

# 不同氧化度六方水钠锰矿的结构研究\*

殷 辉<sup>1</sup> 冯雄汉<sup>1</sup> 赵 巍<sup>2</sup> 胡天斗<sup>3</sup> 谭文峰<sup>1</sup> 刘 凡<sup>1†</sup>

(1 华中农业大学资源与环境学院, 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北京同步辐射实验室, 北京 100039)

**摘 要** 通过反复试验法(trial-and-error)粉末 X 射线衍射(XRD)结构模拟和 X 射线吸收光谱(XAS)研究了不同锰平均氧化度(manganese average oxidation state, Mn AOS)六方水钠锰矿的结构变化特点。合成的系列六方水钠锰矿中(样品 HB1 到 HB6), Mn AOS 由 3.92 减小为 3.67, 晶胞参数  $b$  由 2.838 Å 增加至 2.848 Å。在  $a$ - $b$  平面上的紧密堆叠尺寸(CSD)由 12.0 nm 减小至 7.0 nm, 沿  $c$  轴堆叠的锰氧八面体层数约为 10.6~13.4 层。随着 Mn AOS 逐渐降低, 样品中八面体空位含量由 18% 减小至 8%。Mn AOS 与空位含量呈极显著正相关, 它们与晶胞参数  $b$  呈负相关。X 射线吸收近边结构光谱(XANES)线性拟合表明, 样品中 Mn 主要以 +4 价存在, 随着空位含量的减少, 低价锰( $Mn^{2+/3+}$ )含量逐渐增多。扩展 X 射线吸收精细结构光谱(EXAFS)全多重散射模型拟合分析表明, 不同氧化度六方水钠锰矿样品的晶体结构和 Mn 局域配位环境基本相同。由于空位含量和颗粒尺寸减小, 从 HB1 到 HB6 的表观锰位点占有率( $f_{occ}$ )由 0.74 减小至 0.66。随着 Mn AOS 逐渐降低, Mn-Mn(O)配位壳平均键长增加。

**关键词** 水钠锰矿; 八面体空位; 锰平均氧化度; 粉末 X 射线衍射; X 射线吸收光谱

**中图分类号** X52 **文献标识码** A

水钠锰矿是土壤、沉积物及大洋锰结核中普遍存在的一种氧化锰矿物。一些氧化锰矿物以水钠锰矿为母体直接或间接转变而成<sup>[1]</sup>。生物成因锰氧化物被认为环境中锰氧化物的主要来源, 海洋、淡水细菌、真菌、植物能将 Mn(II)氧化成弱晶态锰氧化物, 这些生物成因锰氧化物多是具有六方层对称结构的水钠锰矿, 即六方水钠锰矿<sup>[2-4]</sup>。

六方水钠锰矿层状结构由  $[MnO_6]$  共边连接成层, 并沿  $c$  轴方向堆叠, 其相邻两层间含一层水分子及水合层间阳离子如  $Mn^{2+/3+}$ 、 $H^+$  和  $K^+$  等。层结构中部分  $[MnO_6]$  八面体中心锰原子缺失, 形成八面体空位, 或者部分 Mn(III)替代 Mn(IV)形成八面体, 使得水钠锰矿结构含大量层负电荷, 这些层负电荷由层间阳离子来平衡<sup>[5-6]</sup>。六方水钠锰矿因其颗粒细小、比表面积大、电荷零点低、锰呈混合价态存在, 在重金属离子吸附与氧化还原、有机污染物的氧化和催化降解等环境地球化学方面具有重要的作用<sup>[5]</sup>。

六方水钠锰矿的高反应活性与其结构特性, 如锰氧八面体空位等紧密相关。结构中锰氧八面体空位在矿物表面吸附和电子转移过程中具有重要作用<sup>[7]</sup>。重金属离子吸附主要发生在水钠锰矿八面体空位处<sup>[8-9]</sup>。水钠锰矿的锰氧化度与其对重金属离子的吸附量成正相关, 而锰氧八面体空位多少可能与锰氧化度有关<sup>[8]</sup>。空位含量亦影响水钠锰矿的光化学还原溶解<sup>[10-11]</sup>。

六方水钠锰矿的锰氧八面体层堆叠无序度高, 缺陷密度大, 常规 Rietveld 方法难以应用于这种高缺陷层状结构研究<sup>[12]</sup>。Chukhrov 等<sup>[13]</sup>首次使用反复试验法(trial-and-error)粉末 XRD 结构模拟技术研究了天然六方水钠锰矿结构, 指出其锰氧八面体层含有空位, 部分层间阳离子位于空位的上下方。用粉末 XRD 结构模拟技术和粉末及极化扩展 X 射线吸收精细结构光谱技术(PEXAFS)对吸附钴(Co)的六方水钠锰矿的结构研究表明, 大部分 Co 进入水钠锰矿层内, 部分 Co

\* 国家自然科学基金项目(40830527, 41271253)、全国优秀博士论文专项基金(200767)、教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-09-0399)资助

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

作者简介: 殷 辉(1985—), 男, 汉族, 博士研究生, 主要从事土壤矿物与表面化学研究。E-mail: yinhui666@126.com

收稿日期: 2012-03-08; 收到修改稿日期: 2012-08-20

存在于层间。随着进入水钠锰矿结构中 Co 含量的增加,晶胞参数  $a$  和  $c$  逐渐增加,空位含量逐渐减小<sup>[14]</sup>。在酸性条件下由三斜水钠锰矿转化所得六方水钠锰矿(HBi)的锰氧八面体层主要由 Mn(IV)组成,且含有 Mn(III)和八面体空位,空位含量达 16.7%,一定量的低价锰离子存在于空位的上下方<sup>[6-7,14]</sup>。Villalobos 等<sup>[15]</sup>通过对粉末 X 射线衍射峰形的模拟,确定了水钠锰矿样品的晶胞参数、晶体尺寸、八面体空位含量、层间离子( $Mn^{2+/3+}$ 、 $K^+$ 、 $H^+$ 和  $H_2O$ )的空间分布及含量。环境中细菌氧化  $Mn^{2+}$  所得的六方水钠锰矿,结构中含大量阳离子空位<sup>[16]</sup>。来自真菌氧化  $Mn^{2+}$  的六方水钠锰矿,其锰氧八面体层紧密散射尺寸为约 10 nm,而在  $c$  轴方向上仅 2-3 层堆叠,空位含量为 22%~30%<sup>[3]</sup>。

