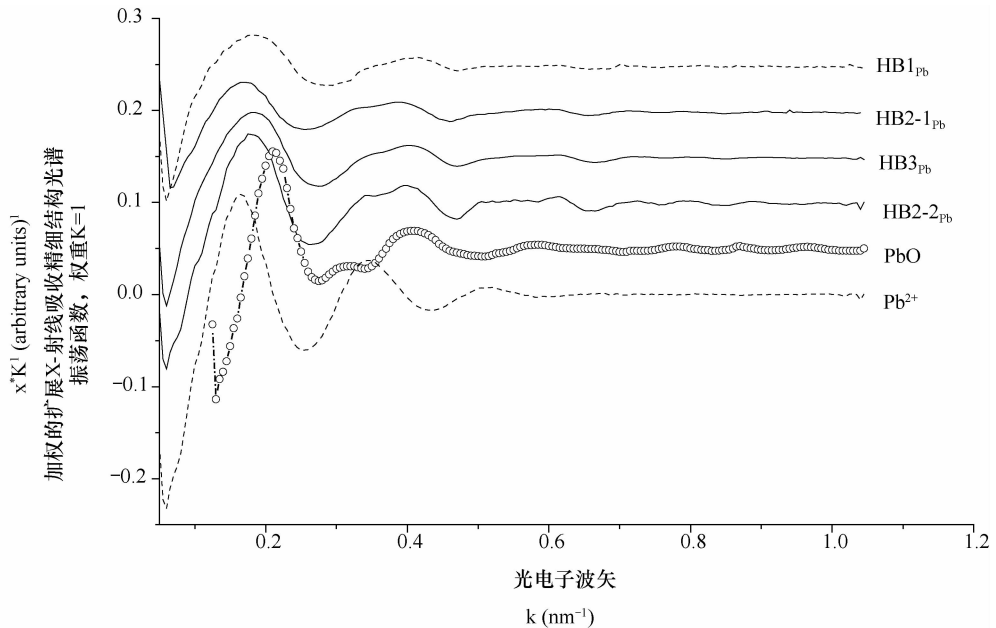


图 5 铅的 L_{III} 边的扩展 X-射线吸收精细结构光谱 (EXAFS) 振荡函数 $\chi(k)$

Fig. 5 Oscillation function $\chi(k)$ of the L_{III} -edge extend X-ray absorption fine structure spectra of Pb in the samples

