

不同氧化度碱性水钠锰矿氧化 As(III)和 Cr(III) 的动力学特性

徐佳丽^{1,2}, 张 芬¹, 刘 凡¹, 谭文峰¹, 邱国红¹, 冯雄汉¹

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

2. 中国地质大学 环境学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 用批量法研究了 Mn 平均氧化度分别为 4.02、3.85 和 3.70 的碱性水钠锰矿对 As(III)和 Cr(III)氧化的动力学特性。结果表明, 碱性水钠锰矿氧化 As(III)和 Cr(III)先经历准一级动力学反应阶段, 随后表观速率常数(k_{obs})逐渐减小至趋近零, 达到反应平衡, k_{obs} 逐渐减小除了逆反应影响外, 还与产物在矿物表面不断积累, 钝化反应位点有关。初始反应阶段 k_{obs} 随氧化度增加而增大, 氧化 As(III)的 k_{obs} 分别为: 0.095 1、0.039 6 和 0.007 1 min^{-1} ; 氧化 Cr(III)的 k_{obs} 分别为 0.034 2、0.017 8 和 0.014 8 min^{-1} 。氧化 As(III)的初始反应阶段生成的 Mn(II)基本保留在矿物表面, 对反应位点钝化大, 使 k_{obs} 减小速度快。而 Cr(III)氧化初始阶段, Mn(II)释放明显滞后于 Cr(VI)释放, 但随着反应进行逐渐增加, 与 Cr(VI)释放量比值接近于反应计量比。故 Cr(III)氧化生成 Mn(II)对位点的钝化远小于 As(III)氧化, 其初始反应阶段后 k_{obs} 减小速度较慢, 且氧化度越高, 保持一级动力学的初始反应阶段越长, k_{obs} 减小越慢。因此, 水钠锰矿的 Mn 氧化度越高, 氧化 As(III)和 Cr(III)的反应速率越快, As(III)和 Cr(III)在碱性水钠锰矿表面氧化产物的释放行为是影响其反应动力学特性的重要因素。

关键词: 水钠锰矿; Cr(III); As(III); 氧化还原; 动力学

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)06-0975-10

Kinetics of As(III) and Cr(III) oxidation by alkaline birnessites with various average Mn oxidation states

XU Jia-li^{1,2}, ZHANG Fen¹, LIU Fan¹, TAN Wen-feng¹, QIU Guo-hong¹ and FENG Xiong-han¹

(1. Key Laboratory of Arable Land Conservation Middle and Lower Reaches of Yangtze River, Ministry of Agriculture, College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 2. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, 430074 Wuhan, China)

Abstract: Synthetic alkaline birnessites with the average Mn oxidation states of 4.02, 3.85 and 3.70 are applied to investigate the kinetic characteristics of As(III) and Cr(III) oxidation. The results show that initial stage of As(III) and Cr(III) oxidation by Bir-OHs comply with the first order kinetics and then the apparent rate constant (k_{obs}) decrease with the reaction down to zero due to both the effects of the reverse reaction and the reaction site passivation resulting from the product accumulating on the mineral surface. Nearly no Mn(II) release was detected in the initial reaction stage of As(III) oxidation, Mn(II) were adsorbed to the surface of mineral and then shielded the reaction sites, thus the k_{obs} decreased sharply. In contrast, for Cr(III) oxidation, although Mn(II) release lagged behind of Cr(VI) release in the initial reaction stage, then more and more Mn(II)

收稿日期: 2013-09-13; 修订日期: 2013-10-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(41171197, 40971142)

作者简介: 徐佳丽(1983-), 女, 博士研究生, 环境污染修复研究方向, E-mail: xujiali@webmail.hzau.edu.cn; 通讯作者: 冯雄汉, E-mail: fxh73@mail.hzau.edu.cn.

were released to the solution as the reaction went on, the ratios of released Mn(II) to Cr(VI) gradually increased up to the theoretical reaction stoichiometry. The effect of Mn(II) shielding the surface reaction sites in the Cr(III) oxidation is much less than that in the Cr(III) oxidaton, the k_{obs} decreases much slowly after the initial reaction stage. The higher the Mn AOS, the longer it maintained the first order kinetics in the initial reaction stage. Therefore, alkaline birnessite with higher Mn AOS exhibits the more rapid oxidation reaction towards As(III) and Cr(III), and the behavior of product release to the solution is a significant factor determining the kinetics of the reaction.

Key words: birnessite; Cr(III); As(III); redox; kinetics

锰矿物(包括锰氧化物、锰氢氧化物和水合氧化锰)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,不仅对许多重金属元素和过渡元素有很强的吸附固定能力,也能通过氧化As(III)和Cr(III)等变价元素而改变其形态和毒性(Post, 1999; Tebo *et al.*, 2004; Lu, 2004; 孟佑婷等, 2009)。土壤中无机砷主要以As(III)和As(V)两种价态存在,As(III)的毒性比As(V)高60倍,且移动性更强,利用氧化剂先将As(III)氧化为As(V),不仅可以降低其毒性,还可提高除砷效果(谢正苗等, 1991; Oremland and Stolz, 2003; Ying *et al.*, 2013)。在土壤与沉积物中的粘土矿物、氧化铁、氧化铝和氧化锰的组分中,只有氧化锰才能氧化As(III)(Oscarson *et al.*, 1981)。环境中Cr主要以Cr(III)和Cr(VI)形式存在,Cr(VI)为阴离子或络合阴离子,生物毒性是Cr(III)的10至100倍,可溶性高,迁移能力大(Murry and Tebo, 2007)。锰矿物是迄今已知自然界中唯一可氧化Cr(III)的天然无机氧化剂(Weaver *et al.*, 2002; Wadhawan *et al.*, 2013)。

在一些条件下,锰矿物对As(III)/Cr(III)的反应动力学可以成为影响和决定As/Cr在土壤中环境行为的主导因素,对其研究也是揭示As(III)/Cr(III)在土壤表面氧化反应机制的重要途径。就氧化锰矿物而言,矿物类型、组成、结晶度、表面性质、包蔽状况等均影响其氧化As(III)/Cr(III)的动力学,其中矿物类型和Mn(IV)/Mn(III)组成的影响较为显著(Feng *et al.*, 2006, 2007)。As(III)与未覆盖的MnO₂反应遵循一级动力学,包括一个30 min以内的快反应和一个30 min以后的慢反应(Oscarson *et al.*, 1983)。Cr(III)在水钠锰矿表面会以快速形成单齿和双齿两种配合物形式发生氧化,并分别生成Cr(IV)和Cr(V)中间产物(Manning *et al.*, 2002; Foster *et al.*, 2003)。25℃下水钠锰矿、黑锰