化学合成六方水钠锰矿常采用浓盐酸还原高锰酸钾制备。改变反应还原剂浓盐酸的量,可得到不同氧化度的六方水钠锰矿<sup>[8]</sup>。随着锰平均氧化度(manganese average oxidation state, Mn AOS)由 3.92 减小为 3.67,六方水钠锰矿的总锰含量和比表面积逐渐增加,对  $Pb^{2+}$  吸附量逐渐减小<sup>[8]</sup>。水钠锰矿 X 射线衍射谱中(110)晶面(根据 JCPDS 86-0666 指标化,0.14 nm 衍射峰)晶面间距的变化能够反映其层结构锰氧八面体空位含量的变化。随着锰平均氧化度的降低,样品(110)晶面间距逐渐增大,这或许意味着空位含量逐渐减小,并被认为是水钠锰矿对  $Pb^{2+}$  吸附量减少的主要原因<sup>[8]</sup>。不同氧化度六方水钠锰矿对  $Pb^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  等重金属离子的等温吸附研究表明,随 Mn AOS 降低,样品比表面积显著增加,但对重金属离子吸附量减小,且吸附在不同氧化度样品层边面位点  $Pb^{2+}$  吸附量基本保持不变,也间接地说明了锰氧化度与空位含量具有正相关<sup>[17]</sup>。然而六方水钠锰矿的不同锰氧化度与空位含量的实际数量关系,以及它们对 Mn-Mn(O)配位壳层平均键长等结构变化的影响并不清楚。

本文以 Zhao 等<sup>[8]</sup>不同氧化度六方水钠锰矿系列样品为对象,结合 trial-and-error 粉末 XRD 结构模拟,X 射线吸收近边结构光谱(XANES)和扩展 X 射线吸收精细结构光谱(EXAFS)等技术对其结构进行研究,以获得不同氧化度六方水钠锰矿定量结构信息,明确六方水钠锰矿空位含量、颗粒大小以及 Mn-O、Mn-Mn 键长等的变化特点。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品制备

水钠锰矿采用浓盐酸还原高锰酸钾制备<sup>[18]</sup>。用 300~400 ml 去离子水溶解 0.2 mol  $KMnO_4$  于三角瓶中,将其在恒温油浴加热下煮沸(110℃即可),开启强力搅拌后,按 0.7 ml  $min^{-1}$  的速率分别加入 45、53.3、45 和 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。依次得到系列样品 HB1、HB2、HB4、HB5、HB6<sup>[8]</sup>。

标准物质的制备:MnO 购买于 aladdin 试剂有限公司;水锰矿根据 McKenzie 方法制备<sup>[18]</sup>;水轻锰矿通过计量比的  $KMnO_4$  和  $MnCl_2$  通过氧化还原方法制备<sup>[19]</sup>。标准物质经 X 射线衍射鉴定为单相物质。

### 1.2 化学分析

**1.2.1 元素组成** 准确称量 0.100 0 g 样品于锥形瓶中,加入 25 ml 盐酸羟胺(0.25 mol  $L^{-1}$ ),使样品溶解,样品溶解后转移至 250 ml 容量瓶中,定容,摇匀。用原子吸收光谱仪(Varian AAS240FS)测定  $Mn^{2+}$  含量,火焰光度计(Sherwood Model 410)测定  $K^+$  含量。

**1.2.2 锰平均氧化度** 锰平均氧化度(Mn AOS)测定采用草酸还原-高锰酸钾返滴定法<sup>[8]</sup>。将 0.200 0 g 样品溶解于 5 ml  $H_2C_2O_4$ (0.500 0 mol  $L^{-1}$ )和 10 ml  $H_2SO_4$ (1 mol  $L^{-1}$ )中,在 75℃ 恒温水浴条件下用标准  $KMnO_4$  溶液滴定剩余  $C_2O_4^{2-}$ 。标准  $KMnO_4$  溶液浓度用基准草酸钠标定。实验重复 3 次。

**1.2.3 比表面积** 样品比表面积(specific surface area, SSA)测定使用全自动比表面和孔径分布分析仪(Quantachrome Autosorb-1)。称取矿物粉末 0.1~0.2 g,样品在 80℃ 下进行脱气处理约 8 h 除去水和其他的吸附质后,采用  $N_2$  吸附测定。

### 1.3 粉末 X 射线衍射

将矿物粉末压片,在 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪上采集高分辨衍射图谱(powder XRD)。测试条件为: Bragg-Brentano 衍射几何, LynxEye 阵列探测器, Ni 滤波片, Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 0.154 18$  nm), 管压 40 kV, 管流 40 mA, 步进扫描, 步长为  $0.04^\circ$ , 每步积分时间为 10 s。

由于六方水钠锰矿只具有二维周期结构,在其粉末 XRD 衍射图谱中没有(hkl)衍射峰,无法获得其三维晶胞参数和空间群。因此,只能使用理论模

型对散射 X 射线强度进行模拟,以获得其结构模型。不同氧化度六方水钠锰矿样品粉末 XRD 模拟通过 trial-and-error 过程进行。使用的软件由 Orléans 大学的 Alain Plançon 教授和 J. Fourier 大学的 Bruno Lanson 教授提供。对水钠锰矿衍射谱高角度区域( $35 \sim 80^\circ 2\theta$ ) ( $11, 20$ )、 $(31, 02)$  和  $(22, 40)$  衍射带(基于底心二维晶胞进行指标化)进行模拟来确定水钠锰矿锰氧八面体层结构和层间结构。扣除线性背景。低角度衍射区域( $5 \sim 35^\circ 2\theta$ ) 为  $(00l)$  衍射峰,根据谢乐公式计算水钠锰矿沿  $c$  轴方向上的颗粒大小<sup>[20]</sup>。

#### 1.4 X 射线吸收光谱

样品和标准物质的 Mn K 边 X 射线吸收谱于室温条件下在北京同步辐射装置(BSRF)1W1B 光束线上采集。储存环电子束能量为 2.5 GeV,最大束流强度为 250 mA。光束线采用 Si(111) 双晶单色器,能量分辨率为  $(1 \sim 3) \times 10^{-4}$  eV,光通量大于  $4 \times 10^{11}$  光子/秒,光斑尺寸为  $0.9 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$ 。采用电离室(Ion Chamber)在透射模式下采集 Mn K 边近边谱(XANES)和扩展谱(EXAFS)。用金属 Mn 箔进行能量校正(6 539 eV)。为减小高次谐波,束流强度调整为最大强度的 70%。多次扫描( $\geq 3$ )以提高统计性。

谱图使用 SIXPack 软件进行背景去除和归一化处理<sup>[21]</sup>。背景去除参数为: $E_0 = 6 555 \text{ eV}$ ,  $Rbkg = 0.9 \text{ \AA}$  and  $k\text{-weight} = 3$ 。通过对  $k^3$  权重的 EXAFS 谱

进行拟合得到 Mn 原子局域配位环境的结构参数( $R, \sigma^2, f_{\text{occ}}$ )<sup>[22]</sup>。单散射和多重散射的相移和振幅函数使用 FEFF7 计算<sup>[23]</sup>。扩展谱在  $R$  空间进行全多重散射模型拟合<sup>[24]</sup>,  $k$  范围为  $2 \sim 12 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $R$  范围为  $1 \sim 6 \text{ \AA}$ 。振幅还原因子  $S_0^2$  通过拟合 MnO 标准物质在  $1 \sim 3 \text{ \AA}$  范围内 Mn-O、Mn-Mn 配位壳确定为 0.973。拟合结果通过以下几个方式判断:(1) 统计参数  $R$  因子和卡平方(Chi square);(2) 结构参数拟合的不确定性;(3) 拟合谱和实验 EXAFS 谱在  $k$  空间和  $R$  空间的吻合程度。