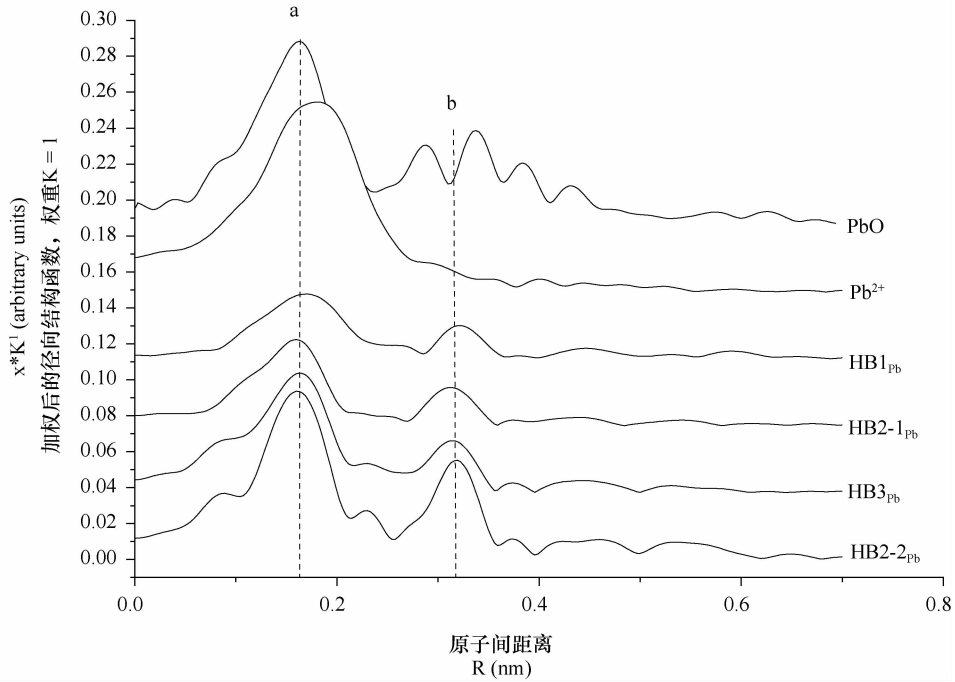


图 6 样品的径向分布函数

Fig. 6 Radial distribution function of $k\chi(k)$ for the samples

表 2 扩展 X-射线吸收精细结构光谱 (EXAFS) 拟合得到的样品的结构参数

Table 2 Structure parameters of the samples fitted with EXAFS

样品 Sample	Pb-O1			Pb-Mn2			Pb-Mn3			拟合误差 因子 Figure of merit R_f
	原子间 距离 Atomic separation R (nm)	配位数 Coordi- -nation N	德拜-沃勒 因子 Debye-Waller factor σ^2	原子间 距离 Atomic separation R (nm)	配位数 Coordi- -nation N	德拜-沃勒 因子 Debye-Waller factor σ^2	原子间 距离 Atomic separation R (nm)	配位数 Coordi- -nation N	德拜-沃勒 因子 Debye-Waller factor σ^2	
HB1 _{Pb}	0.229	1.4	0.018	0.360	0.9	0.012	0.379	2.2	0.011	0.024
HB2-1 _{Pb}	0.226	1.2	0.006	0.356	1.0	0.010	0.375	2.8	0.011	0.019
HB3 _{Pb}	0.227	2.7	0.019	0.357	1.7	0.012	0.376	3.4	0.011	0.032
HB2-2 _{Pb}	0.227	3.1	0.014	0.357	2.8	0.009	0.377	6.1	0.008	0.031
Pb-O1										
样品 Sample	原子间 距离 Atomic separation R (nm)	配位数 Coordi- -nation N	德拜-沃勒 因子 Debye-Waller factor σ^2							
PbO (ortho)	0.226	4.3	0.023							
Pb^{2+}	0.253	8.2	0.028							

注:拟合吸附样品配位壳层时所采用的振幅衰减因子由参照样品 PbO (斜方晶系)得到,为 $S_0^2 = 0.95$, σ^2 为 Debye-Waller 因子, R_f 为实验样品的谱线拟合误差因子 Notes: In fitting coordination shell of the samples, the amplitude reduction factor (S_0^2) used is obtained from a reference PbO (ortho) sample. Here $S_0^2 = 0.95$, σ^2 = Debye-Waller factor, and R_f = figure of merit of the spectral fitting of the samples

