

·环境矿物学·

水锰矿与 Fe^{2+} 的相互作用与转化过程

罗 瑶, 李 珊, 刘立虎, 谭文峰, 刘 凡, 邱国红

(农业部长江中下游耕地保育重点实验室, 华中农业大学 资源与环境学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 作为表生土壤环境中易生成且分布广泛的氧化锰矿物, 水锰矿($\gamma\text{-MnOOH}$)能参与铁氧化物的生成过程, 影响 Fe^{2+} 的迁移、转化和归趋。本文考察了 pH 值为 3.0~7.0 的模拟水溶液体系中水锰矿与 Fe^{2+} 的相互作用及其生成铁氧化物的过程, 分析了 Fe^{2+} 浓度、pH 值和空气(氧气)对 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物晶体结构类型、化学组成和反应速率的影响。研究表明, 水锰矿氧化 Fe^{2+} 产物主要为针铁矿和纤铁矿; pH 值为 3.0~5.0 时产物为针铁矿, 而 pH 值为 7.0 时产物为针铁矿与纤铁矿的混合物, 且高浓度 Fe^{2+} 会促使纤铁矿生成; 引入空气利于针铁矿生成; 反应速率随着 pH 值升高、氧气分压的增大而加快。本工作丰富了对铁氧化物在常见锰氧化物表面形成和转化过程的认识。

关键词: 水锰矿; 针铁矿; 纤铁矿; pH 值; 氧化还原; 土壤

中图分类号: S151; P57; P579

文献标识码:

文章编号: 1000-6524(2016)04-0703-09

Interaction and transformation processes of manganite and Fe^{2+}

LUO Yao, LI Shan, LIU Li-hu, TAN Wen-feng, LIU Fan and QIU Guo-hong

(Key Laboratory of Arable Land Conservation (Middle and Lower Reaches of Yangtse River), Ministry of Agriculture, College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: As one of the common manganese oxides easily generated and widely distributed in the supergene environment, manganite participates in the formation of $\text{Fe}(\text{III})$ oxides, affecting the migration, transformation and fate of Fe^{2+} in aqueous systems. In this study, the redox mechanism was studied by determining the intermediates, and the influence of initial pH and air (oxygen) on the processes was studied in simulated aqueous systems with pH value in the range of 3.0~7.0. The influence of Fe^{2+} concentration, pH value, and air (oxygen) on ferric (hydr)oxide crystal structures, chemical compositions and the redox rate was studied in closed and open aqueous systems. The results indicate that goethite and lepidocrocite are formed as the major products of Fe^{2+} oxidation by manganite. Goethite and lepidocrocite tend to be formed when pH values are controlled at 3.0~5.0 and 7.0, respectively. High concentration of Fe^{2+} facilitates the formation of lepidocrocite. The introduction of air (oxygen) is convenient for the generation of goethite of high crystallinity. The redox rate of manganite and Fe^{2+} increases with the increase of pH value and oxygen partial pressure in reaction systems. The present study facilitates the understanding of the natural genesis of ferric oxides on the surface of manganese oxides.

Key words: manganite; goethite; lepidocrocite; pH value; redox; soils

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41571228, 41171375); Program for New

收稿日期: 2015-11-28; 接受日期: 2016-06-11

基金项目: 国家自然科学基金(41571228, 41171375); 教育部新世纪优秀人才计划(NCET-12-0862); 霍英东教育基金会高等院校青年教师基金(141024); 湖北省自然科学基金(2012FFA031, 2014CFA016); 中央高校基本科研业务费专项资金(2662015JQ002, 2013PY029, 2013PY030)

作者简介: 罗 瑶(1992-), 女, 硕士研究生, 研究方向为矿物环境化学, E-mail: luoyao101211@163.com; 通讯作者: 邱国红(1977-), 男, 教授, 博士生导师, 研究领域为土壤矿物与环境化学, E-mail: qiugh@mail.hzau.edu.cn.

Century Excellent Talents in University of China (NCET-12-0862); Fok Ying-Tong Education Foundation (141024); Natural Science Foundation of Hubei Province of China (2012FFA031, 2014CFA016); Fundamental Research Funds for the Central Universities (2662015JQ002, 2013PY029, 2013PY030)

土壤中分布广泛的铁氧化物晶体结构类型多、含量高,主要有针铁矿、纤铁矿、水铁矿和赤铁矿等。这些铁氧化物可吸附固定有毒金属离子、微量元素和有机污染物(Cornell and Schwertmann, 2003),进而影响污染物在环境中的迁移、转化和归趋。土壤吸附 Cu、Zn 和 Pb 的容量与其矿物中铁含量呈正相关(Sipos *et al.*, 2008);湿地水环境中,As(V)可进入纤铁矿晶格(Dia *et al.*, 2015);水铁矿比纤铁矿表现出更易吸附固定 As 的能力(Davranche *et al.*, 2013),而在还原条件下氧化铁的活化度升高能增强 As 的活动性(唐冰培等, 2014);腐殖酸与针铁矿复合后能显著提高其吸附 Pb 容量(Xiong *et al.*, 2015)。铁氧化物晶体结构类型、晶粒形状与尺寸影响其比表面积进而影响其吸附氧化活性,而其形貌与尺寸直接与其形成环境有关(Cornell and Schwertmann, 2003; 李芳柏等, 2006)。因此,铁氧化物在表生环境中的形成和转化过程一直是土壤科学和环境科学领域关注的重点内容之一。