## 2 结果与分析

### 2.1 样品基本性质

样品 HB1、HB2、HB4、HB5 和 HB6 的基本理化性质列于表 1。锰平均氧化度逐渐降低,分别为 3.92、3.91、3.84、3.83 和 3.67。这表明水钠锰矿结构中 Mn 主要为 +4 价态,并存在少量的  $\text{Mn}^{2+}/^{3+}$ ; 且随氧化度降低而增加。样品 Mn 含量由 49.6% 增加至 53.6%, K/Mn 摩尔比由 0.23 减小至 0.12。这一方面是由于低氧化度样品空位含量少<sup>[8]</sup>, 即层负电荷减少,所需平衡层电荷的阳离子减少;另一方面是低氧化度样品层间存在较多的低价锰,这些  $\text{Mn}^{2+}/^{3+}$  较  $\text{K}^+$  更能有效地平衡层负电荷。通过  $\text{N}_2$  物理吸附法,根据 BET 模型,测定的样品比表面积逐渐增加。HB6 的比表面积约为 HB1 的 2.7 倍。

表 1 不同氧化度六方水钠锰矿样品化学分析数据<sup>1)</sup>

Table 1 Physicochemical properties of the hexagonal birnessites investigated

样品 Sample	Mn 含量 Mn content (%)	K/Mn 摩尔比 K/Mn molar ratio	锰平均氧化度 Mn AOS	比表面积 SSA ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	$\text{Pb}^{2+}$ 最大吸附量 $\text{Pb}^{2+}$ adsorption capacity ( $\text{mmol kg}^{-1}$ )
HB1	49.6	0.23	3.92	26.5	2 457
HB2	50.5	0.20	3.91	27.0	2 391
HB4	51.6	0.14	3.84	30.6	2 082
HB5	2.8	0.11	3.83	53.5	1 919
HB6	53.6	0.12	3.67	72.0	1 320

1) 除比表面积数据外,其他数据来自于 Zhao 等<sup>[8]</sup> Except SSA, all the data are cited from Zhao et al.

## 2.2 粉晶 XRD

**2.2.1 定性分析** 样品的粉晶 XRD 图谱与文献报道的六方水钠锰矿一致,其特征峰为 0.72 nm、0.36 nm、0.24 nm、0.14 nm 和 0.12 nm。0.72 nm 和 0.36 nm 峰对称,为 00 $l$  面族衍射峰,分别对应 (001)、(002) 面网;高角度 ( $30 \sim 80^\circ 2\theta$ ) 衍射峰为

$hk$  衍射带<sup>[5, 15]</sup>。0.36 nm 衍射峰强度要高于 0.24 nm 衍射峰,这意味着水钠锰矿晶体颗粒沿  $c$  轴方向堆叠的共边连接锰氧八面体层数目要较 Vilalobos 等<sup>[8]</sup> 报道的酸性水钠锰矿多,结晶程度要好。0.24 nm、0.14 nm 和 0.12 nm 与底心二维晶胞的 (11, 20)、(31, 02)、(22, 40) 等面网的衍射峰一

致<sup>[4-5, 15]</sup>。(11,20)衍射峰值与(31,02)衍射峰值之比约为 $\sqrt{3}$ ,这说明所得水钠锰矿具有六方对称,(31,02)衍射峰的对称性亦证实了这一点<sup>[3,5]</sup>。不同氧化度样品的衍射峰形没有明显变化。

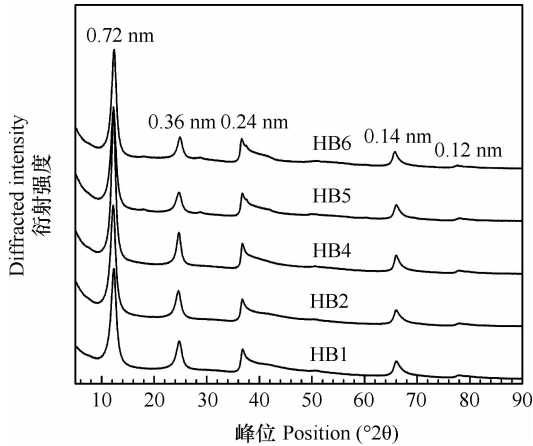


图1 不同氧化度样品粉末 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of hexagonal birnessites different in Mn AOS

**2.2.2 定量分析** 应用 trial-and-error 方法,通过对该系列样品层结构和层间结构参数的调整,层内和层间离子的位置和配位保持一致,仅对各离子占有率进行改变,获得了对实验谱的最优拟合。拟合参数<sup>[3,15]</sup>和结果列于图2、表2和表3。

随着氧化度降低,样品的晶胞参数  $a$  和  $b$  逐渐增大,晶胞参数  $b$  由 2.838 Å 增加至 2.848 Å,这与 Zhao 等<sup>[8]</sup>该系列样品(110)晶面间距变化规律是一致的。在  $a$ - $b$  平面上紧密散射尺寸(CSD)逐渐减小,由 12.0 nm 减小为 7.0 nm。在  $c$  轴方向堆叠的锰氧八面体层数变化不大,约为 10.6 ~ 13.4 层,是 Vilalobos 等<sup>[15]</sup>报道的酸性水钠锰矿的 2 倍。

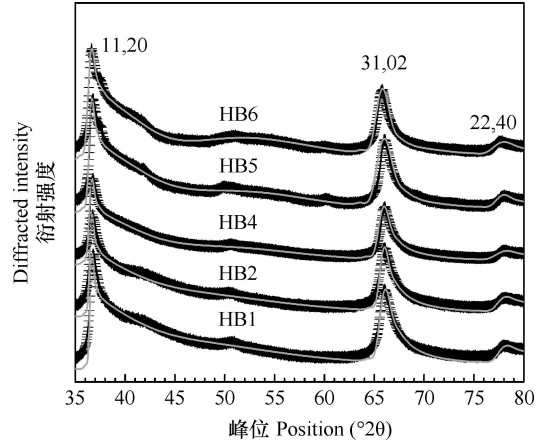


图2 (11,20),(31,02),(22,40)衍射带实验谱(黑色+)和拟合谱(灰色实线)

Fig. 2 Experimental (black plus) and calculated (gray lines) intensities of diffraction bands (11,20), (31,02), and (22,40) of hexagonal birnessites different in Mn AOS

表2 不同氧化度样品的晶体数据

Table 2 Crystal data of samples different in Mn AOS

样品 Sample	$a$ (Å) <sup>1)</sup>	$b$ (Å) <sup>1)</sup>	$d_{001}$ (Å)	平均晶粒大小 <sup>2)</sup>		$R_{wp}$ <sup>3)</sup>
				Average crystalline size		
				$D(a-b)$ (nm)	$N(c)$	
HB1	4.916	2.838	7.182	12.0	10.7	0.08
HB2	4.919	2.840	7.252	11.0	10.9	0.09
HB4	4.922	2.842	7.211	9.0	13.4	0.09
HB5	4.924	2.843	7.227	8.7	10.6	0.08
HB6	4.933	2.848	7.148	7.0	11.8	0.07