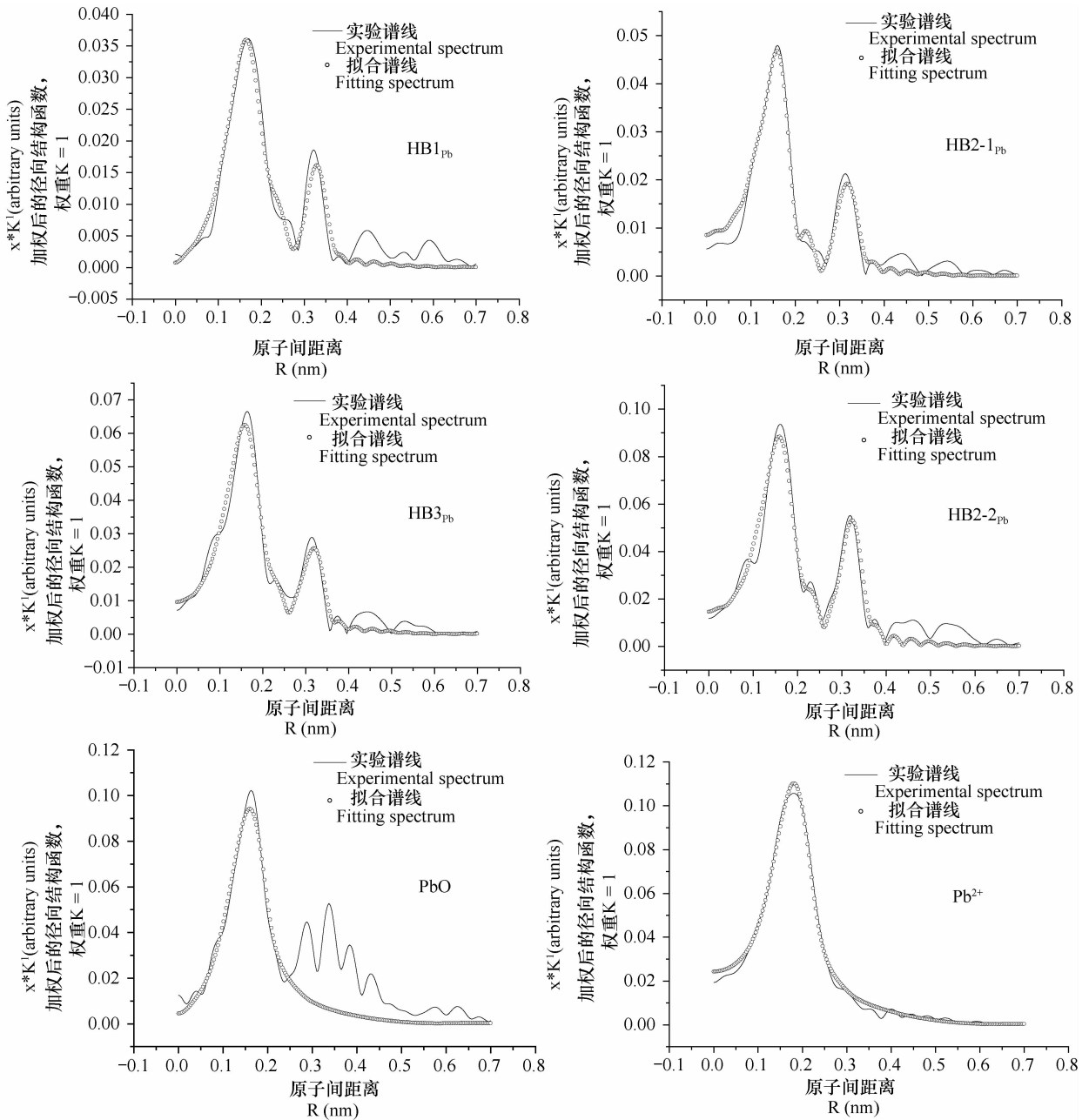


图7 实验与拟合结果的符合曲线

Fig. 7 Comparison between inverse transformation of experimental spectra (solid line) and the final fits (open circle)

据文献报道,在 $0.1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,水合 Pb^{2+} 第一配位层氧原子数为 9, Pb-O 平均距离为 0.250 nm ^[25-26];而在固体 PbO (斜方晶系) 理想结构中,铅原子的第一配位层氧原子数为 1, Pb-O 的距离为 0.222 nm ,第二配位层氧原子数为 1, Pb-O 的距离为 0.225 nm ,第三配位层氧原子数为 2, Pb-O 的距离为 0.248 nm ^[27]。在本实验中,对于水合 Pb^{2+} ,拟合得到的铅的第一配位层氧原

子数为 8.2, Pb-O 的距离为 0.253 nm ;对于固体 PbO (斜方晶系),由于实验条件的限制,导致无法分辨铅的第一、第二、第三配位层。因此,将这三个配位层认为是一个配位层,拟合得到该配位层氧原子数为 4.3, Pb-O 的距离为 0.226 nm (表 2),这与文献值^[27] 基本吻合。由表 2 可以看出,吸附样品 Pb^{2+} 邻近存在一个 Pb-O 配位壳层,与 Pb^{2+} 的距离约为 0.227 nm ;另存在两个 Pb-Mn