铁氧化物可在微生物和无机氧化剂作用下生成(Liu *et al.*, 2015; Gao *et al.*, 2015a)。作为土壤中重要的无机氧化剂,氧化锰可参与铁氧化物的转化与生成。水钠锰矿参与 Fe^{2+} 的氧化反应可生成弱晶质氢氧化铁,进一步转化为纤铁矿和针铁矿的混合相(Gao *et al.*, 2015a),而土壤沉积物中水钠锰矿、水锰矿和氢氧化铁共存且能建立化学平衡(Postma and Appelo, 2000)。土壤中铁氧化物与锰氧化物多交互存在,共同影响有毒金属离子的存在形态与迁移能力,如 As、Co、Cr 和 Pb 等(Nelson *et al.*, 2002; Hossain *et al.*, 2008; Neaman *et al.*, 2008)。 Fe^{2+} 在锰氧化物表面氧化生成铁氧化物过程的研究可望为进一步分析其吸附氧化机理和动力学提供基础认识。

我国的锰矿资源丰富,土壤中分布广泛的锰矿有水钠锰矿、水羟锰矿、硬锰矿和软锰矿等(裴秋明等, 2014),带表面电荷及变价元素的天然锰氧化物具有良好的氧化还原及吸附性能(鲁安怀等, 2015)。现有研究多关注氧化活性高的锰氧化物(如水钠锰矿、锰钾矿和软锰矿)与 Fe^{2+} 的氧化还原行为,而对氧化活性弱、低价态的水锰矿关注较少(Gao

et al., 2015a; Sherman, 2005)。水锰矿($\gamma\text{-MnOOH}$)能稳定存在于土壤与沉积物中,氧化活性高的氧化锰矿物被还原可直接生成水锰矿; $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀在有氧环境中可氧化生成亚稳态六方水锰矿($\beta\text{-MnOOH}$),其可进一步转化生成水锰矿(Lefkowitz *et al.*, 2013)。相对高氧化活性的锰氧化物而言,水锰矿在参与亚铁离子的氧化反应中产物组分是否相同还不明确;锰氧化物与亚铁离子的反应过程也多为缺氧体系,而在有氧环境中,水锰矿与亚铁离子的反应过程也会有所差异。为此,本文模拟研究了水锰矿与亚铁离子的氧化还原行为,考察了 Fe^{2+} 浓度、pH 值和空气(有氧)氛围对反应过程的影响。

1 材料与方法

1.1 水锰矿的制备

在碱性条件下采用 H_2O_2 氧化 MnSO_4 法合成水锰矿(Chiu and Hering, 2000)。将 250 mL 1.4 mol/L 的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 250 mL 0.4 mol/L 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 置于烧杯中磁力搅拌均匀,用恒流泵以 3 mL/min 逐滴加入 90 mL 的 H_2O_2 (30%) 溶液,滴加完毕后,将烧杯置于 105℃ 的油浴锅中恒温回流反应 24 h。自然冷却后洗涤产物至电导率低于 15 $\mu\text{S}/\text{cm}$,产物在 40℃ 烘箱内烘 24 h,研磨过 75 目筛以备用。

1.2 水锰矿模拟氧化 Fe^{2+} 实验

在除氧的 FeSO_4 溶液(Fe^{2+} 浓度分别为 5、10、15 mmol/L)中加入 0.40 g 水锰矿,反应体系(400 mL)中持续通入高纯氮气以维持厌氧环境,在搅拌条件下水浴恒温 25℃,反应不同时间段后用注射器抽取 3.0 mL 的悬浊液,用 0.22 μm 微孔滤膜过滤,滤液保留待测。载有湿样品的滤膜紧贴样品池,用 XRD 分析固相产物组分;透射电镜分析真空干燥后滤膜上固相产物微观形貌。上述体系在反应过程中,氮气流速控制为气泡连续鼓出以保证缺氧环境。为考察 pH 值对反应过程的影响,用 0.1 mol/L 和 0.01 mol/L 的 HCl 和 NaOH 调控反应过程中 pH 值分别为 3.0、5.0 和 7.0。为模拟开放有氧环境,在体系中通入空气并监测中间产物。

1.3 产物组分与理化性质表征

采用 X 射线衍射仪 (Bruker D8 ADVANCE) 表征固相产物晶体结构, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.160\ 54\ \text{nm}$), 管压 40 kV, 管流 40 mA, 步长 0.02° , 扫速为 $4^\circ/\text{min}$; 所得水锰矿用全自动比表面仪 (Quantachrome Autosorb-1) 测定比表面积; 利用透射电镜 (TEM, Hitachi H-7650) 观察样品微观形貌。采用分光光度法测量在不同反应时间段滤液中 Fe^{2+} 浓度, 采用原子吸收光谱 (Varian AAS240FS) 分析 Mn^{2+} 和总 $\text{Fe}^{(2+/3+)}$ 含量。

2 结果与讨论

2.1 缺氧环境中水锰矿与 Fe^{2+} 的反应

2.1.1 Fe^{2+} 浓度对实验的影响

实验室制备所得矿物样品经 XRD 表征分析为

纯相水锰矿, 比表面积测定为 $42.4\ \text{m}^2/\text{g}$ 。在水锰矿 ($1.0\ \text{g/L}$) 与 Fe^{2+} 的氧化还原模拟实验中, 反应体系中通入氮气以维持缺氧环境, 考察 pH 值为 5.0 时 Fe^{2+} 浓度对产物组分及矿物转化过程的影响。图 1 所示为 pH 值为 5.0 时不同浓度的 Fe^{2+} 与水锰矿反应不同时间段固相产物的 XRD 图谱。当 Fe^{2+} 浓度为 $5\ \text{mmol/L}$, 初始阶段只有水锰矿特征衍射峰 ($\gamma\text{-MnOOH}$, JCPDS: 41-1379), 3 d 后出现了针铁矿特征衍射峰 ($\alpha\text{-FeOOH}$, JCPDS: 03-0249), 且随着反应进行针铁矿结晶度有增强的趋势 (图 1a)。在反应体系中, Fe^{2+} 浓度增加为 $10\ \text{mmol/L}$ 时, 针铁矿生成速率加快, 在反应 6 h 后, 出现了针铁矿衍射峰, 经过 52 d 反应, 产物主要为针铁矿和极少量的未反应完全的水锰矿 (图 1b)。进一步提高 Fe^{2+} 浓度为 $15\ \text{mmol/L}$, 水锰矿反应 8 h 后基本完全溶解, 且出现了针铁矿和纤铁矿 ($\gamma\text{-FeOOH}$, JCPDS: 18-0805) 混合