矿和软锰矿氧化Cr(III)慢反应的表现动力学常数分别为0.104 min⁻¹、0.267 min⁻¹和0.353 d⁻¹(Chung *et al.*, 1994)。有关锰矿物中Mn(IV)/Mn(III)组成对氧化Cr(III)的影响的报道不尽相同。一种观点认为Mn(IV)含量高有利于Cr(III)的氧化。如Mn(IV)含量高的天然水钠锰矿和钙锰矿对Cr(III)的氧化速率比Mn(III)含量高的天然硬锰矿快(Kim *et al.*, 2002);几种土壤及铁锰结核对Cr(III)的氧化量与其Mn(IV)含量大小顺序一致(Negra, *et al.*, 2005; Tan *et al.*, 2005)。另一种观点则认为Mn(III)含量高有利于Cr(III)的氧化。与水钠锰矿和软锰矿相比,黑锰矿的Mn(III)含量高,且PZC高,但其氧化Cr(III)的速度最快(Chung *et al.*, 1994); Weaver等(2003)比较6种不同高价锰矿物和黑锰矿对Cr(III)的氧化也表明,黑锰矿的氧化能力最强,也最为持久。可见,不同的研究结果原因在于Mn(IV)/Mn(III)组成和锰矿物类型共同影响其氧化Cr(III)的动力学特性,二者影响和作用特点难以区分。DFT计算表明,与Mn(III)位点相比,Mn(IV)位点吸附As(III)活性更强,氧化As(III)电子转移速率更快(Zhu *et al.*, 2009)。但锰矿物中Mn(IV)/Mn(III)组成对As(III)氧化的实验研究仍未见报道。

水钠锰矿(birnessite)是土壤中广泛存在、由一层MnO₆八面体与一层水分子交互堆叠而成的层状锰矿物,其Mn的平均氧化度(氧化度)随形成环境和条件不同而各异。碱性水钠锰矿结构中的Mn主要为Mn(III)和Mn(IV),而Mn(II)较少。不同氧化度的碱性水钠锰矿可以视为不同Mn(III)和Mn(IV)比例组成的水钠锰矿(Drits *et al.*, 2007)。为了揭示Mn(IV)/Mn(III)组成(即氧化度)单一因素对锰矿物氧化特性的影响,Nico与Zasoski(2000)考察δ-MnO₂氧化Cr(III)的特性后认为,表面Mn(III)是反应的活性中心,被焦磷酸盐络合的Mn(III)越多,氧化Cr(III)的速率越低。经焦磷酸盐络合得到

系列不同氧化度水钠锰矿进行氧化动力学实验表明,不同Mn(IV)/Mn(III)组成的水钠锰矿氧化Cr(III)初始氧化速率相近,水钠锰矿结构中的Mn(III)并非单一的反应活性中心,反应新生成的Mn(III)具有较高的反应速率(谭军凤等,2009)。为了进一步明确Mn(IV)/Mn(III)组成对锰矿物氧化特性的影响和作用特点,本研究用不同比例的 MnO_4^-/Mn^{2+} 在强碱性条件下合成得到不同氧化度碱性水钠锰矿为对象,考察其对As(III)和Cr(III)的氧化动力学特性,探讨氧化度对锰矿物氧化As(III)和Cr(III)动力学的影响及其机制。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂有 $KMnO_4$ 、 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 、NaOH、 $NaAsO_2$ 、 $Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$ 、 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 、 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 、 $NaNO_3$ 、浓 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 $KSbOC_4H_4O_6 \cdot (NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 、 $C_6H_8O_6$ 、丙酮、二苯碳酰二肼,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

主要仪器有X射线粉末衍射仪(XRD,Cu-K α ,波长0.154 nm,管压40 kV,管流40 mA,扫描速度 $10^\circ/\text{min}$,D8 ADVANCE,德国布鲁克公司);全自动比表面和孔径分布分析仪(Quantachrome Autosorb-1 JEDL-6390/LV,英国马尔文仪器公司);原子吸收光谱仪(AAS Z-5000型,日本日立公司);扫描电镜(FESEM,加速电压5 kV,JSM-6700F,日本电子);X射线光电子能谱仪(XPS,Al-K α ,真空 3×10^{-9} Pa, VG Multilab 2000型,英国VG公司)。

1.2 碱性水钠锰矿的合成及表征

不同氧化度碱性水钠锰矿在碱性条件下合成,控制不同 $KMnO_4/MnCl_2$ 比例,以得到不同氧化度的矿物(Zhao *et al.*, 2009)。称取3.98 g $KMnO_4$,定容至125 mL。分别称取质量为12.37、9.90和4.95 g的 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 并定容至125 mL。称取44 g NaOH定容至250 mL。将 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 溶液倒入1 L的烧杯中搅拌,同时加入配制好的NaOH溶液,混合均匀后缓慢匀速引入含 $KMnO_4$ 溶液,搅拌反应约3 h,然后将溶液体系放入60 $^\circ\text{C}$ 的烘箱中老化12 h。合成的物质经去离子水(或蒸馏水)洗涤至电导为20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下,然后冻干至恒重,研磨过75目筛后备用。合成产物用XRD鉴定为水钠锰矿,锰的平

均氧化度测定采用草酸法(Feng *et al.*, 2004)。比表面积采用Quantachrome Autosorb-1型全自动比表面仪测定,化学组成中的K和Na用火焰光度计测定。通过改进的盐滴定法(Tan *et al.*, 2008)测定电荷零点。

1.3 碱性水钠锰矿对As(III)和Cr(III)的氧化

室温下,用少量0.1 mol/L的 $NaNO_3$ 溶液将0.05 g的碱性水钠锰矿润湿,以使搅拌速度和矿物的水合作用对实验的影响降至最低。然后加入100 mL pH值为 7 ± 0.03 、浓度为0.2 mM的As(III)($NaAsO_2$)溶液,固液比0.5 g/L。反应后,用0.45 μm 微孔滤膜过滤锰氧化物,滤液保留待测。As(V)用钼锑抗比色测定法(Oscarson *et al.*, 1983), Mn^{2+} 用原子吸收法测定。

Cr(III)氧化实验方法和步骤同As(III)氧化实验。加入的Cr(III)为100 mL, pH值为 4 ± 0.03 、浓度为1 mM的 $Cr(NO_3)_3$ 溶液。Cr(VI)用二苯碳酰二肼分光光度法测定(Bartlett and James, 1979)。 Mn^{2+} 和总Cr用ICP测定。

1.4 反应过程中碱性水钠锰矿表面光电子能谱分析

取反应过程中的样品,离心分离矿物后用少量0.1 mol/L的 $NaNO_3$ 润洗2次,空气晾干后在VG Multilab2000 X射线多功能电子能谱仪上进行光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)测试。采用X射线源为Al K α ,能量1486 eV,真空度为 3×10^{-9} Torr。用大焦斑模式采集谱图,全谱扫描通能为100 eV,能量步长1.0 eV;窄区谱扫描通能为25 eV,能量步长为0.1 eV。以污染碳C 1s(284.62 eV)作荷电校正。图谱用Thermo Avantage软件分析, $Mn 2p_{3/2}$ 多峰拟合方法和参数见文献(Yin *et al.*, 2012)。