配位壳层,与 Pb^{2+} 的距离分别约为 0.358 和 0.377 nm。当吸附样品 Pb^{2+} 的吸附量由 600 增至 2 438 mmol kg^{-1} (表 1),其结构中 Pb^{2+} 的第一配位层 Pb-O1 的邻近原子数由 3.1 减少至 1.4;第二配位层 Pb-Mn1 的邻近原子数由 2.8 减少至 0.9;第三配位层 Pb-Mn2 的邻近原子数由 6.1 减少至 2.2。由此可见,随着 Pb^{2+} 的吸附量增加,铅的配位环境可能发生畸变,但也不能排除由于铅的自吸收现象而导致 Pb-O 配位数的减少^[25]。

样品 HB2 (锰平均氧化度为 3.91) 吸附 Pb^{2+} 后的 HB2-1_{Pb} 和 HB2-2_{Pb} 中 Pb^{2+} 的含量不同 (2344 和 600 mmol kg^{-1}) (表 1),所对应的 Pb^{2+} 的配位环境也明显不同。 Pb^{2+} 吸附量低的样品 HB2-2_{Pb} 中 Pb^{2+} 的三个配位壳层的配位原子数较多,这表明其 Pb^{2+} 的配位环境畸变程度较小,即它的配位结构的对称性较高,因此本文选择由样品 HB2-2_{Pb} 进行讨论。由于 Pb^{2+} 与八面体空位通过共用氧原子在水钠锰矿表面形成三齿共角配位^[21],因此,在吸附样品中,与 Pb^{2+} 的配位数为 3.1,原子间距为 0.227 nm 的 Pb-O1 壳层的散射振幅应主要由八面体空位上氧原子贡献,并且由于配位结构对称性较高, Pb^{2+} 应位于空位中心的上下方附近 (图 8)。于是,图中 Pb-O_a 的距离为 0.227 nm,根据六方水钠锰矿的理想结构模型^[12],氧原子 O_a, O_b, O_c 构成平面等边三角形,且边长 O_a-O_b (O_a 到 O_b 的距离) 为 0.288 nm,那么该三角形的中心 R 与氧原子 O_a 的距离为 0.166 nm ($\sqrt{(0.288/2)^2 + [0.288/2 \times (\sqrt{3}/3)]^2}$),从而得到铅与氧原子所在平面的垂直距离 Pb-R 为 0.155 nm ($\sqrt{(0.227)^2 - (0.166)^2}$)。又由于 Mn_a 与 R 的间距也为 0.288 nm,且铅与锰原子所在平面距离为 0.255 nm (MnO₆ 八面体层厚 0.2 nm^[18]),因此,铅与 Mn_a 的距离可计算得到为 0.385 nm。由于八面体空位是因阳离子的缺失而形成,结果导致其附近的阴离子会发生相互排斥,空位发生变形^[18, 22-23],氧原子 O_a, O_b, O_c 远离空位中心,从而实际上 O_a 与 R 的距离要大于理论上的 0.166 nm,因此,铅与 Mn_a 的距离也会相应的减小,在本实验结果中,其距离为 0.375 nm 应该是合理的,这也与 Villalobos 等^[22] 报道的由于空位体积的膨胀而导致其距离由理论上的 0.383 nm 减小为实际的 0.373 nm 一致。由上可知,在吸附样品中, Pb-Mn3 壳层的配位数为 6.1,原子间

距为 0.377 nm 的散射振幅应主要由邻近的 6 个 Mn 原子贡献。

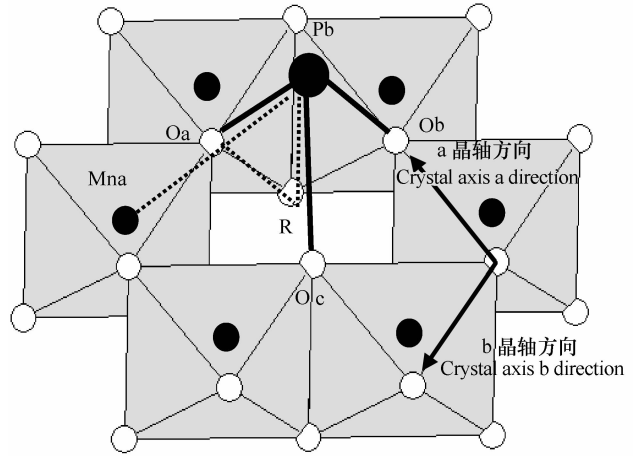


图 8 Pb^{2+} 与八面体空位作用的立体结构图

Fig. 8 Illustration of the interaction between Pb^{2+} and octahedral vacancy in birnessite