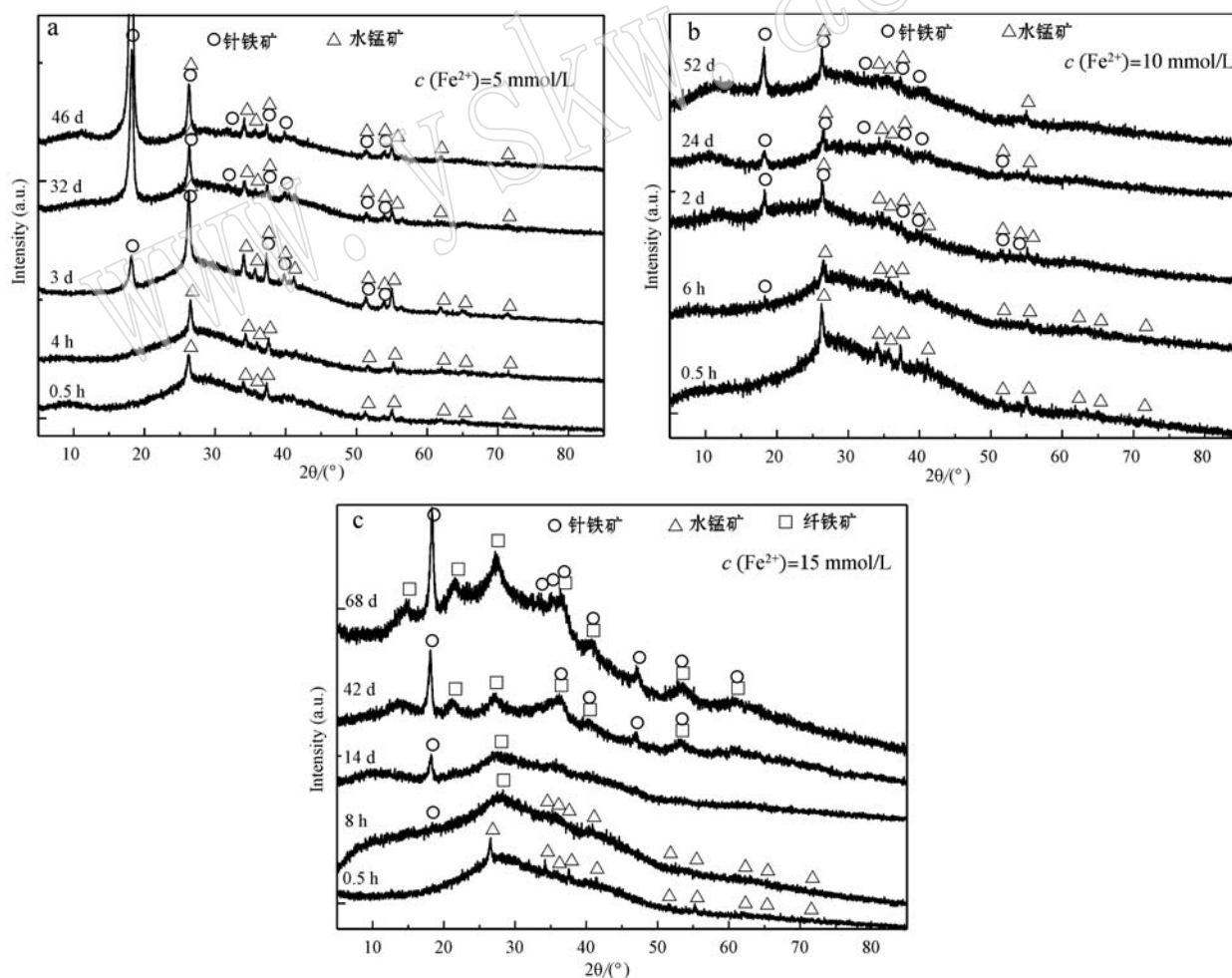


图 1 缺氧环境中水锰矿氧化不同浓度 Fe^{2+} 产物的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of solid products from the redox of manganite with different Fe^{2+} concentrations in anoxic environment

相(图 1c)。

实验结果表明, Fe^{2+} 浓度影响铁氧化物间相互转化。水钠锰矿氧化 Fe^{2+} 生成纤铁矿, 溶液体系 pH 值为 5.5 左右时, 其进一步转化生成针铁矿(Gao *et al.*, 2015a)。本实验中 Fe^{2+} 浓度增加, 有利于纤铁矿的生成。经过 2 个月反应后, 针铁矿结晶度逐渐增强, 纤铁矿结晶度仍较弱, 这可能是溶液中过量的 Fe^{2+} 促进纤铁矿的溶解和重结晶生成针铁矿所致(Pedersen *et al.*, 2005)。

上述实验反应不同时间段固相产物形貌如图 2

所示。纯相水锰矿为棒状颗粒, 与浓度为 10 mmol/L 的 Fe^{2+} 反应 6 h 后, 表面出现弱晶质锰氧化物颗粒, 经 5 d 和 52 d 反应, 表面有针状和纤维状颗粒生成, 其棒状轮廓仍可观察, 表明水锰矿反应未完全。 Fe^{2+} 浓度增为 15 mmol/L 时, 经过 8 h 反应, 水锰矿近乎被完全还原, 有絮状和针状铁氧化物生成; 反应 42 d 后, 出现针铁矿和纤铁矿颗粒(Gao *et al.*, 2015a)。透射电镜分析与 XRD 表征结果较为一致, 进一步说明水锰矿与 Fe^{2+} 反应生成了针铁矿, 并且在高浓度 Fe^{2+} 的作用下生成了结晶度较高的针铁矿