2 结果与分析

2.1 供试碱性水钠锰矿的基本性质

供试的碱性水钠锰矿其氧化度分别为4.02、3.85和3.70,依次命名为Bir-OH1、Bir-OH2和Bir-OH3,其化学组成分别为 $K_{0.04}Na_{0.02}MnO_{2.04}(H_2O)_{1.22}$ 、 $K_{0.02}Na_{0.02}MnO_{1.95}(H_2O)_{1.11}$ 、 $K_{0.02}Na_{0.02}MnO_{1.87}(H_2O)_{1.04}$ (表1)。随着氧化度的降低,K/Na含量有所减少,Mn含量有所增加,但其比表面积变化不大。系列碱性水钠锰矿的电荷零点在1~2之间,并随氧化度的增加而减小(数据略)。

表 1 供试碱性水钠锰矿的基本性质

Table 1 Basic properties of synthesized OH-birnessites

样品名	氧化度	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	化学组成
Bir-OH1	4.02	76.14	$\text{K}_{0.04}\text{Na}_{0.02}\text{MnO}_{2.04}(\text{H}_2\text{O})_{1.22}$
Bir-OH2	3.85	81.63	$\text{K}_{0.02}\text{Na}_{0.02}\text{MnO}_{1.93}(\text{H}_2\text{O})_{1.11}$
Bir-OH3	3.70	79.38	$\text{K}_{0.02}\text{Na}_{0.02}\text{MnO}_{1.87}(\text{H}_2\text{O})_{1.04}$

2.2 碱性水钠锰矿与 As(III) 氧化反应动力学

2.2.1 As(III) 氧化初始表观速率常数 (k_{obs})

pH 值为 7.0 的条件下, MnO_2 对 As(III) 的氧化反应式可表示为式 (1):



其动力学模型可用式 (2) 来描述:

$$-d[\text{As(III)}]/dt = k[\text{MnO}_2][\text{As(III)}][\text{H}^+] - k_{-1}[\text{Mn(II)}][\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}_2\text{O}] \quad (2)$$

在初始反应阶段, 产物浓度较小, 可忽略逆反应的影响。与 As(III) 相比, 体系控制 MnO_2 大大过量 ($c_{\text{MnO}_2}/c_{\text{H}_3\text{AsO}_3} = 25$), 反应过程中其浓度可视为常数。反应过程中, 受弱酸 H_3AsO_4 和 H_3AsO_3 的缓冲作用, pH 值变化较小, $[\text{H}^+]$ 可视为常数。研究表明 MnO_2 氧化 As(III) 是对 As(III) 的一级反应 (Oscarson *et al.*, 1983), 故初始反应阶段动力学方程可简

化为如下的准一级动力学方程式 (3):

$$-d[\text{As(III)}]/dt = k_{\text{obs}}[\text{As(III)}] \quad (3)$$

对 (3) 式积分得:

$$\ln(c/c_0) = -k_{\text{obs}}t \quad (4)$$

即 $\ln(c/c_0)$ 与反应时间 t 成线性关系, 斜率 k 即为表观速率常数 k_{obs} , 其大小直接反映了氧化反应进行的快慢。式中: c 为 As(III) 即时浓度 (mg/L); c_0 为 As(III) 初始浓度 (mg/L); t 为反应时间 (min)。NaF 解吸氧化后的水钠锰矿表明, As(V) 在水钠锰矿表面的吸附量较低, 故反应过程中 As(III) 的浓度用起始 As(III) 浓度减去 As(V) 浓度表示。

以 $\ln(c/c_0)$ 对 t 作图, 并对该反应前期阶段的初始反应速率作准一级动力学拟合如图 1 所示。Bir-OH1 的前 3 分钟 $\ln(c/c_0)$ 与 t 呈现很好的线性关系 ($r = -0.992$, 极显著; $N = 8$ 时, $r_{0.05} = 0.707$, $r_{0.01} = 0.835$)。Bir-OH2 的前 5 分钟 $\ln(c/c_0)$ 与 t 呈现很好的线性关系 ($r = -0.996$, 极显著; $N = 6$ 时, $r_{0.05} = 0.811$, $r_{0.01} = 0.917$)。Bir-OH3 的前 17 分钟 $\ln(c/c_0)$ 与 t 呈现很好的线性关系 ($r = -0.993$, 极显著)。这说明供试碱性水钠锰矿 Bir-OH1、Bir-OH2 和 Bir-OH3 对 As(III) 的初始氧化阶段均符合准一级动力学。

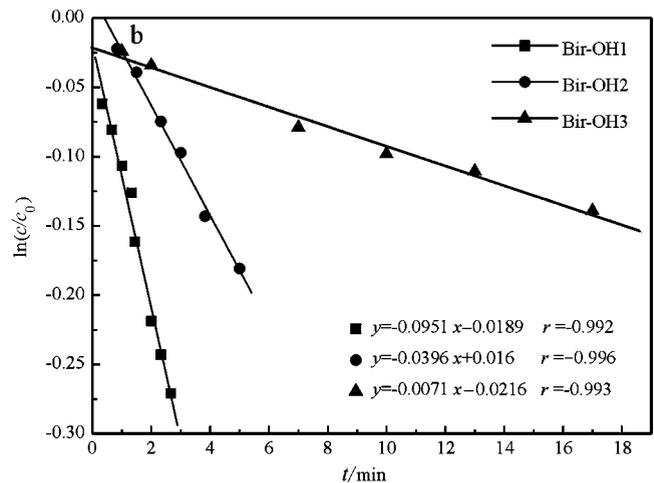
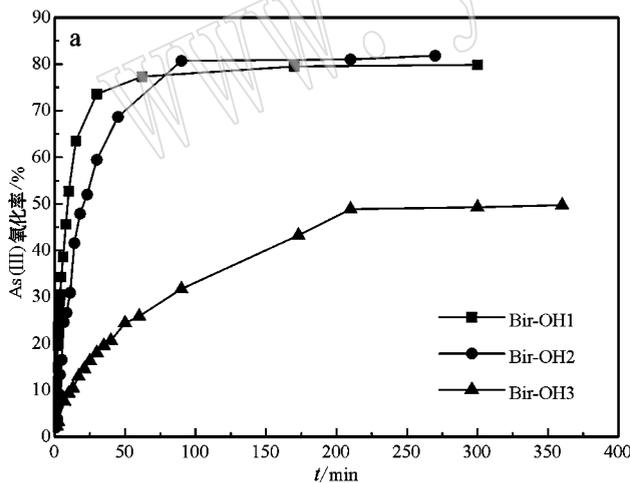


图 1 碱性水钠锰矿氧化 As(III) 的动力学曲线 (a) 和一级动力学拟合 (b)

Fig. 1 Kinetic curve of As(III) oxidation with Bir-OHs (a) and simulation by the first order model (b)