晶体结构中某离子的键价总和应该等于或接近其形式电荷,如结构中氧原子的键价总和应接近 2。当金属离子与矿物表面形成的络合物中的氧原子键价总和小于 2.16 个键价单位 (valence unit) 时,这种络合物才可能稳定存在^[25]。Villalobos 等^[22] 通过键价分析得知, Pb^{2+} 除了可与层状锰氧化物表面八面体空位形成稳定的三齿共角配合物 $(\text{Mn}_2\text{-O})_3\text{Pb}^0$ (氧原子键价总和为 1.97 ~ 2.09 键价单位),还可与其表面形成稳定的单齿共角配合物 $\text{Mn}_2\text{-O-PbOH}^{1/3+}$ (氧原子键价总和为 1.97 ~ 2.09 键价单位) 和双齿共角配合物 $(\text{Mn-OH})_2\text{PbOH}^{1/3+}$ (氧原子键价总和为 1.98-2.10 键价单位), Villalobos 等^[22] 认为与 Pb^{2+} 相距 0.353 nm 的配位壳层中的锰应位于结构 a 或 b 轴方向层边面^[12] (图 9A),也就是说其 Pb^{2+} 邻近应为 2 个锰,配位形态为 $(\text{Mn-OH})_2\text{PbOH}^{1/3+}$ 。考虑到本实验结果中与 Pb^{2+} 相距 0.357 nm 的配位壳层中锰的数量接近为 3 个,因此,本研究认为可能部分 Pb^{2+} 与结构 a 或 b 轴方向层边面形成双齿共角配合物 $(\text{Mn-OH})_2\text{PbOH}^{1/3+}$,此外,部分 Pb^{2+} 可能与位于结构 u 轴方向层边面形成单齿络合物,其配位形态为 $\text{Mn}_2\text{-O-PbOH}^{1/3+}$ (图 9B),且与邻近 3 个锰的平均距离为 0.357 nm。