1) 通过(31,02)衍射带的位置确定 Values determined from the position of the (31,02) band; 2)  $a$ - $b$  面 CSD 大小  $D$  通过拟合(11,02)衍射带确定。 $c$  轴方向大小根据(001)衍射峰使用谢乐公式计算厚度  $l = 0.89\lambda / (\text{FWHM} \times \cos\theta)$  (Patterson, 1939), 沿  $c$  轴方向堆叠层数  $N = l/d_{001} + 1$ 。The CSD size is expressed as the mean diameter of the disk-shaped domains in the  $a$ - $b$  plane and as the mean number of layers stacked along the  $c$  axis. The former was obtained by fitting of (11,20) diffraction band while the later was calculated using the Scherrer formula with the  $\sim 0.72$  nm peak according to  $l = 0.89\lambda / (\text{FWHM} \times \cos\theta)$  (Patterson, 1939) and  $N = l/d_{001} + 1$ ; 3) 通过高角度衍射带(35 ~ 80 °2 $\theta$ )拟合得到 obtained by fitting of high-angle diffraction band (35 ~ 80 °2 $\theta$ )

HB1、HB2、HB4、HB5 和 HB6 样品层内 Mn 位点占有率( $f_{occ}$ )分别为 0.82、0.84、0.86、0.87 和 0.92,即锰氧八面体层内空位含量分别为 0.18、

0.16、0.14、0.13 和 0.08,位于空位上下方的低价锰( $\text{Mn}^{2+/3+}$ )含量分别为 0.004、0.006、0.05、0.14 和 0.15。有报道表明,在不同 pH(2、3、4、5)条件下由

三斜水钠锰矿转化所得六方水钠锰矿均含有 16.7% 空位,空位上下方存在等量的低价锰来平衡这些负电荷<sup>[6]</sup>。但是本实验合成的不同氧化度六方水钠锰矿系列样品中,高氧化度样品 HB1、HB2 层内八面体空位上下方几乎不含低价锰离子,而低氧化度样品 HB5、HB6 则含有较多的  $Mn^{2+/3+}$ 。高

氧化度水钠锰矿结构层负电荷主要是由  $H^+$  和  $K^+$  来平衡。这与其  $Pb^{2+}$  吸附过程中释放较多的  $H^+$ 、 $K^+$ ,而未检测到  $Mn^{2+}$  释放的结果相一致<sup>[8]</sup>。不同样品中 K 占有率分别为 0.19、0.17、0.13、0.11 和 0.11。而层间与  $Mn^{2+/3+}$ 、 $K^+$  结合的水分子及自由水分子总占有率为 0.58、0.53、0.61、0.75 和 1.02。

表 3 不同氧化度样品的结构参数

Table 3 Structural parameters of samples different in Mn AOS

原子 Atom	配位 Coordinates <sup>1)</sup>			位点占有率 Site occupancy <sup>2)</sup>				
	x	y	ζ	HB1	HB2	HB4	HB5	HB6
Mn ( $Mn_1$ )	0	0	0	0.82	0.84	0.86	0.87	0.92
$O_{Mn1}$ ( $O_1$ )	0.333	0	1.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
<sup>TC</sup> Mn ( $Mn_2$ )	0	0	2.15	0.00	0.006	0.05	0.14	0.15
$O_{Mn2}$ ( $O_2$ )	-0.333	0	3.40	0.01	0.018	0.15	0.42	0.45
$K^+$	-0.203	0	3.60	0.06	0.06	0.04	0.04	0.04
$K^+$	-0.4167	0.125	3.60	0.06	0.06	0.04	0.04	0.04
$K^+$	-0.4167	-0.125	3.60	0.06	0.06	0.04	0.04	0.04
$H_2O_{interlayer}$ ( $O_5$ )	0.200	0	3.60	0.19	0.17	0.13	0.11	0.11
$H_2O_{interlayer}$ ( $O_5$ )	-0.100	0.300	3.60	0.19	0.17	0.13	0.11	0.11
$H_2O_{interlayer}$ ( $O_5$ )	-0.100	-0.300	3.60	0.19	0.17	0.13	0.11	0.11
$H_2O_{supp}$	-0.333	0	3.60	0	0	0.08	0	0.25

1)原子配位 x 和 y 以晶胞参数  $a, b$  的分数表示。c 轴配位  $\zeta$  单位为  $\text{\AA}$ ,以强调层内和层间八面体的厚度。Atomic coordinates x and y are expressed as fractions of the unit cell parameters  $a$  and  $b$ , respectively. Coordinates along the c axis ( $\zeta$ ) are expressed in  $\text{\AA}$  to emphasize the thickness of layer and interlayer polyhedra;2) Debye-Waller 因子在拟合过程中固定:层内 Mn,  $0.5 \text{\AA}^2$ ;层内 O 和层间 Mn,  $1.0 \text{\AA}^2$ ; 同层间 Mn 配位的水分子,  $1.5 \text{\AA}^2$ ;  $K^+$  及其配位水分子,  $2.0 \text{\AA}^2$ 。The Debye-Waller thermal factors (B) were fixed to  $0.5 \text{\AA}^2$  for  $Mn_1$ ,  $1.0 \text{\AA}^2$  for  $O_1$  and  $Mn_2$ ,  $1.5 \text{\AA}^2$  for  $H_2O$  molecules coordinated with  $Mn_2$  and  $2.0 \text{\AA}^2$  for  $K^+$  and its coordinated  $H_2O$  molecules

## 2.3 X 射线吸收光谱

**2.3.1 X 射线吸收近边结构光谱 (XANES)** X 射线吸收近边结构光谱 Mn K 边谱能量位置对锰氧化态的变化较敏感<sup>[7]</sup>。通过水羟锰矿 ( $Mn^{4+}$ )、水锰矿 ( $Mn^{3+}$ )、 $MnO$  ( $Mn^{2+}$ ) 的 X 射线吸收近边结构光谱的线性最小二乘方拟合得到样品的  $Mn^{4+}$ 、 $Mn^{3+}$  和  $Mn^{2+}$  含量 (图 3, 表 4)。不同氧化度样品中  $Mn^{4+}$  含量分别为 85.97% ~ 94.18%,  $Mn^{3+}$  含量为 2.75% ~ 8.25%,  $Mn^{2+}$  含量范围为 2.55% ~ 6.05%。据此得样品 HB1、HB2、HB4、HB5 和 HB6 的 Mn AOS 分别为 3.92、3.91、3.86、3.80 和 3.80。这与草酸还原-高锰酸钾返滴定法测定结果是基本一致的 (表 1)。但是 HB6 拟合所得氧化度要高于草酸还原高锰酸钾返滴定法,这可能是 HB6 样品中层间含有较多  $Mn^{2+}$  所致 (在  $Pb^{2+}$  吸附过程中有较多  $Mn^{2+}$  释放)<sup>[8]</sup>。