2.2.2 As(III) 氧化反应过程中锰的释放

高氧化度的碱性水钠锰矿 Bir-OH1 和 Bir-OH2 在整个氧化还原反应过程中, 虽然生成的 As(V) 含量逐渐增大, 但 AAS 并未检测出溶液中有 Mn^{2+} 的释放, 而低氧化度的 Bir-OH3 在反应约 3 h 之后, 基本达到平衡时才检测到有少量的 Mn^{2+} 释放 (图 2)。

因此, 除 Bir-OH3 在反应后期有 Mn^{2+} 释放外, 碱性水钠锰矿氧化 As(III) 生成的 Mn^{2+} 基本吸附在矿物表面上, 并可能在表面上形成了 Mn(OH)_2 ($K_{\text{sp}} 1.9 \times 10^{-13}$) 或 $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$ ($K_{\text{sp}} 1.9 \times 10^{-29}$) 沉淀, 这必然会钝化反应位点, 降低反应速率, 阻止 As(III) 的氧化 (Tournassat *et al.*, 2002)。

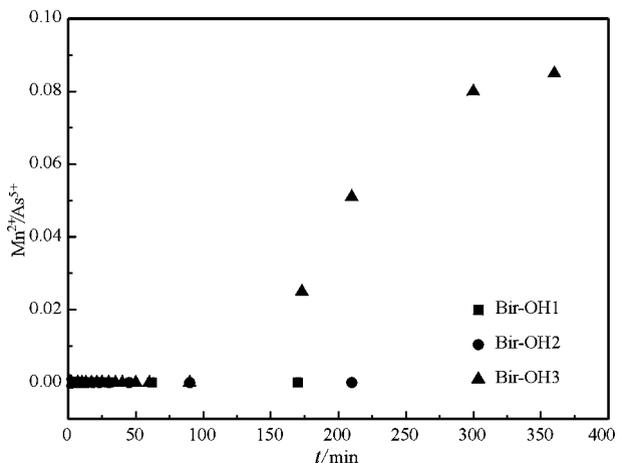


图 2 As(III) 氧化反应锰释放量与时间的关系
Fig.2 Relationship between amount of released Mn^{2+} and reaction time

2.2.3 As(III) 氧化过程中碱性水钠锰矿的形貌变化

分别在 Bir-OH1 与 As(III) 反应的 15 min 和 120 min 取样,用 SEM 表征其形貌变化。反应初期 15 min 时矿物表面为光滑的片状形貌(图 3a),而到反应后期 120 min 时,反应基本达到平衡,矿物边缘较模糊,表面粗糙度增加,表面颗粒状物质较多(图 3b)。这可能是由于反应造成矿物部分溶解和表面形成沉淀所致。

2.2.4 矿物表面元素 Mn 的形态变化

分别在 Bir-OH1 与 As(III) 反应的 20 s、2 min、15 min 和 120 min 取样,用 XPS 表征矿物表面不同形态的 Mn。不同反应时间 Mn 元素高精度窄区 Mn ($2p_{3/2}$) 谱和 15 min 样品谱图拟合分别见图 4a、4b。

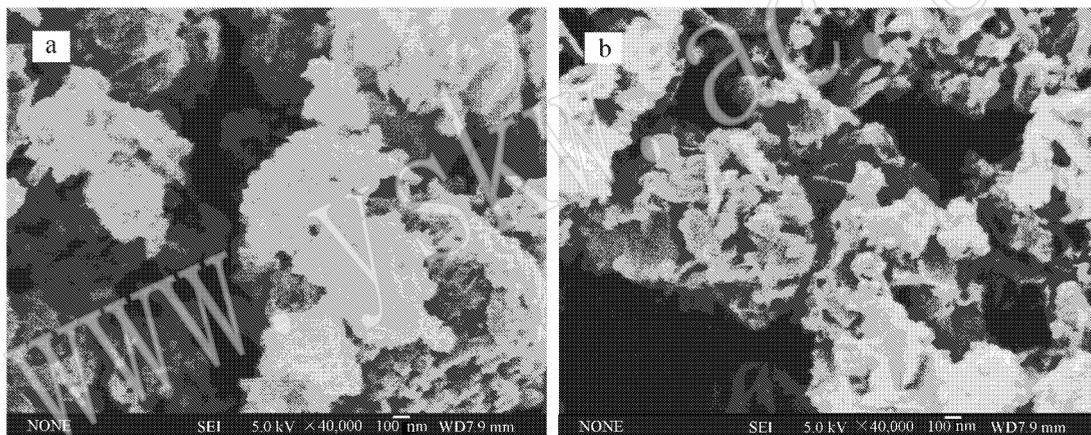


图 3 Bir-OH1 氧化 As(III) 不同反应时间的 SEM 图
Fig.3 SEM images of Bir-OH1 after reaction with As(III) at different reaction times

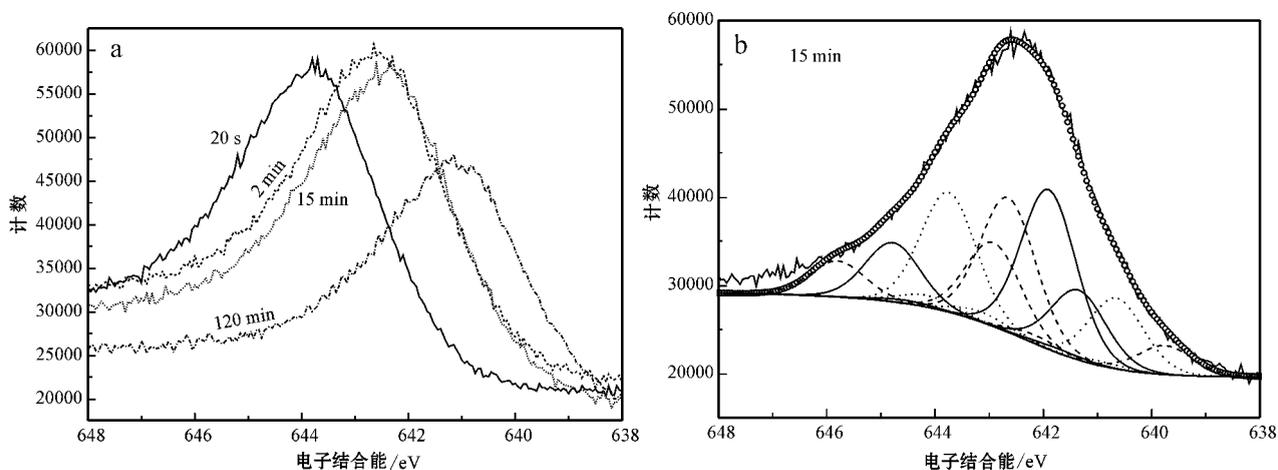


图 4 Bir-OH1 氧化 As(III) 不同反应时间的 Mn($2p_{3/2}$) 谱图(a)和反应 15 min Mn($2p_{3/2}$) 拟合谱图(b)
Fig.4 Mn($2p_{3/2}$) spectra of Bir-OH1 after reaction with As(III) at different reaction times(a) and fitting of Mn($2p_{3/2}$) XPS spectra of Bir-OH1 after reaction with As(III) at 15 min(b)