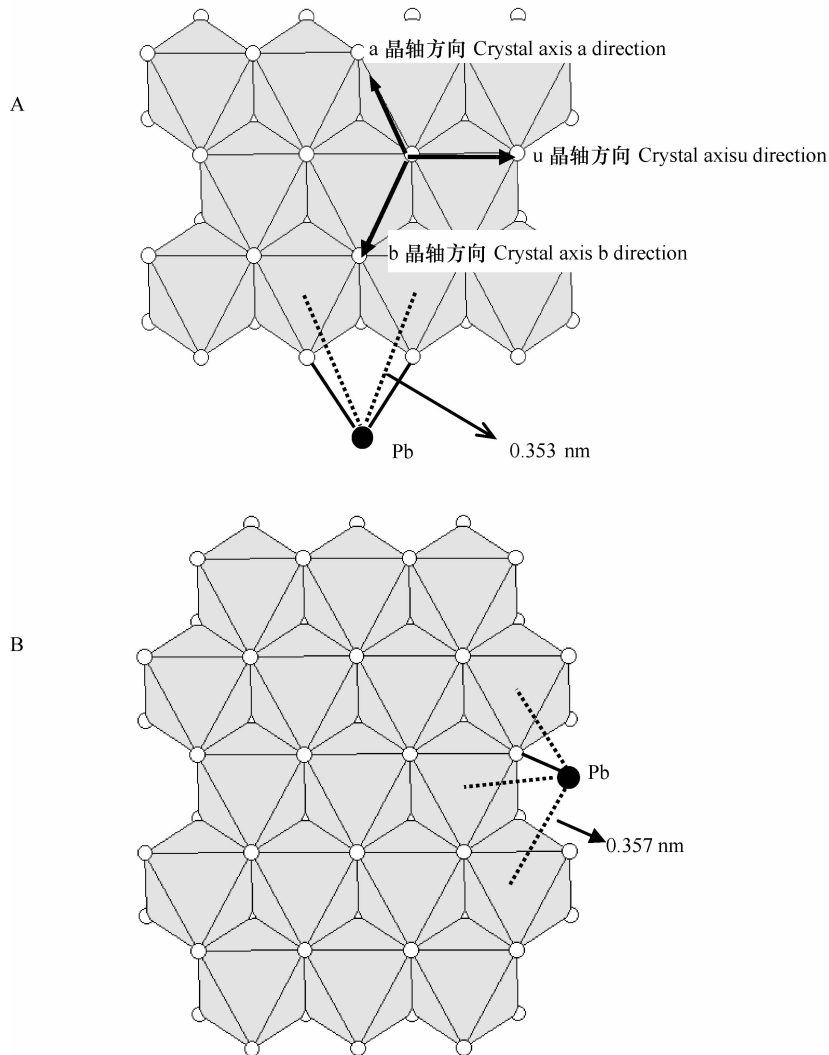


图9 Pb^{2+} 在水钠锰矿层结构边面的存在形态(A 双齿共角配合物;B 单齿共角配合物)

Fig. 9 Illustration of the complex configuration of Pb^{2+} on the edge of birnessite
(A Double-corner-sharing complex; B Single-corner-sharing complex)

由于样品 HB2-1_{Pb}中 Pb^{2+} 的吸附量明显大于 HB2-2_{Pb},大量吸附的 Pb^{2+} 由于静电斥力和空间位阻等因素的影响,导致其配位环境发生畸变(也包括铅的自吸收原因),从而可检测到的配位原子数减少(表2)。对于锰氧化度不同的样品 HB1、HB2-1 和 HB3,由于锰氧化度的高低表观上反映了结构中八面体空位数量的多少,随着锰氧化度的升高,其结构中的八面体空位含量依次增加^[23],因此,当加入的 Pb^{2+} 量相近时,其对 Pb^{2+} 的吸附量依次增加。样品 HB1 结构中空位含量最大,其结构中的空位分布较密集,导致吸附于空位上下方的 Pb^{2+} 的相互排斥作用较大,因而,其吸附 Pb^{2+} 后的样品 HB1_{Pb} 中 Pb^{2+} 邻近配位环境的畸变程度较大,导致其配位壳层中检测到的配位原子数减少。

4 结论

对吸附 Pb^{2+} 后的不同锰氧化度水钠锰矿进行扩展 X-射线吸收精细结构光谱(EXAFS)分析,结果表明, Pb^{2+} 邻近存在一个 Pb-O 配位壳层和两个 Pb-Mn 配位壳层,对于相同锰氧化度的样品,当 Pb^{2+} 吸附量低时(600 mmol kg^{-1}),Pb-O 配位壳层与 Pb^{2+} 配位数为 3.1,与 Pb^{2+} 的距离为 0.227 nm;两个 Pb-Mn 配位壳层与 Pb^{2+} 配位数分别为 2.8、6.1,与 Pb^{2+} 的距离分别为 0.357、0.377 nm;当 Pb^{2+} 的吸附量增大时($2344 \text{ mmol kg}^{-1}$),其配位环境发生畸变,测得的 Pb-O 配位壳层与 Pb^{2+} 的配位数减少为 1.2,与 Pb^{2+} 的距离为 0.226 nm;两个 Pb-Mn 配位壳

层与 Pb^{2+} 的配位数分别减少为 1.0、2.8, 与 Pb^{2+} 的间距分别为 0.356、0.375 nm。 Pb^{2+} 在不同锰氧化度水钠锰矿表面的吸附形态基本相同, 皆存在三种吸附形态, 一是与水钠锰矿层结构 u 轴方向层边面形成单齿共角配合物, 二是与结构 a 或 b 轴方向层边面形成双齿共角配合物, 三是与八面体空位形成三齿共角配合物。随着水钠锰矿的锰氧化度增大, Pb^{2+} 吸附量增加, 其在结构中的分布密集, 导致其配位环境发生畸变, 测得的 Pb-O 配位壳层和 Pb-Mn 配位壳层与 Pb^{2+} 的配位数减少。