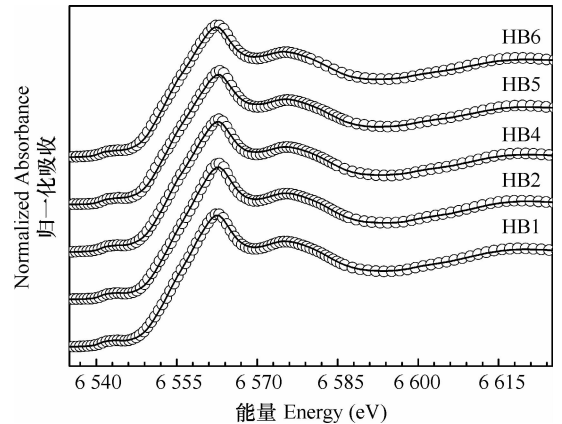


图 3 不同氧化度样品的 Mn K 边 XANES 谱 (图中圆圈为实验谱,实线为拟合谱)

Fig. 3 XANES spectra of hexagonal birnessites different in Mn AOS (solid line represents fitting data and circles experimental data, using  $Mn^{4+}$  (vernadite),  $Mn^{3+}$  (manganite), and  $Mn^{2+}$  ( $MnO$ ) references)

表 4 不同氧化度样品的 Mn K 边 XANES 谱线性拟合分析结果

Table 4 Fitting of Mn K-edge XANES spectra of hexagonal birnessites different in Mn AOS

样品 Sample	Mn <sup>4+</sup> (%)	Mn <sup>3+</sup> (%)	Mn <sup>2+</sup> (%)	归一化残差平方和 Norm. sum-sq. (10 <sup>-5</sup> ) <sup>1)</sup>
HB1	94.04	2.75	2.55	2.89
HB2	94.18	2.95	2.92	5.57
HB4	91.28	3.01	5.30	4.06
HB5	85.97	8.25	6.01	7.94
HB6	86.74	7.51	6.05	5.26

1) Norm. sum-sq =  $\sum(y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}})^2 / (\sum(y_{\text{exp}})^2)$

### 2.3.2 扩展 X 射线吸收精细结构光谱(EXAFS)

扩展 X 射线吸收精细结构光谱 (EXAFS) 能够探测 Mn 周围 6 Å 范围内的平均局域配位环境<sup>[15]</sup>。不同氧化度样品的 Mn K 边 EXAFS 谱具有相似的振幅、形状和频率,这说明不同样品的基本结构和 Mn 局域配位环境相同(图 4a)。

层状水钠锰矿 XAFS 谱在  $k$  空间有三个特征峰:  $6.8 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $8.0 \text{ \AA}^{-1}$  和  $9.3 \text{ \AA}^{-1}$ <sup>[24]</sup>。在不同氧化度酸性水钠锰矿 EXAFS 谱中,该三个特征峰均很尖锐,证实了其六方对称性,与粉末 XRD 结果一致。 $8.0 \text{ \AA}^{-1}$  峰的形状与层结构 Mn<sup>3+</sup> 排列有关。在三斜水钠锰矿中该峰分裂为双峰,而在六方水钠锰矿中该峰为单峰。随着 Mn AOS 降低,在约  $6.3 \text{ \AA}^{-1}$  处出现了一个小肩峰(如图 4a 中所示)说明低氧化度样品中锰氧八面体层内空位上下方存在较多的 Mn<sup>2+/3+</sup><sup>[3, 7, 15]</sup>。在  $8.6 \text{ \AA}^{-1}$  有一个尖锐的峰,且其强度逐渐增加。该峰亦可能与六方水钠锰矿结构

中位于空位上下方的 Mn<sup>2+/3+</sup> 有关。层间 Mn<sup>2+/3+</sup> 含量越高,该峰强度越大。

样品 EXAFS 谱的傅里叶变换谱如图 4b 所示。在 FT 变换谱中,有明显的 2 个背散射近邻,分别为 Mn-O 壳( $R + \Delta R$  约  $1.5 \text{ \AA}$ ) 和共边 Mn-Mn 壳( $R + \Delta R$  约  $2.5 \text{ \AA}$ )。此外,在  $5 \text{ \AA}$  ( $R + \Delta R$ ) 附近有明显的峰。该峰主要是由约  $5.7 \text{ \AA}$  的 Mn-Mn 单散射和这些八面体多重散射所致<sup>[24]</sup>。从图 4b 中还可以看到,从 HB1 到 HB6,第一 Mn-O 壳和 Mn-Mn 共边壳的振幅略有减弱。这应该是由于随着氧化度降低,样品结晶减弱,颗粒变小所致<sup>[3]</sup>。

为了从 EXAFS 获得定量信息,对样品径向分布函数(RDF)进行了全多重散射模型拟合。拟合过程包含 25 条 FEFF 路径,拟合变量总数为 18,小于实验数据所允许拟合最大变量数 32<sup>[25]</sup>。拟合结果见图 4、表 5 和表 6。

由拟合结果可知,从 HB1 到 HB6 的结构中,

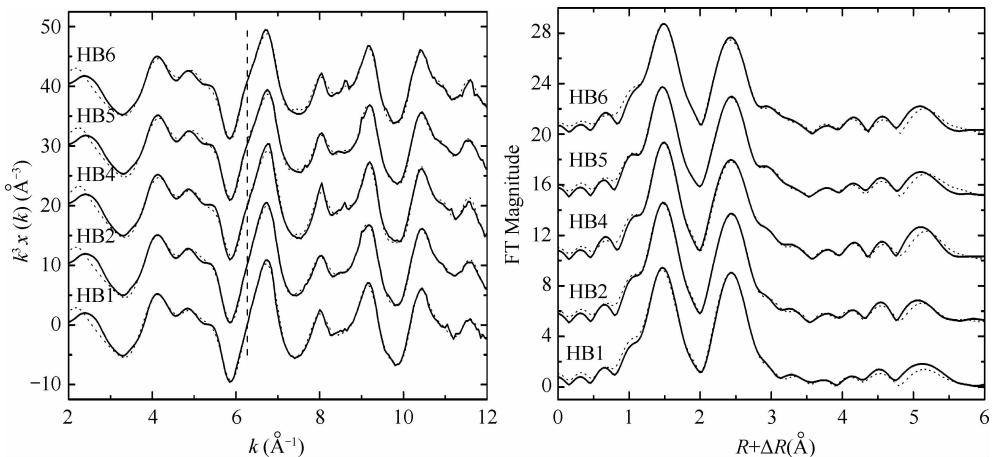


图 4 不同氧化度样品 Mn K 边  $k^3$ -weighted EXAFS 谱(a)和傅里叶变换径向分布函数(RSF)(b)  
(图中黑色实线为实验谱,虚线为拟合谱)

Fig. 4 Mn K-edge  $k^3$ -weighted EXAFS (a) and Fourier transformed EXAFS (b) spectra of hexagonal birnessites different in Mn AOS (black solid line stands for experimental spectra and dotted line for fitting)

表 5 不同氧化度水钠锰矿样品表现 Mn 位点占有率  $f_{occ}$ 、 $\beta$  角及拟合评价因子

Table 5 Apparent Mn sites occupancy ( $f_{occ}$ ), the out-of-plane bending angle ( $\beta$ ) and fitting evaluation factors of hexagonal birnessites different in Mn AOS