随反应进行,水钠锰矿表面的高价锰含量逐渐降低,低价锰含量逐渐升高(表 2)。Mn(IV)含量从 20 s 时的 89.19% 减小到 120 min 时的 30.27%, Mn(III)和 Mn(II)含量由 20 s 时的 8.59% 和 2.22% 增加到 120 min 时的 33.62% 和 36.11%。这与上述 A(III)氧化过程生成的 Mn(II)吸持在矿物表面的结果一致,也表明反应过程中表面产生了 Mn(III)。

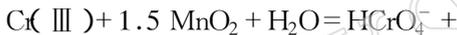
表 2 Bir-OH1 不同氧化时间阶段产物表面的锰组成
Table 2 Near surface content of different Mn species for Bir-OH1 at different reaction stages

	20 s	2 min	15 min	120 min
Mn(II)	2.22%	16.47%	22.84%	36.11%
Mn(III)	8.59%	11.50%	20.10%	33.62%
Mn(IV)	89.19%	72.03%	57.06%	30.27%

2.3 碱性水钠锰矿与 Cr(III) 氧化反应动力学

2.3.1 Cr(III) 氧化的初始表观速率常数 (k_{obs})

pH 值为 4.0 的条件下, MnO_2 对 Cr(III) 的氧化反应式可表示为式 (5):



其动力学模型可用式 (6) 来描述:

$$-d[Cr(III)]/dt = k [MnO_2][Cr(III)] - k_{-1} [Mn(II)][HCrO_4^-][H^+] \quad (6)$$

同理,初始反应阶段式 (6) 可以简化为准一级动力学方程 (Kim *et al.*, 2002):

$$-d[Cr(III)]/dt = k_{obs}[Cr(III)] \quad (7)$$

对 (7) 式积分得:

$$\ln(c/c_0) = -k_{obs}t \quad (8)$$

即 $\ln(c/c_0)$ 与反应时间 t 成线性关系,斜率 k 即为表观速率常数 k_{obs} ,其大小直接反映了氧化反应进行的快慢。式中: c 为 Cr(III) 即时浓度 (mg/L); c_0 为 Cr(III) 初始浓度 (mg/L); t 为反应时间 (min)。 KH_2PO_4 解吸氧化后的碱性水钠锰矿表明, Cr(VI) 在矿物表面的吸附量较低,体系中 Cr(III) 浓度可用起始 Cr(III) 浓度与 Cr(VI) 浓度的差表示。

以 $\ln(c/c_0)$ 对 t 作图,并对该反应前 5 min 的初始反应速率作准一级动力学拟合,如图 5 Bir-OH1、Bir-OH2 和 Bir-OH3 的前 5 分钟 $\ln(c/c_0)$ 与 t 均呈现很好的线性关系。

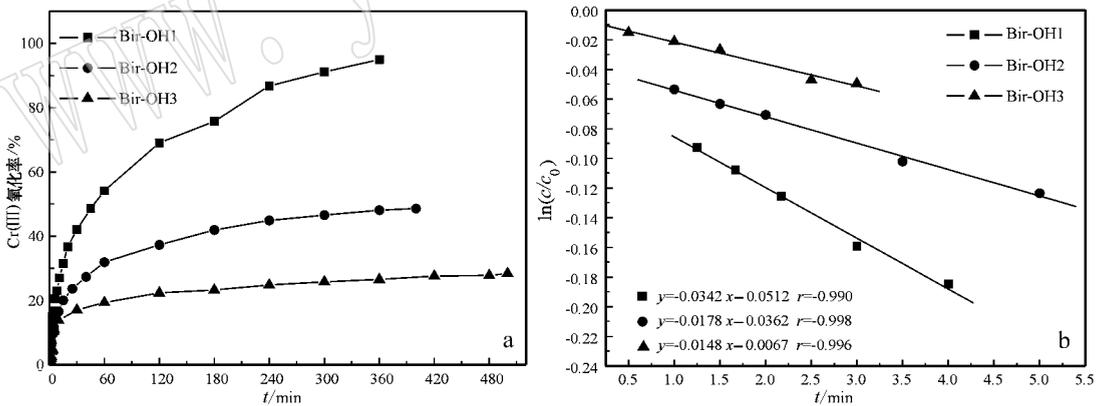


图 5 碱性水钠锰矿氧化 Cr(III) 的动力学曲线 (a) 和一级动力学拟合 (b)

Fig. 5 Kinetic curve of Cr(III) oxidation with Bir-OHs (a) and simulation by the first order model (b)

2.3.2 Cr(III) 氧化反应过程中锰的释放

上述反应条件下,3 种碱性水钠锰矿氧化 Cr(III) 的整个过程和前 6 分钟初始反应阶段 Mn^{2+} 释放量随时间的变化关系(图 6)。在反应初始几分钟内,较低氧化度的 Bir-OH3 释放 Mn^{2+} 浓度最高,而随着反应的进行,高氧化度的 Bir-OH1 反应体系中释放 Mn^{2+} 浓度逐渐增大,到了反应后期远远高于 Bir-OH2 和 Bir-OH3。原因可能是,较低氧化度矿物

中 Mn(III) 的含量较高,反应前期氧化等量的 Cr(III) 释放的 Mn^{2+} 较多(见式 9~11)。另外,较低氧化度矿物本身含有较多的 Mn(III),在酸性反应介质中部分也会歧化反应生成 Mn(II) (Lafferty *et al.*, 2010) 这些使其反应初始阶段 Mn(II) 的释放量较高。反应后期, Bir-OH1 对 Cr 的氧化量远大于 Bir-OH2 和 Bir-OH3 释放的 Mn(II) 大大增加,反超过了低氧化度水钠锰矿。