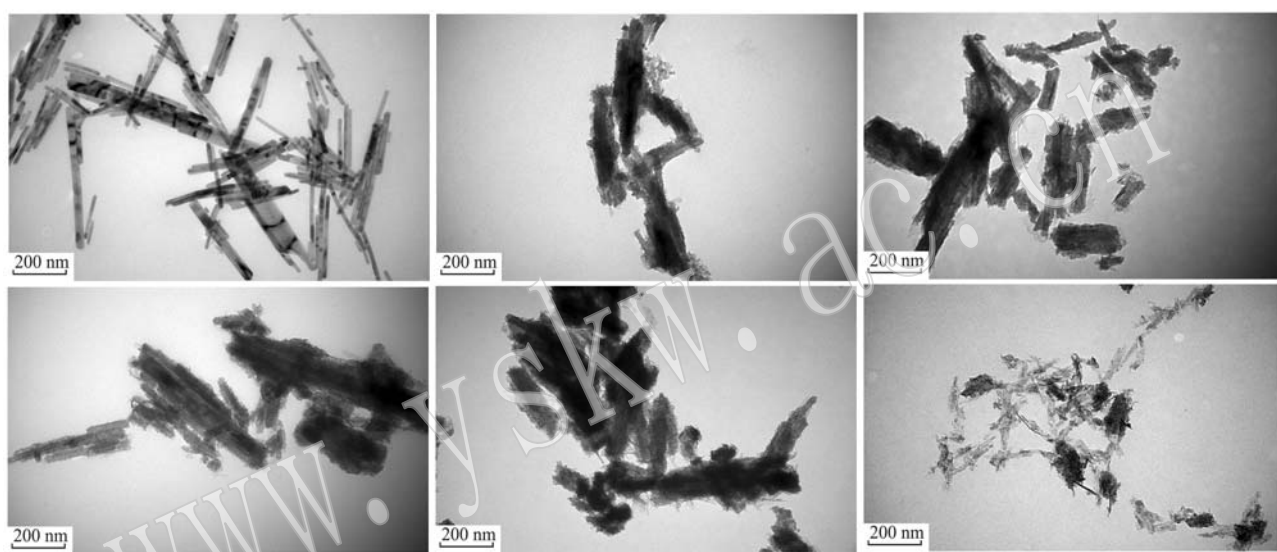


图 2 缺氧环境中水锰矿氧化不同浓度 Fe^{2+} 形成的固相产物 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of solid products from the redox of manganite and Fe^{2+} with different Fe^{2+} concentrations in anoxic environment

a—水锰矿原样; b—10 mmol/L, 6 h; c—10 mmol/L, 5 d; d—10 mmol/L, 52 d; e—15 mmol/L, 8 h; f—15 mmol/L, 42 d
a— $\gamma\text{-MnOOH}$; b—10 mmol/L, 6 h; c—10 mmol/L, 5 d; d—10 mmol/L, 52 d; e—15 mmol/L, 8 h; f—15 mmol/L, 42 d

及弱晶质的纤铁矿。

2.1.2 pH 值对实验的影响

进一步考察了在偏酸性和近中性环境中水锰矿与 Fe^{2+} 的相互作用过程, 分析 pH 值对产物组分与形貌的影响。水锰矿(1.0 g/L)与浓度为 10 mmol/L 的 Fe^{2+} 在反应不同时间段产物的 XRD 谱如图 3 所示。pH 值为 3.0 时, 最终产物为弱晶质的针铁矿; pH 值调控为 7.0, 产物为针铁矿、纤铁矿和水锰矿的混合物。值得一提的是, 低 pH 值环境中所得针铁矿为弱晶质, 随着 pH 值升高其结晶度增强; 生成针铁矿速率随着 pH 值升高而加快(图 1b、图 3), 主要为高 pH 值有利于加速 Fe^{2+} 氧化生成 Fe^{3+} 氧化物(Singer and Stumm, 1970; Gao *et al.*, 2015a)。

对反应 6 d 后所得典型固相产物进行了 TEM 表征分析, 结果见图 4。在 pH 值为 3.0 时, 水锰矿表面包覆有细小针状颗粒; 在 pH 值为 7.0 时, 水锰矿表面新生成了薄的片状颗粒, 为纤铁矿的典型形貌, 同时也观察到少量针铁矿。可见, 在模拟的封闭体系中, 水锰矿与 Fe^{2+} 的相互作用主要生成针铁矿和纤铁矿, 且化学组分受 pH 值影响显著。

2.2 有氧环境中水锰矿与 Fe^{2+} 的反应

在表生环境中, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀易被空气中的氧气氧化生成水锰矿, 也即空气(氧气)和水锰矿会共同参与 Fe^{2+} 氧化生成 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物的过程。为此, 在上述反应体系中通入空气, 进一步考察了铁氧化物的转化过程。