样品 Sample	$f_{occ}$	$\beta$ (a 轴) (a axis)	$\beta$ (b 轴) (b axis)	$R^{(1)}$	$\chi^2$ <sup>(2)</sup>
HB1	0.74	0	3	0.008	450.0
HB2	0.72	0	3	0.005	571.4
HB4	0.68	0	3	0.011	544.0
HB5	0.67	0	4	0.007	574.4
HB6	0.66	0	6	0.008	490.7

1)  $R$  因子  $R$  factor; 2)  $\chi^2$ , 卡平方 Chi squared

[ $MnO_6$ ]八面体中 Mn-O 平均键长为 1.89 Å(图 5 中 a)。共边锰氧八面体中心 Mn-Mn 平均键长为 2.86 ~ 2.87 Å(图 5 中 b)。中心锰原子 Mn1 与最近邻 [ $MnO_6$ ]八面体氧原子的第二 Mn-O 壳(图 5 中 c)平均键长为 3.50 ~ 3.53 Å, 第三 Mn-O 壳(图 5 中 d)平均键长为 4.64 ~ 4.66 Å。对角 Mn-Mn(图 5 中 e)平均距离为 5.02 ~ 5.03 Å。相间隔 [ $MnO_6$ ]八面体中心 Mn-Mn(图 5 中 f)键长为 5.69 ~ 5.72 Å, 这些数据与文献报道一致<sup>[24]</sup>。位于八面体空位上下方  $Mn^{2+/3+}$  配位数分别为 0.2、0.3、0.8、0.8 和 1.3。水钠锰矿层间  $K^+$  配位数分别为 2.0、1.0、0.7、0.8 和 0.6。这说明随着 Mn AOS 逐渐降低, 水钠锰矿层间低价锰含量增多, 而  $K^+$  含量减小, 这与

表 6 不同氧化度六方水钠锰矿 Mn K 边 EXAFS 全多重散射模型拟合参数所得不同配位数、键长和 Debye-Waller 因子

Table 6 Coordination numbers (CN), bond lengths (Diat) and Debye-Waller factors ( $\sigma^2$ ) obtained from fitting of hexagonal birnessites different in Mn AOS using Mn K-edge EXAFS full multiple scattering model

配位壳 Shell <sup>1)</sup>	HB1			HB2			HB4		
	CN <sup>2)</sup>	Diat (Å)	$\sigma^2$	CN <sup>2)</sup>	Diat (Å)	$\sigma^2$	CN <sup>2)</sup>	Diat (Å)	$\sigma^2$
Mn-O(a-1)	4	1.87	0.010	4	1.87	0.011	4	1.89	0.014
Mn-O(a-2)	2	1.92	0.002	2	1.91	0.001	2	1.90	0.001
Mn-Mn edge(b-1)	2	2.79	0.004	2	2.79	0.003	2	2.79	0.003
Mn-Mn edge(b-2)	4	2.90		4	2.90		4	2.90	
Mn-O(c-1)	4	3.44	0.012	4	3.44	0.008	4	3.46	0.001
Mn-O(c-2)	2	3.62		2	3.63		2	3.62	
Mn-Mn corner	0.2	3.49	0.005	0.3	3.50	0.003	0.8	3.41	0.011
Mn-K interlayer	2.0	4.17	0.013	1.0	4.22	0.012	0.7	4.23	0.012
Mn-O(d-1)	4	4.46	0.009	4	4.51	0.003	4	4.51	0.003
Mn-O(d-2)	8	4.74		8	4.73		8	4.74	
Mn-Mn diag(e-1)	4	4.96	0.005	4	4.96	0.001	4	4.97	0.002
Mn-Mn diag(e-2)	2	5.13		2	5.13		2	5.16	
Mn-Mn next(f-1)	2	5.51	0.003	2	5.49	0.002	2	5.48	0.002
Mn-Mn next(f-2)	4	5.78		4	5.79		4	5.82	

Shell <sup>1)</sup>	HB5			HB6		
	CN <sup>2)</sup>	Diat (Å)	$\sigma^2$	CN <sup>2)</sup>	Diat (Å)	$\sigma^2$
Mn-O(a-1)	4	1.89	0.015	4	1.88	0.012
Mn-O(a-2)	2	1.90	0.002	2	1.91	0.002
Mn-Mn edge(b-1)	2	2.80	0.004	2	2.80	0.005
Mn-Mn edge(b-2)	4	2.90		4	2.90	
Mn-O(c-1)	4	3.45	0.004	4	3.47	0.004
Mn-O(c-2)	2	3.64		2	3.67	
Mn-Mn corner	0.8	3.51	0.012	1.3	3.49	0.018
Mn-K interlayer	0.8	4.18	0.004	0.6	4.19	0.006
Mn-O(d-1)	4	4.48	0.006	4	4.50	0.003
Mn-O(d-2)	8	4.75		8	4.73	
Mn-Mn diag(e-1)	4	4.97	0.003	4	4.97	0.003
Mn-Mn diag(e-2)	2	5.16		2	5.16	
Mn-Mn next(f-1)	2	5.49	0.004	2	5.50	0.005
Mn-Mn next(f-2)	4	5.83		4	5.83	

1) 括号“英文字母-阿拉伯数字”中,英文字母示配位壳层(图 5),阿拉伯数字示亚层 The “letters and digits” in parentheses denote coordination shells (Fig. 5) and sub-shells, respectively; 2) 除了共角 Mn-Mn、Mn-K 外,所有路径的配位数固定 Coordination numbers of all the paths are fixed, except for CN of Mn-Mn corner, Mn-K interlayer

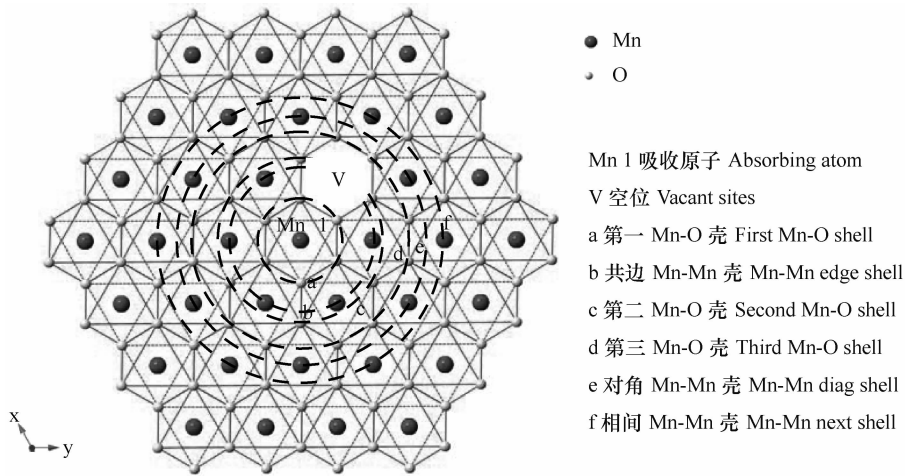


图5 六方水钠锰矿 $[\text{MnO}_6]$ 八面体层配位结构( $R$ 约 $6 \text{ \AA}$ )示意图(层间 $\text{Mn}^{2+/3+}$ 、 $\text{K}^+$ 未画出)

Fig. 5 Schematic drawing of octahedral coordination structure of  $\text{MnO}_6$  (Interlayer  $\text{Mn}^{2+/3+}$  and  $\text{K}^+$  not included)