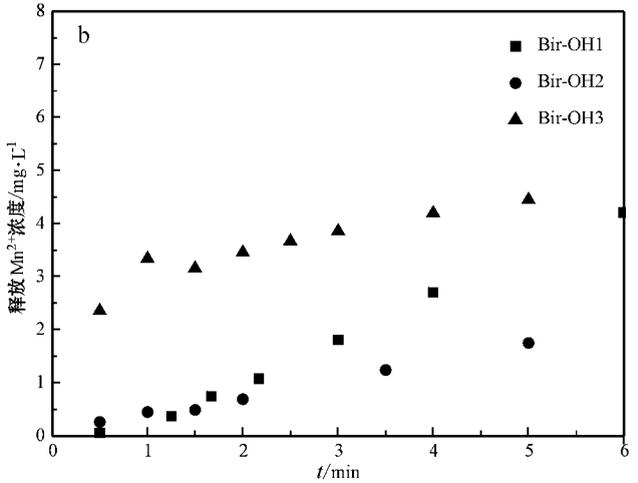
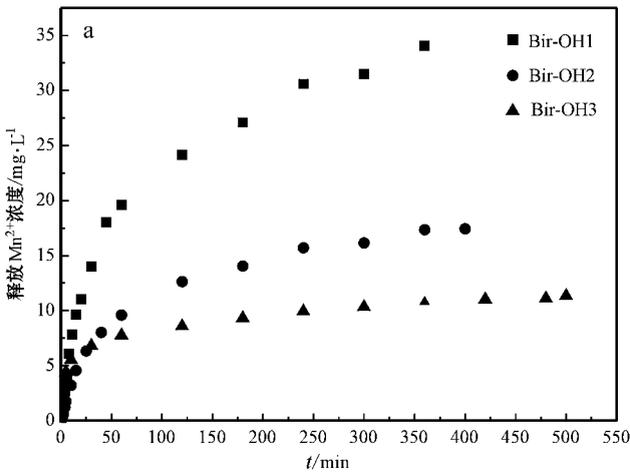


图 6 Cr(III) 氧化过程释放锰浓度的变化

Fig. 6 Relationship between amount of released Mn²⁺ and reaction

不同氧化度水钠锰矿与 Cr(III) 反应释放 Mn²⁺ 的理论化学计量比可用下列化学方程式简单表示：

Bir-OH1 AOS : 4.02



Bir-OH2 AOS : 3.85



Bir-OH3 AOS : 3.70



故不同氧化度水钠锰矿氧化 Cr(III) 过程中生成 Mn(II) 和 Cr(VI) 的摩尔比接近 1.5, 也即 1.5 Mn(II) / Cr(VI) 比值接近于 1, 三种矿物分别为 0.99、1.08 和 1.17。对比不同氧化度水钠锰矿释放 Mn²⁺ 的理论量与实验值可知, 初始反应阶段, Bir-OH1 和 Bir-OH2 氧化 Cr(III) 的 Mn(II) 释放明显滞后于 Cr(VI) 的释放, 随着反应的进行, Mn(II) 的释放量逐渐增加, 与溶液中生成的 Cr(VI) 的摩尔比值接近反应理论计量比 (图 7, 直线表示 MnO₂ 与 Cr(III) 反应释放 Mn(II) / Cr(VI) 的理论比值)。其原因有: ① 碱性水钠锰矿的 PZC 较低 (1~2), 在反应条件下带负电荷, 对带正电荷 Mn(II) 的吸附亲和力大于带负电荷的 Cr(VI)。随着反应进行, Mn(II) / Cr(VI) 在表面吸附逐渐趋于平衡, 氧化生成的大量 Mn(II) / Cr(VI) 不断释放到溶液中; ② 对 Bir-OH3, 初始反应阶段 Mn(II) 的释放量远大于溶液中生成的 Cr(VI) 可能与低氧化度的 Bir-OH3 通过 Mn(III) 歧化反应向溶液释放 Mn(II) 有关, 且 Bir-OH3 的 PZC 相对较高, 对 Mn 的吸附亲和力也较 Bir-OH1 和 Bir-OH2

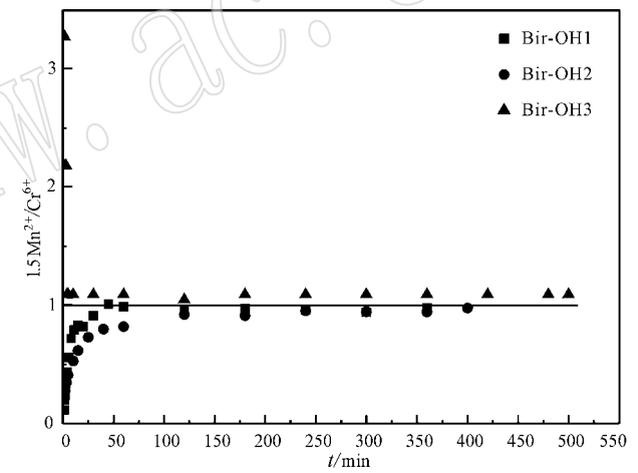


图 7 Cr(III) 氧化反应锰释放量与时间的关系

Fig. 7 Relation between amounts of released Mn²⁺ and reaction time

弱, 有利于 Mn(II) 的释放; ③ 随着反应的进行, Bir-OH3 的 Mn(II) 释放量与溶液中生成的 Cr(VI) 的摩尔比值趋于恒定, 且稍大于氧化度较高的 Bir-OH1 和 Bir-OH2, 这与其氧化度较低, 氧化过程释放 Mn 较多相符。由碱性水钠锰矿氧化 Cr(III) 的 Mn(II) / Cr(VI) 释放量很快达到反应理论计量比可知, 与氧化 As(III) 相比, 碱性水钠锰矿氧化 Cr(III) 过程中产物的释放速率较快, 矿物表面吸持 Mn(II) 较少, 对反应位点钝化小, 这有利于 Cr(III) 氧化。

2.3.3 Cr(III) 氧化过程中碱性水钠锰矿的形貌变化
选取氧化度最高的试样 Bir-OH1, 反应 60 min 和 360 min 的矿物形貌如图 8 所示。反应 60 min

时,矿物表面聚集了一些颗粒状物质(图 8a)。反应达到平衡时即 360 min 时,矿物边缘依然清晰,片状矿物与颗粒状物质堆积在一起(图 8b)。这与上述

Cr(III)氧化过程产物 Cr(VI)和 Mn(II)释放量高、表面生成沉淀较少的结果一致。

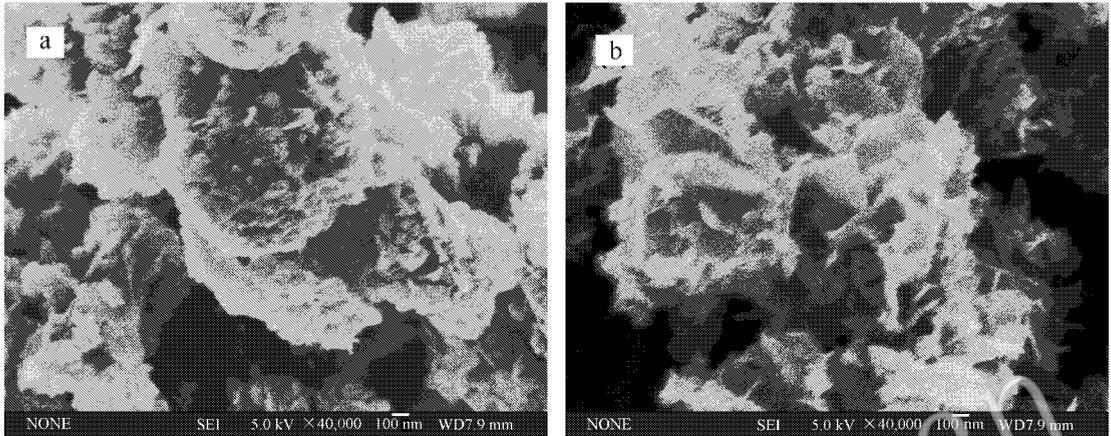


图 8 Bir-OH1 氧化 Cr(III) 不同反应时间的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of Bir-OH1 after reaction with Cr(III) at different reaction times