参 考 文 献

- [1] Xu Y, Boonfueng T, Axe L, et al. Surface complexation of Pb (II) on amorphous iron oxide and manganese oxide: Spectroscopic and time studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 299 (1): 28—40
- [2] 刘凡, 谭文峰, 李学垣, 等. 几种土壤铁锰结核中锰氧化物的重金属离子吸附与锰矿物类型. *土壤学报*, 2002, 39 (5): 699—706. Liu F, Tan W F, Li X Y, et al. Adsorption of heavy metal ions on Fe-Mn nodules in several soils and types of Mn oxide minerals (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2002, 39 (5): 699—706
- [3] 孔维屏, 武玫玲. 土壤铁锰氧化物对铜离子富集作用的初步研究. *土壤*, 1992, 24 (1): 41—42. Kong W P, Wu M L. The accumulation of Cu^{2+} in the ferro-manganese oxides in the soil (In Chinese). *Soils*, 1992, 24 (1): 41—42
- [4] McKenzie R M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Australian Journal of Soil Research*, 1980, 18 (1): 61—73
- [5] O'Reilly S E, Hochella M F. Lead sorption efficiencies of natural and synthetic Mn and Fe-oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67 (23): 4 471—4 487
- [6] Post J E. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *PNAS*, 1999, 96 (7): 3 447—3 454
- [7] Golden D C, Chen C C, Dixon J B. Transformation of birnessite to buserite, todorokite, and manganite under mild hydrothermal treatment. *Clays and Clay Minerals*, 1987, 35 (4): 271—280
- [8] Tu S, Racz G J, Goh T B. Transformations of synthetic birnessite as affected by pH and manganese concentration. *Clays and Clay Minerals* 1994, 42 (3): 321—330
- [9] Feng X H, Zun Y Q, Tan W F, et al. Preparative parameter effects on synthesis of birnessite by O_2 oxidation. *Pedosphere*, 2004, 14 (1): 63—70
- [10] McKenzie R M. The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese. *Miner Mag*, 1971, 38 493—503
- [11] Villalobos M, Toner B, Bargar J, et al. Characterization of the manganese oxide produced by *pseudomonas putida* strain MnB1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67 (14): 2 649—2 662
- [12] Villalobos M, Lanson B, Manceau A, et al. Structural model for the biogenic Mn oxide produced by *Pseudomonas putida*. *American Mineralogist*, 2006, 91 (4): 489—502
- [13] 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. *American Mineralogist*, 2005, 90 (8/9): 1 342—1 357
- [14] Appelo C A J, Postma D. A consistent model for surface complexation on birnessite ($-MnO_2$) and its application to a column experiment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63 (19/20): 3 039—3 048
- [15] Burns R G. The uptake of cobalt into ferromanganese nodules, soils, and synthetic manganese (IV) oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, 40 (1): 95—102
- [16] Lanson B, Drits V A, Feng Q, et al. Structure of synthetic Na-birnessite: Evidence for a triclinic one-layer unit cell. *American Mineralogist*, 2002, 87 (11/12): 1 662—1 671
- [17] Manceau A, Charlet L, Boisset M C, et al. Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic. *Applied Clay Science*, 1992, 7 (1/3): 201—223
- [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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66 (15): 2 639—2 663
- [19] Peacock C L, Sherman D M. Sorption of Ni by birnessite: Equilibrium controls on Ni in seawater. *Chemical Geology*, 2007, 238 (1/2): 94—106
- [20] Toner B, Manceau A, Webb S M, et al. Zinc sorption to biogenic hexagonal-birnessite particles within a hydrated bacterial biofilm. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70 (1): 27—43
- [21] Lanson B, Drits V A, Gaillot A C, et al. Structure of heavy-metal sorbed birnessite: Part 1. Results from X-ray diffraction. *American Mineralogist*, 2002, 87 (11/12): 1 631—1 645
- [22] Villalobos M, Bargar J, Sposito G. Mechanisms of Pb(II) sorption on a biogenic manganese oxide. *Environ Sci Technol*, 2005, 39 (2): 569—576
- [23] Zhao W, Cui H J, Feng X H, et al. Relationship between Pb^{2+} adsorption and average Mn oxidation state in synthetic birnessites. *Clays and Clay Minerals*, 2009, 57 (3): 338—345
- [24] Kijima N, Yasuda H, Sato T, et al. Preparation and characterization of open tunnel oxide $[\alpha]$ - MnO_2 precipitated by ozone oxidation. *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, 159 (1): 94—102
- [25] Bargar J R, Brown G E, Parks G A. Surface complexation of Pb (II) at oxide-water interfaces: I. XAFS and bond-valence determination of mononuclear and polynuclear Pb(II) sorption products on aluminum oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61 (13): 2 617—2 637
- [26] Hofer T S, Rode B M. The solvation structure of Pb(II) in dilute aqueous solution: An ab initio quantum mechanical/molecular