元素组成分析结果是一致的(表1)。

HB1、HB2、HB4、HB5和HB6锰氧八面体的表观Mn位点占有率 $f_{\text{occ}}$ 分别为0.74、0.72、0.68、0.67和0.66,归因于锰氧八面体空位和颗粒大小共同影响的结果<sup>[24]</sup>。六方水钠锰矿层内主要为 $\text{Mn}^{4+}$ ,除其层间可能含有较多 $\text{Mn}^{3+/2+}$ 外,层内可能还含有部分 $\text{Mn}^{3+}$ <sup>[18]</sup>。当层内 $\text{Mn}^{3+}$ 含量的增加,会使得晶格应力增加(Jahn-Teller效应)。为了保持结构的稳定,晶格应力通过面外弯曲来减弱或消除。供试样品随着Mn AOS降低,锰氧八面体层在 $a$ 轴和 $b$ 轴方向面外弯曲二面角 $\beta$ 略有增加,说明了低氧化度样品层内 $\text{Mn}^{3+}$ 含量略有增加。

### 3 讨论

供试样品的锰氧八面体层具有六方对称性,从

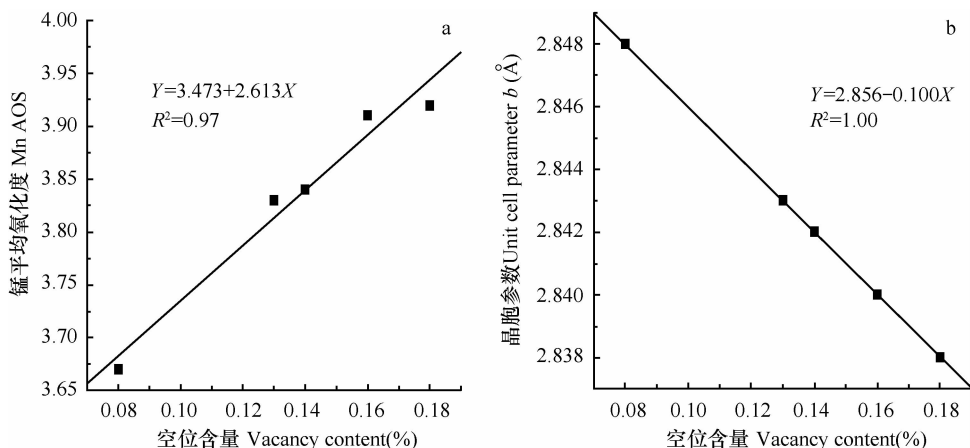


图6 水钠锰矿空位含量与Mn AOS(a)和晶胞参数 $b$ (b)之间的关系

Fig. 6 Correlation analysis of vacancy content of hexagonal birnessites with Mn AOS (a) and unit cell parameter  $b$  (b)

HB1到HB6,通过(31,02)衍射带的位置确定其晶胞参数 $b$ 分别为 $2.838 \text{ \AA}$ 、 $2.840 \text{ \AA}$ 、 $2.842 \text{ \AA}$ 、 $2.843 \text{ \AA}$ 和 $2.848 \text{ \AA}$ 。锰平均氧化度与晶胞参数 $b$ 之间具有极显著负相关( $n=5$ ,  $\alpha=0.01$ ,  $R^2=0.9191$ )。这与Zhao等<sup>[8]</sup>通过金红石作为内标计算所得 $d_{110}$ 变化趋势是一致的。随着水钠锰矿Mn AOS逐渐降低,其Mn质量百分含量从49.6%增加至53.6%,阳离子空位含量由18%减小至8%,锰氧八面体层锰位点占有率逐渐升高,其晶胞参数逐渐增大。进一步地,Mn AOS与空位含量呈极显著正相关(图6a),而晶胞参数 $b$ 与空位含量呈极显著负相关(图6b)。这与层状硅酸盐矿物中三八面体片和二八面体片的结构变化类似<sup>[26]</sup>,如三八面体水镁石片的 $b$ 轴长为 $0.936 \text{ nm}$ ,而二八面体三水铝石片或三羟铝石片的 $b$ 轴长为 $0.865 \text{ nm}$ 和 $0.867 \text{ nm}$ 。



不同氧化度六方水钠锰矿样品径向分布函数(RSF)分析结果表明,随着 Mn AOS 逐渐降低, Mn-Mn(O) 配位平均键长略为增加。共边 Mn-Mn 壳(图 5 中 b)平均键长由 2.86 Å 增加至 2.87 Å,第二 Mn-O 壳(图 5 中 c)键长由 3.50 Å 增加至 3.53 Å,第三 Mn-O 壳(图 5 中 d)键长由 4.64 Å 增加至 4.66 Å,对角 Mn-Mn(图 5 中 e)键长由 5.02 Å 增加至 5.03 Å,相间 Mn-Mn(图 5 中 f)键长由 5.69 Å 增加至 5.72 Å。

六方水钠锰矿结构中八面体空位数量的多少会影响该矿物的某些亚结构的变化,随着八面体空位数量的增多,会导致相邻阳离子之间的相互排斥增强,阴离子或相互靠拢,或相互背离,相应的八面体空位的变形程度增大,使得(*hk*0)面网间距和晶胞参数减小。从 HB1 到 HB6,八面体空位含量逐渐减小,即中心原子 Mn1 周围的锰原子数目增加,使得样品 Mn-Mn(O)键长增加,晶胞参数 *b* 由 0.838 Å 相应增加至 0.848 Å。以相间 Mn-Mn 为例(图 5 中 f,相当于 2~3 个单位晶胞),HB1 和 HB6 的 Mn-Mn 键长分别为 5.69 Å 和 5.72 Å,键长增加 0.03 Å,约为晶胞参数 *b* 增加量的 3 倍。

## 4 结 论

通过浓盐酸还原高锰酸钾制备所得不同氧化度六方水钠锰矿在 *a-b* 方向上紧密堆叠尺寸 CSD 随着 Mn AOS 的降低而逐渐减小,在 *c* 轴上的堆叠层数基本不变。HB1、HB2、HB4、HB5 和 HB6 锰氧八面体空位含量分别为 18%、16%、14%、13% 和 8%。Mn AOS 与空位含量呈极显著正相关,它们与晶胞参数 *b* 具有极显著负线性相关。样品中 Mn 主要为 +4 价,随着 Mn AOS 降低,低价锰(Mn<sup>2+/3+</sup>)含量增多。不同氧化度六方水钠锰矿样品锰氧八面体层结构和 Mn 原子局域配位环境基本相同。随着 Mn AOS 逐渐降低,表观 Mn 位点占有率  $f_{\text{occ}}$  逐渐减小, Mn-Mn(O) 配位壳平均键长增加。这些结果不仅有助于进一步加深对六方水钠锰矿结构的认识,还将有助于更好地理解矿物表面的活性特点。

## 参 考 文 献

[ 1 ] Feng X H, Tan W F, Liu F, et al. Synthesis of todorokite at atmospheric pressure. *Chemistry of Materials*, 2004, 16 (22): 4 330—4 336