2.3.4 不同反应时间矿物表面元素的 XPS 分析

用 XPS 表征水钠锰矿与 Cr(III) 不同反应阶段表面 Mn 的形态见表 3。随着氧化过程的进行,产物表面的 Mn(IV) 含量在减少, Mn(III) 变化较小, Mn(II)

含量增加。与 As(III) 氧化相比, Cr(III) 氧化过程中 Mn(II) 的增加速率较慢,且 Mn(III) 增加不明显。这可能是由于后者生成的 Mn(II) 大部分释放到溶液中,表面 Mn(II) 的吸持量较少,同时表面吸持 Mn(II) 与 Mn(IV) 生成 Mn(III) 的量也较少。

2.4 碱性水钠锰矿氧化 As(III) 和 Cr(III) 动力学对比

由准一级动力学拟合三种矿物氧化 As(III) 和 Cr(III) 的全反应过程如图 9 所示。整个反应阶段,数据点均不成直线,表明反应过程中经历了多个动力学阶段。若把图中每两个数据点连成直线的斜率近似作为两点时间段内的表观平均速率常数。对 As(III) 氧化,尽管初始反应阶段(0~18 min)符合准

表 3 不同氧化时间阶段产物表面的锰组成

Table 3 Near surface content of different Mn species for Bir-OH1 at different reaction stages

	30 s	100 s	60 min	360 min
Mn(II)	11.57%	13.71%	17.00%	42.12%
Mn(III)	24.10%	23.80%	25.91%	33.13%
Mn(IV)	64.33%	62.49%	57.09%	24.75%

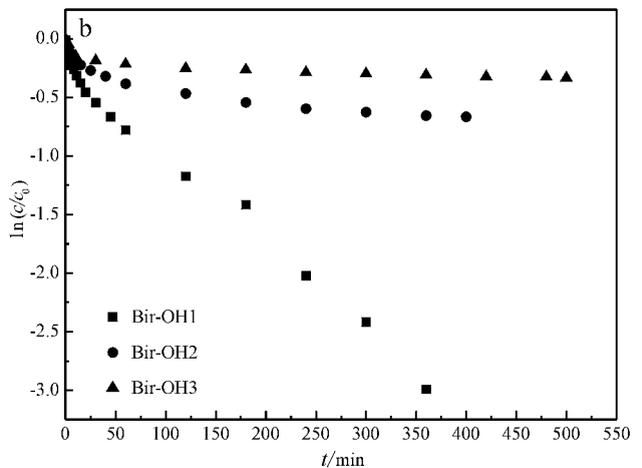
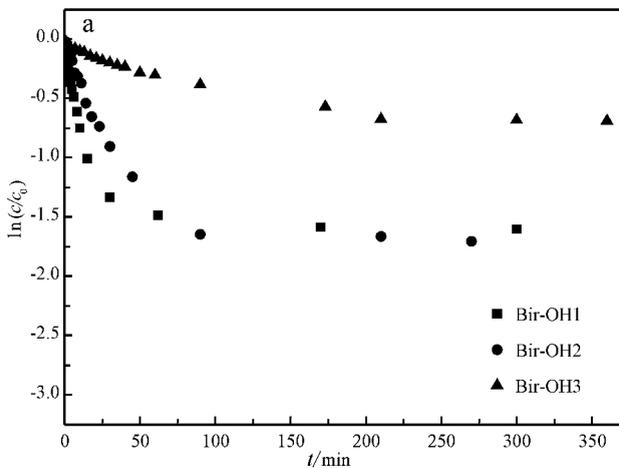


图 9 碱性水钠锰矿氧化 As(III) (a) 和 Cr(III) (b) 整个反应过程反应准一级动力学拟合

Fig. 9 First-order fittings to the whole process of As(III) (a) and Cr(III) (b) oxidation by OH-birnessites

一级动力学,但随着反应的进行,曲线趋近于水平,速率常数减小速度快,最后趋于零,即达到反应平衡。这表明As(III)氧化生成的Mn(II)和As(V)在溶液和矿物表面积累对矿物表面位点的钝化作用较大,造成反应速率常数快速减少。

与As(III)氧化相比,Cr(III)氧化的表观平均速率常数随反应时间减小慢得多,这与它们反应过程中产物Mn²⁺释放特点一致。且Bir-OH1保持较高氧化速率明显比Bir-OH2和Bir-OH3更持久,因此Bir-OH1中Mn(IV)含量高,反应活性更强。此外,Bir-OH1反应过程生成的Mn²⁺相对较少(式9~11),对表面钝化较小,也使其反应更持久。

3 讨论

以往报道中,在研究锰矿物氧化度对As(III) Cr(III)氧化的影响时常采用不同结构锰矿物作比较(Chung, *et al.*, 1994; Weaver and Hochela, 2003),由于氧化度和结构同时影响反应,这显然不能得到氧化度本身的影响规律。本文Bir-OH1、Bir-OH2和Bir-OH3具有相同的层状结构,其对As(III) Cr(III)氧化特性的差异可归结为氧化度单一因素的影响。由以上结果可知,不同氧化度的碱性水钠锰矿Bir-OH1、Bir-OH2和Bir-OH3初始氧化阶段均符合准一级动力学,氧化度越高,对As(III) Cr(III)的平衡氧化量越大,表观速率常数 k_{obs} 越大。有研究表明, δ -MnO₂表面Mn(III)是Cr(III)氧化反中心,Mn(III)越多,氧化速率越快(Nico and Zasoski, 2000)。本文的研究结果表明,碱性水钠锰矿中的Mn(III)的反应活性比Mn(IV)更弱,即Mn(III)的氧化容量和动力学速率常数小于Mn(IV)(谭军凤等, 2009),仅含Mn(III)的水钠锰矿对Cr(III)的平衡氧化量和反应速率远低于碱性水钠锰矿(数据略)。可见,影响Mn(III)和Mn(IV)的相对活性大小与矿物的结构类型密切相关,不同结构的矿物Mn(III)和Mn(IV)的相对活性大小可能表现完全相反。这可能是报道中有关锰矿物中Mn(IV) Cr(III)组成对锰矿物氧化As(III) Cr(III)的影响不尽相同的原因。

Cr(III)和As(III)在碱性水钠锰矿表面氧化虽均属于溶液中的非均相表面反应,但二者具有不同的反应特性。一方面,其氧化还原电位不同,影响其平衡氧化量。再者,二者产物的吸附和溶解特性差异使其释放特点不同,影响其反应速率和氧化率