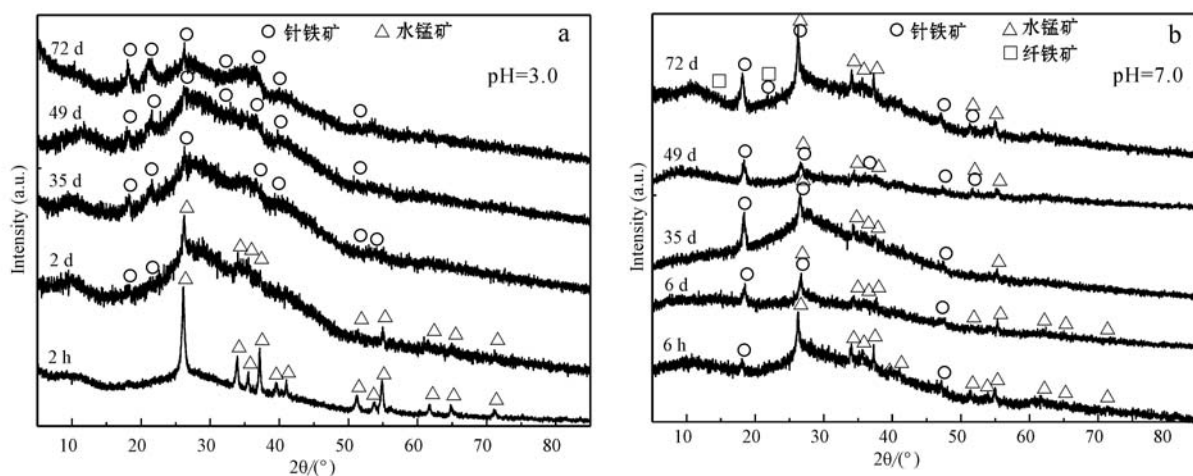


图3 缺氧环境中不同pH值条件下水锰矿氧化 Fe^{2+} 产物的XRD谱图

Fig. 3 XRD patterns of solid products from the redox of manganite and Fe^{2+} at different pH values in anoxic environment

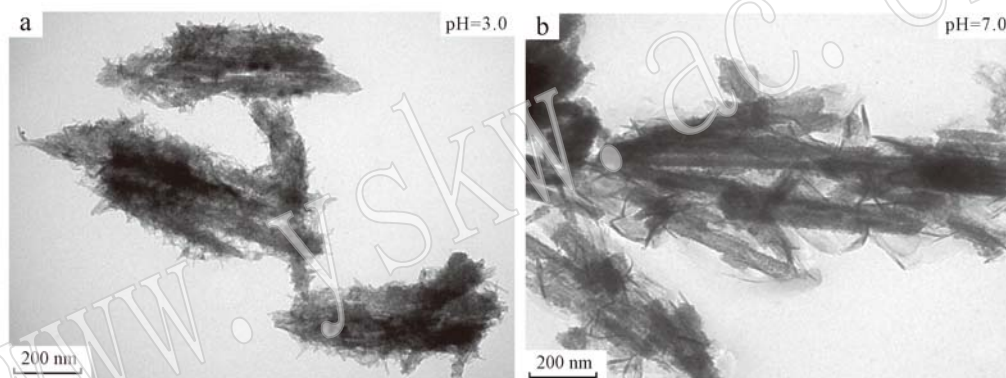


图4 缺氧环境中不同pH值条件下水锰矿氧化 Fe^{2+} 反应6 d产物TEM照片

Fig. 4 TEM images of solid products from the redox of manganite and Fe^{2+} for 6 d at different pH values in anoxic environment

2.2.1 Fe^{2+} 浓度对实验的影响

图5所示为有空气参与的反应体系中, Fe^{2+} 氧化生成 Fe^{3+} 氧化物的XRD图谱。 Fe^{2+} 浓度为5 mmol/L时,产物主要为针铁矿和过量的水锰矿; Fe^{2+} 浓度增加至10 mmol/L时,最终产物主要为针铁矿; Fe^{2+} 浓度增加至15 mmol/L时,最终产物主要为针铁矿和纤铁矿的混合物。该结果与通入氮气环境产物组分与变化趋势较为一致。水锰矿与 S^{2-} 的反应过程中通入 O_2 ,其晶体结构和微观形貌在长时间内均能保持稳定,表现出良好的催化特性(罗瑶等,2016);对高氧化活性的钙锰矿,纯 O_2 虽可提高其化学稳定性,但经长时间反应后也出现还原粉化现象(Gao *et al.*, 2015b)。对比分析前人成果可见,氧气分压与晶体结构类型是影响锰氧化物化学稳定性的重要因素。本实验中,反应体系中通入空气,其

氧气分压低,因此对水锰矿化学稳定性和 Fe^{2+} 氧化产物影响较小。

2.2.2 pH值对实验的影响

在有氧环境中进一步考察pH值对产物组分的影响。由图6可见,长期反应过程中,pH值控制为3.0时,产物为单一相弱晶质针铁矿,而在pH值为7.0的中性环境中,主要为针铁矿和未反应完全的水锰矿。对比相同浓度的 Fe^{2+} 参与反应而pH值不同的体系中,发现除了产物组分不同外,随着pH值升高,其结晶度有上升的趋势,也即pH值增加有利于高结晶度的铁氧化物生成。在有氧的环境中,pH值从3.0上升至7.0, Fe^{2+} 氧化速率增加显著(Singer and Stumm, 1970),进而影响产物结晶度。为此,进一步检测液相体系中的 Fe^{2+} 及反应释放的 Mn^{2+} 浓度,以分析反应条件对氧化速率的影响。