[ 2 ] Tebo B M, Bargar J R, Clement B G, et al. Biogenic manganese

oxides: Properties and mechanisms of formation. *Annual Reviews of Earth and Planetary Science*, 2004, 32:287—328

[ 3 ] Grangeon S, Lanson B, Miyata N, et al. Structure of nanocrystalline phyllo-manganates produced by freshwater fungi. *American Mineralogist*, 2010, 95(11/12):1 608—1 616

[ 4 ] Lanson B, Marcus M A, Fakra S, et al. Formation of Zn-Ca phyllo-manganate nanoparticles in grass roots. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(10):2 478—2 490

[ 5 ] Drits V A, Lanson B, Gaillot A C. Birnessite polytype systematics and identification by powder X-ray diffraction. *American Mineralogist*, 2007, 92(5/6):771—788

[ 6 ] Lanson B, Drits V A, Silvester E J, et al. Structure of H-exchanged hexagonal birnessite and its mechanism of formation from Na-rich monoclinic busserite at low pH. *American Mineralogist*, 2000, 85(5/6):826—838

[ 7 ] Silvester E J, Manceau A, Drits V A. The structure of monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite: Part 2. Results from chemical studies and EXAFS spectroscopy. *American Mineralogist*, 1997, 82(9/10):962—978

[ 8 ] Zhao W, Cui H J, Liu F, et al. Relationship between Pb<sup>2+</sup> adsorption and average Mn oxidation state in synthetic birnessites. *Clays and Clay Minerals*, 2009, 57(5):513—520

[ 9 ] 殷辉,谭文峰,冯雄汉,等. 含 Ni 六方水钠锰矿的表征及其对 Pb<sup>2+</sup>(Zn<sup>2+</sup>)环境行为的影响. *土壤学报*, 2012, 49(3): 417—427. Yin H, Tan W F, Feng X H, et al. Characterization of Ni-rich hexagonal birnessite and its effect on behavior of aqueous Pb<sup>2+</sup>(Zn<sup>2+</sup>) in environment (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(3):417—427.

[ 10 ] Kwon K D, Refson K, Sposito G. Defect-induced photoconductivity in layered manganese oxides: A density functional theory study. *Physical Review Letters*, 2008, 100:146601

[ 11 ] Kwon K D, Refson K, Sposito G. On the role of Mn(IV) vacancies in the photoreductive dissolution of hexagonal birnessite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(14):4 142—4 150

[ 12 ] Drits V A, Tchoubar C. X-ray diffraction by disordered lamellar structures: Theory and applications to microdivided silicates and carbons. Berlin:Springer Verlag, 1990:371

[ 13 ] Chukhrov F V, Sakharov B A, Gorshkov A I, et al. Crystal structure of birnessite from the Pacific Ocean. *International Geology Review*, 1985, 27:1 082-1 088

[ 14 ] Manceau A, Drits V A, Silvester E J, et al. Structural mechanism of Co<sup>2+</sup> oxidation by the phyllo-manganate busserite. *American Mineralogist*, 1997, 82(11/12):1 150—1 175

[ 15 ] 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

[ 16 ] Bargar J R, Tebo B M, Bergmann U, et al. Biotic and abiotic products of Mn(II) oxidation by spores of the marine *Bacillus* sp. strain SG-1. *American Mineralogist*, 2005, 90(1): 143—154

[ 17 ] Wang Y, Feng X H, Villalobos M, et al. Sorption behavior of heavy metals on birnessite: Relationship with its Mn average oxi-

- dition state and implications for types of sorption sites. *Chemical Geology*, 2012, 292/293:25—34
- [18] McKenzie R M. The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese. *Mineralogical Magazine*, 1971, 38:493—503
- [19] Gadde R R, Laitinen H A. Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides. *Analytical Chemistry*, 1974, 46(13):2 022—2 026
- [20] Patterson A L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physics Review*, 1939, 56(10):978—982
- [21] Webb S M. SIXPACK: A graphical user interface for XAS analysis using IFEFFIT. *Physica Scripta*, 2005, T115:1 011—1 014
- [22] Kelly S D, Hesterberg D, Ravel B. Analysis of soils and minerals using X-ray absorption spectroscopy// Ulrey A L, Drees R L. *Methods of soil analysis, Part 5-Mineralogical methods*. Wisconsin: Soil Science Society of America, Inc., 2008
- [23] Rehr J J, Zabinsky S I, Albers R C. High-order multiple scattering calculations of X-ray-absorption fine structure. *Physical Review Letters*, 1992, 69(23):3 397—3 400
- [24] Webb S M, Tebo B M, Bargar J R. Structural characterization of biogenic manganese oxides produced in seawater by the marine *Bacillus* sp. strain SG-1. *American Mineralogist*, 2005, 90(8/9):1 342—1 357
- [25] Krappé H J, Rossner H H. Error analysis of XAFS measurements. *Journal of Synchrotron Radiation*, 1999, 6:302—303
- [26] Bailey S W. The status of clay mineral structures. *Clays and Clay Minerals*, 1966, 14:1—23

## STRUCTURE OF HEXAGONAL BIRNESSITES AS AFFECTED BY OXIDATION STATE

Yin Hui<sup>1</sup> Feng Xionghan<sup>1</sup> Zhao Wei<sup>2</sup> Hu Tiandou<sup>3</sup> Tan Wenfeng<sup>1</sup> Liu Fan<sup>1†</sup>

(1 College of Resources and Environment, 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)

**Abstract** Powder X-ray diffraction (XRD) and X-ray absorption spectroscopy (XAS) techniques were used to investigate variations of the structures of hexagonal birnessites as related to average oxidation states of manganese therein (Mn AOS). As the synthesized series of hexagonal birnessites from HB1 to HB6 decrease from 3.92 to 3.67 in Mn AOS, but increase from 2.838 Å to 2.848 Å in unit cell parameter *b*. The series also decrease from 12.0 nm to 7.0 nm in the coherent scattering domains (CSD) in the *a-b* layer plane, forming a stack of ~10.6-13.4 layers of manganese oxide octahedron along axis *c*. With the decrease in Mn AOS, the content of octahedral voids declines from 18% to 8%. Mn AOS and vacancy content have a very significant positive linear relationship, and they both show negatively linear relationships with unit cell parameter *b*. Linear fitting of X-ray absorption near edge structure spectroscopy (XANES) shows that Mn in these samples is dominated by Mn<sup>4+</sup> and the proportion of Mn<sup>2+/3+</sup> increases with the decreasing content of octahedral voids. Fitting analysis of Mn *K*-edge extended X-ray absorption fine structure spectroscopy (EXAFS) with a full multiple scattering model demonstrates that the samples, though different in Mn AOS, are similar in crystal structure and Mn local coordination environment. With the decrease in content of octahedral voids and particle size, apparent Mn site occupancy ( $f_{\text{occ}}$ ) decrease from 0.74 for HB1 to 0.66 for HB6, and with the decrease in Mn AOS, the average bond-length of Mn-Mn(O) shells increase.

**Key words** Birnessite; Octahedral voids; Mn average oxidation state; Powder X-ray diffraction; X-ray absorption spectroscopy

(责任编辑:卢 萍)