mechanical molecular dynamics approach. The Journal of Chemical Physics, 2004, 121 (13): 6 406—6 411

[27] Hill R J. Refinement of the structure of orthorhombic PbO (mas-

sicot) by Rietveld analysis of neutron powder diffraction data. Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 1985, 41 (9): 1 281—1 284

STUDY WITH EXAFS OF SURFACE COMPLEXATION OF Pb^{2+} ADSORBED ON BIRNESSITES DIFFERENT IN Mn OXIDATION

Zhao Wei^{1,2} Tan Wenfeng^{1,2} Feng Xionghan¹ Liu Fan^{1†} Xie Yaning³ Xie Zhi⁴

(1 Key Laboratory of Subtropical Agriculture Resource & Environment, Ministry of Agriculture of China, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, 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 Beijing Synchrotron Radiation Facility, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

(4 National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

Abstract Adsorption patterns of Pb^{2+} on the surface of birnessites different in Mn oxidation were studied with an X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy and mechanism of the adsorption explored by comparing the patterns. Results show that birnessites high in Mn oxidation were high in Pb^{2+} adsorption capacity. Nearby a Pb^{2+} ion adsorbed on the surface of birnessite existed one Pb-O and two Pb-Mn shells. In birnessites the same in Mn oxidation, when Pb^{2+} adsorption was low (600 mmol kg^{-1}), the coordination number of oxygen atom and Pb^{2+} in the Pb-O shell was 3.1 and they were 0.227 nm apart, and the coordination number of Mn atom and Pb^{2+} in the two Pb-Mn shells was 2.8 and 6.1 and they were 0.357 and 0.377 nm apart, separately. When Pb^{2+} adsorption rose up to $2\ 344 \text{ mmol kg}^{-1}$, the coordination environment distorted. According to the fitting, in the Pb-O shell, the coordination number of oxygen atom and Pb^{2+} decreased to 1.2, and the distance between the two was 0.226 nm, and in the two Pb-Mn shells, the coordination number of Mn and Pb^{2+} decreased to 1.0 and 2.8, separately, and the distances between the two was 0.356 and 0.375 nm, separately. In birnessites different in Mn oxidation, Pb^{2+} adsorption patterns were basically the same. The three adsorption patterns commonly found were single-corner-sharing complex formed on side surfaces of layers along u axis, double-corner-sharing complex formed on side surfaces of layers along a or b axis, and triple-corner-sharing complex formed with the octahedral vacant sites. The amount of Pb^{2+} adsorbed increased with increasing AOS in birnessite, which led to decrease in Pb^{2+} coordination number between Pb and O in Pb-O shell and Pb-Mn shells due to the distortion of the Pb^{2+} coordination environment.

Key words Birnessite; Pb^{2+} ; X-ray absorption fine structure; Adsorption; Surface complexation