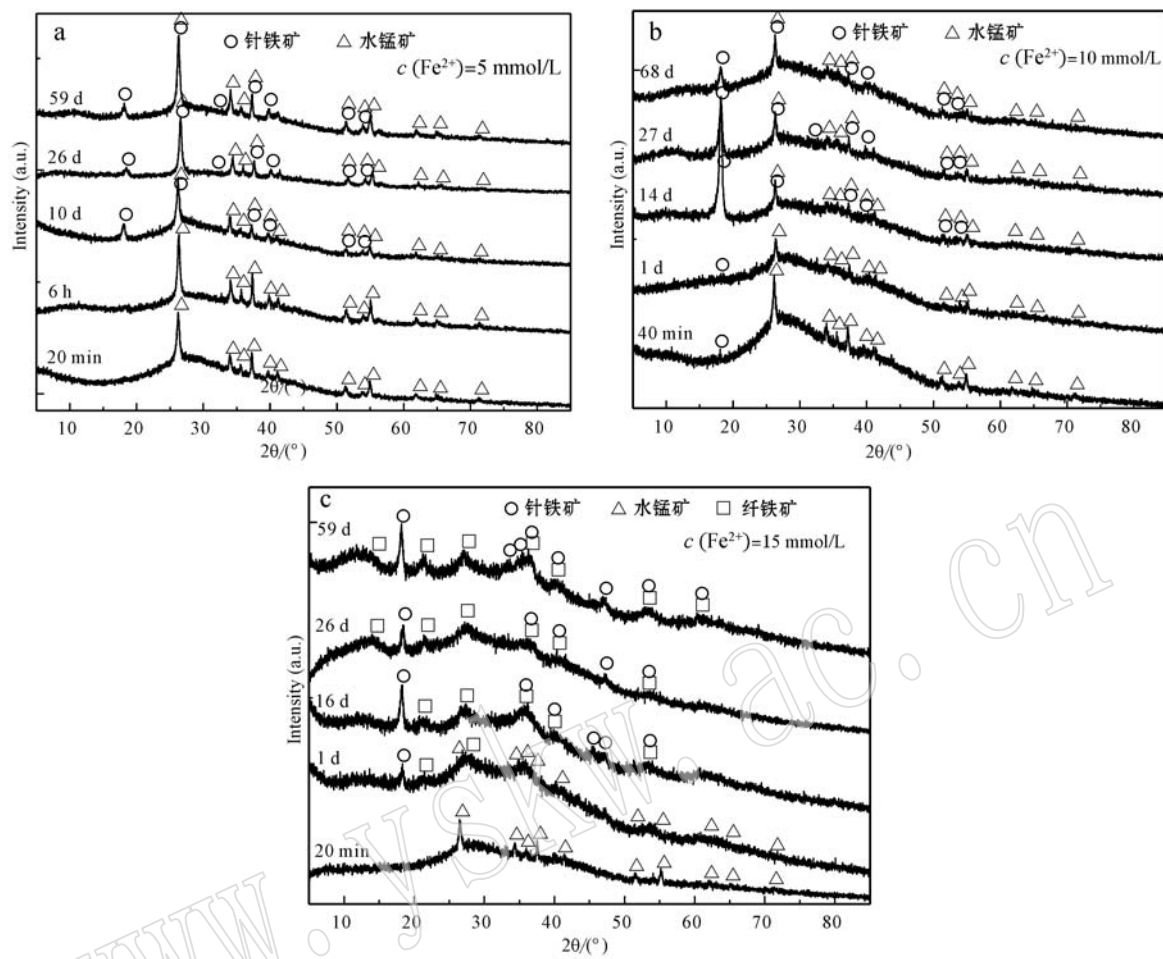


图 5 有氧环境中水锰矿氧化不同浓度 Fe^{2+} 产物的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of solid products from the redox of manganite and Fe^{2+} at different concentrations in air atmosphere

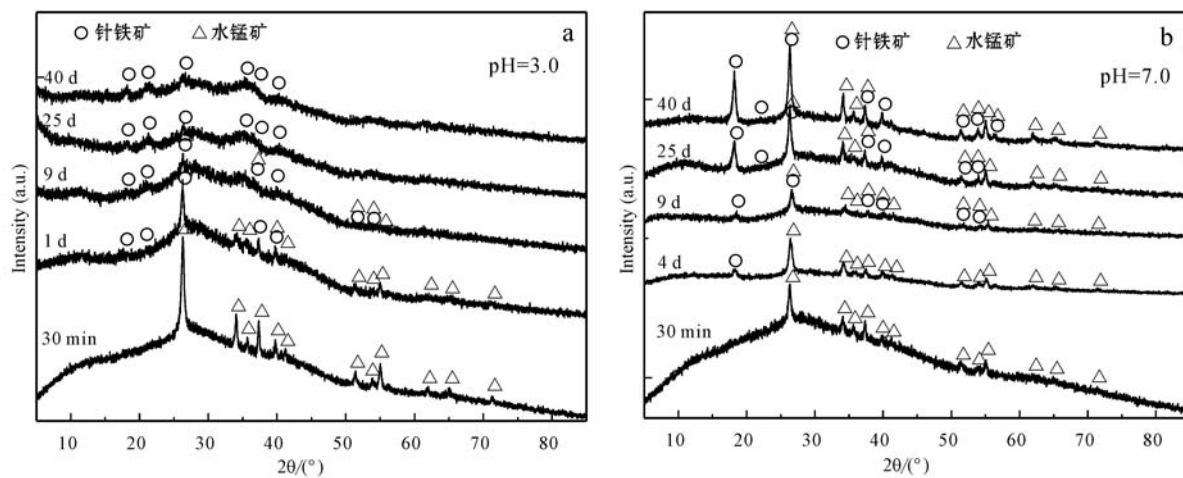


图 6 有氧环境中不同 pH 值条件下水锰矿氧化 Fe^{2+} 产物的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of solid products from the redox of manganite and Fe^{2+} at different pH values in air atmosphere

2.3 水锰矿与 Fe^{2+} 反应动力学

2.3.1 缺氧环境

在缺氧水溶液体系中, pH 值控制为 3.0、5.0 和 7.0, 不同浓度 Fe^{2+} 被水锰矿 (1.0 g/L) 氧化在不同时间段 Fe^{2+} 及释放的 Mn^{2+} 浓度如图 7 所示。

不同初始浓度的 Fe^{2+} 经过 1 h 氧化反应后 Fe^{2+}

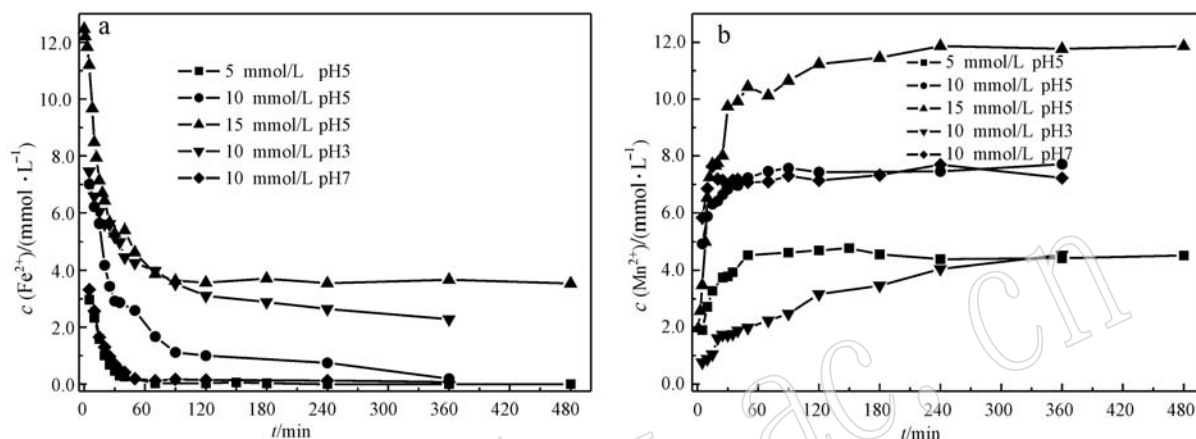


图 7 缺氧的不同 pH 值溶液中水锰矿与不同初始浓度 Fe^{2+} 在反应过程中 Fe^{2+} (a) 和 Mn^{2+} (b) 的浓度

Fig. 7 The concentration of Fe^{2+} (a) and Mn^{2+} (b) in the anoxic systems of manganite and Fe^{2+} of different initial concentrations with different pH values

进一步考察 pH 值对此氧化还原速率的影响。 Fe^{2+} 浓度一定时, Fe^{2+} 下降速率随着 pH 值上升而加快(图 7a), 高浓度 OH^- 利于增加水锰矿表面负电荷, 可增强其吸附 Fe^{2+} 的容量; 在 pH 值为 3.0~7.0 范围内, Mn^{2+} 释放速率随 pH 值升高而加速, 即 pH 值升高有利于加速水锰矿与 Fe^{2+} 的相互反应(图 7b)。这也进一步说明, Fe^{2+} 影响吸附量进而影响其

氧化速率, 而 pH 值对反应速率的影响更为显著。

2.3.2 有氧环境

在开放有氧 pH 值为 5.0 的反应体系中, Fe^{2+} 浓度降低趋势与缺氧情况下表现出相同的趋势, 也即水锰矿对 Fe^{2+} 吸附量随着其初始浓度增加而增加, 且氧化速率也加快(图 8)。在 Fe^{2+} 浓度相同的反应体系中, pH 值降低为 3.0 时, Fe^{2+} 的吸附速率和 Mn^{2+}

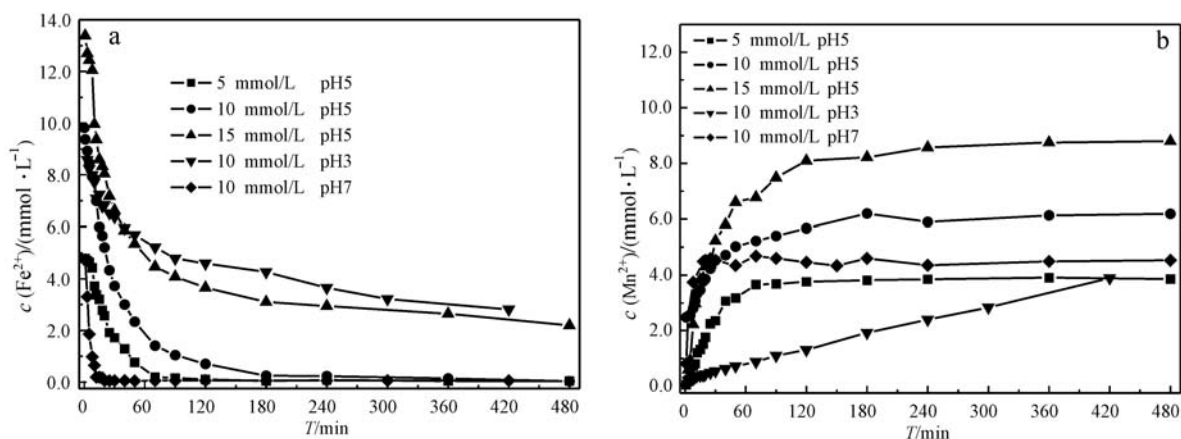


图 8 有氧的不同 pH 值溶液中水锰矿与不同初始浓度 Fe^{2+} 在反应过程中 Fe^{2+} (a) 和 Mn^{2+} (b) 的浓度

Fig. 8 The concentration of Fe^{2+} (a) and Mn^{2+} (b) in the aerobic systems of manganite and Fe^{2+} of different initial concentrations with different pH values

释放速率均减慢;pH 值上升为 7.0 时,其初始阶段下降速率十分显著,且较缺氧环境中的吸附氧化速率也有明显增加。可见,空气中的氧气在高 pH 值体系中发挥了重要作用,这与 Fe^{2+} 氧化生成铁氧化物的氧化还原电位直接相关(Singer and Stumm, 1970)。低 pH 值溶液体系中, Fe^{2+} 氧化速率受氧气分压影响,而高 pH 值溶液体系中,其氧化速率与 $[\text{OH}^-]^2$ 呈正相关(Singer and Stumm, 1970)。

3 结论

表生环境中水锰矿可参与水溶液中 Fe^{2+} 的氧化并在其表面形成针铁矿和纤铁矿。在封闭的体系中,水锰矿吸附氧化 Fe^{2+} 速率随着 Fe^{2+} 浓度和 pH 值升高而加快,而 pH 值影响更为显著;低 pH 值利于生成结晶度较弱的针铁矿,高 pH 值有利于生成纤铁矿,而过量的 Fe^{2+} 可促进纤铁矿向针铁矿的转化,生成结晶度较高的针铁矿。在开放的反应体系中,空气(氧气)的引入能显著提高 Fe^{2+} 的氧化速率和针铁矿结晶度,而对铁氧化物晶体结构类型和水锰矿的化学稳定性影响较小。

References

- Chiu V Q and Hering J G. 2000. Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces. 1. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species[J]. *Environmental Science & Technology*, 34: 2 029~2 034.
- Cornell R M and Schwertmann U. 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*[M]. Weinheim: John Wiley & Sons Ltd., 3-527-30274-3.
- Davranche M, Dia A, Fakhri M, *et al.* 2013. Organic matter control on the reactivity of $\text{Fe}(\text{III})$ -oxyhydroxides and associated As in wetland soils: A kinetic modeling study[J]. *Chemical Geology*, 335: 24~35.
- Dia A, Lauga B, Davranche M, *et al.* 2015. Bacteria-mediated reduction of As(V)-doped lepidocrocite in a flooded soil sample[J]. *Chemical Geology*, 406: 34~44.
- Gao T Y, Shen Y G, Jia Z H, *et al.* 2015a. Interaction mechanisms and kinetics of ferrous ion and hexagonal birnessite in aqueous systems[J]. *Geochemical Transaction*, 16: 16.
- Gao T Y, Shi Y, Liu F, *et al.* 2015b. Oxidation process of dissolvable sulfide by synthesized todorokite in aqueous systems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 290: 106~116.
- Hossain M B, Jahiruddin M, Panaullah G M, *et al.* 2008. Spatial variability of arsenic concentration in soils and plants, and its relationship with iron, manganese and phosphorus[J]. *Environmental Pollution*, 156: 739~744.
- Lefkowitz J P, Rouff A A and Elzinga E J. 2013. Influence of pH on the reductive transformation of birnessite by aqueous $\text{Mn}(\text{II})$ [J]. *Environmental Science & Technology*, 47: 10 364~10 371.
- Li Fangbo, Wang Xugang, Zhou Shungui, *et al.* 2006. Reviews on abiotic transformation of organochlorines on the interface of iron oxides and water in red soil colloids[J]. *Ecology and Environment*, 15(6): 1 343~1 351(in Chinese).
- Liu F, Zhou J, Zhou L, *et al.* 2015. Effect of neutralized solid waste generated in lime neutralization on the ferrous ion bio-oxidation process during acid mine drainage treatment[J]. *Journal of hazardous materials*, 299: 404~411.
- Lu Anhuai, Lu Xiaoying, Ren Ziping, *et al.* 2015. New advances in environmental mineralogy of natural oxides and hydroxides of iron and manganese[J]. *Earth Science Frontiers*, 2: 176~186(in Chinese).
- Luo Yao, Li Shan, Tan Wenfeng, *et al.* 2016. Oxidation process of dissolvable sulfide by manganite and its influencing factors[J]. *Environmental Science*, 37: 1 539~1 545 (in Chinese).
- Neaman A, Martinez C E, Trolard F, *et al.* 2008. Trace element associations with Fe- and Mn-oxides in soil nodules: Comparison of selective dissolution with electron probe microanalysis[J]. *Applied Geochemistry*, 23: 778~782.
- Nelson Y M, Lion L W, Shuler M L, *et al.* 2002. Effect of oxide formation mechanisms on lead adsorption by biogenic manganese (hydr)oxides, iron (hydr)oxides, and their mixtures[J]. *Environmental Science & Technology*, 36: 421~425.
- Pedersen H D, Postma D, Jakobsen R, *et al.* 2005. Fast transformation of iron oxyhydroxides by the catalytic action of aqueous $\text{Fe}(\text{II})$ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(16): 3 967~3 977.
- Pei Qiuming, Li Shehong, Yuan Hongqing, *et al.* 2014. Geological characteristics of the Ronghua manganese deposit in Debao county, Guangxi[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 33(2): 343~354 (in Chinese with English abstract).
- Postma D and Appelo C A J. 2000. Reduction of Mn-oxides by ferrous iron in a flow system: Column experiment and reactive transport

- modeling[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 1 237 ~ 1 247.
- Sherman D M. 2005. Electronic structures of iron(III) and manganese(IV) (hydr)oxide minerals: Thermodynamics of photochemical reductive dissolution in aquatic environments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(13): 3 249~3 255.
- Singer P C and Stumm W. 1970. Acidic mine drainage: the rate-determining step[J]. *Science*, 167: 1 121~1 123.
- Sipos P, Németh T, Kis V K, *et al.* 2008. Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases[J]. *Chemosphere*, 73: 461~469.
- Tang Bingpei, Yang Shijie, Wang Daichang, *et al.* 2014. Effect of sulfur on the species of Fe and As under redox condition in paddy soil[J]. *Environmental Science*, 35(10): 3 851~3 861(in Chinese).
- Xiong J, Koopal L, Weng L P, *et al.* 2015. Effect of soil fulvic and humic acid on binding of Pb to goethite-water interface: Linear additivity and volume fractions of HS in the Stern layer[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 457: 121~130.

附中文参考文献

- 李芳柏, 王旭刚, 周顺桂, 等. 2006. 红壤胶体铁氧化物界面有机氯的非生物转化研究进展[J]. *生态环境*, 15(6): 1 343~1 351.
- 鲁安怀, 卢晓英, 任子平, 等. 2015. 天然铁锰氧化物及氢氧化物环境矿物学研究[J]. *地学前缘*, 2: 176~186.
- 罗 瑶, 李 珊, 谭文峰, 等. 2016. 水锰矿氧化水溶性硫化物过程及其影响因素[J]. *环境科学*, 37: 1 539~1 545.
- 裴秋明, 李社宏, 苑鸿庆, 等. 2014. 广西德保县荣华锰矿床地质特征研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 33(2): 343~354.
- 唐冰培, 杨世杰, 王代长, 等. 2014. 硫素对氧化还原条件下水稻土氧化铁和砷形态影响[J]. *环境科学*, 35(10): 3 851~3 861.