(Feng *et al.*, 2006, 2007; Lafferty *et al.*, 2010)。此外,Cr(III)和As(III)在溶液中具有不同的电荷特征,在通常土壤pH值条件下,As(III)主要以中性分子和负离子形式存在,而Cr(III)则是正离子,电荷性质差异使Cr(III)和As(III)在碱性水钠锰矿表面的吸附特点和机制应有所不同,这势必影响其电子传递和反应历程(Zhu *et al.*, 2009),从而造成动力学特性的差异,这有待深入探讨。

4 结论

碱性水钠锰矿的电荷零点在1~2之间,随矿物Mn平均氧化度的增加而减小。Mn平均氧化度和氧化产物的释放行为是影响其反应动力学特性的重要因素。碱性水钠锰矿氧化As(III)和Cr(III)先经历准一级动力学初始反应阶段,随后表观速率常数(k_{obs})逐渐减小,最后接近于零,达到反应平衡。初始反应阶段 k_{obs} 随氧化度增加而增大,氧化As(III)分别为0.095 1、0.039 6和0.007 1 min⁻¹;氧化Cr(III)分别为0.034 2、0.017 8和0.014 8 min⁻¹。初始反应阶段后 k_{obs} 逐渐减小,除了逆反应的影响外,还与产物在矿物表面不断积累,钝化反应位点有关。Cr(III)氧化过程,产物Mn(II)在矿物表面的吸附和对反应位点的钝化作用远小于氧化As(III)过程,其初始反应阶段后 k_{obs} 减小速度较慢,且氧化度越高,保持一级动力学的初始反应阶段越长, k_{obs} 减小速度越慢。以上结果为深入认识氧化锰等矿物与变价元素的相互作用、影响因素及其环境效应提供了依据。

References

- Bartlett R J and James J M. 1979. Behavior of chromium in soils III. Oxidation[J]. *Journal of Environmental Quality*, 8: 31~35.
- Chung J B, Zasoski R J and Lim S U. 1994. Kinetics of chromium(III) oxidation by various manganese oxides[J]. *Agricultural Chemistry and Biotechnology*, 37: 414~420.
- Drits V A, Lanson B and Gaillot A C, 2007. Birnessite polytype systematics and identification by powder X-ray diffraction[J]. *American Mineralogist*, 92: 771~788.
- Feng X H, Liu F, Tan W F, *et al.* 2004. Synthesis of birnessite by O₂ oxidation in alkali medium: effects of synthesis conditions[J]. *Clays and Clay Minerals*, 52: 240~250.
- Feng X H, Zhai L M, Tan W F, *et al.* 2007. Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide mineral[J]. *Environmental Pollution*, 147: 366~373.

- Feng X H, Zu Y Q, Tan W F, *et al.* 2006. Arsenite Oxidation by three types of manganese oxides[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 18(2): 29~298.
- Foster A L, Brown G E and Parks G A. 2003. X-ray absorption fine structure study of As(V) and Sb(V) sorption complexes on hydrous Mn oxides[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 1937~1953.
- Kim J B, Dixon J B, Chusuei C C, *et al.* 2002. Oxidation of Chromium(III) to (VI) by Manganese Oxides[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 66: 306~315.
- Lafferty B J, Ginder-Vogel M, Zhu M Q, *et al.* 2010. Arsenite oxidation by a poorly crystalline manganese-oxide. 2. Results from X-ray absorption spectroscopy and X-ray diffraction[J]. *Environmental Science and Technology*, 44: 8467~8472.
- Lu A. 2004. Environmental properties of minerals and contaminants purified by the mineralogical method[J]. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 78: 191~202.
- Manning B A, Fendorf S. E, Bostick B, *et al.* 2002. Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite[J]. *Environmental Science and Technology*, 36: 976~981.
- Meng Youting, Zheng Yuanming, Zhang Limei, *et al.* 2009. Formation and reactions of biogenic manganese oxides with heavy metals in environment[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 30(2): 574~582 in Chinese with English abstract.
- Murry K J and Tebo B M. 2007. Cr(III) is indirectly oxidized by the Mn(II)-oxidizing bacterium *Bacillus* sp. strain SG-1[J]. *Environmental Science and Technology*, 41: 528~533.
- Negra C, Ross D S and Lanzarotti A. 2005. Oxidizing behavior of soil manganese: interactions among abundance, oxidation state, and pH[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 69: 87~95.
- Nico P S and Zsoszki R J. 2000. Importance of Mn(III) availability on the rate of Cr(III) oxidation on δ -MnO₂[J]. *Environmental Science and Technology*, 34: 3363~3367.
- Oremland R S and Stolz J F. 2003. The ecology of arsenic[J]. *Science*, 300: 939~943.
- Oscarson D W, Huang P M, Defosse D, *et al.* 1981. Oxidative power of Mn(IV) and Fe(III) oxides with respect to As(III) in terrestrial and aquatic environments[J]. *Nature*, 291: 50~51.
- Oscarson D W, Huang P M, Liaw W, *et al.* 1983. Kinetic of oxidation of arsenate by various manganese dioxides[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 47: 644~648.
- Post J E. 1999. Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance. and economic environmental significance[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96: 3447~3454.
- Tan Junfeng, Qiu Guohong, Liu Fan, *et al.* 2009. Effects of Mn(III) on oxidation of Cr(III) with birnessite[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 30(9): 2779~2785 in Chinese with English abstract.
- Tan W F, Liu F, Feng X H, *et al.* 2005. Adsorption and redox reactions of heavy metals on Fe-Mn nodules from Chinese soils[J]. *Journal Colloid Interface Science*, 284: 600~605.
- Tan W F, Lu S J, Liu F, *et al.* 2008. Determination of point of zero charge of manganese oxides with different methods including an improved salt titration method[J]. *Soil Science*, 173(4): 277~286.
- Tebo B M, Bargar J R, Clement B G, *et al.* 2004. Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation[J]. *Annu Rev Earth Planet Sci.*, 32: 287~328.
- Tournassat C, Charlet L, Bostack D, *et al.* 2002. Arsenic(III) oxidation by birnessite and precipitation of manganese(II) arsenate[J]. *Environmental Science and Technology*, 36: 493~500.
- Wadhawan A R, Stone A T and Bouwer E J. 2013. Biogeochemical controls on hexavalent chromium formation in estuarine sediments[J]. *Environmental Science and Technology*, 47: 8220~8228.
- Weaver R M and Hochella M F Jr. 2003. The reactivity of seven Mn-oxides with Cr³⁺ aq: A comparative analysis of a complex, environmentally important redox reaction[J]. *American Mineralogist*, 88: 2016~2027.
- Weaver R M, Hochella M F and Ilton E S. 2002. Dynamic processes occurring at the Cr(III)-manganite(γ -MnOOH) interface: simultaneous adsorption, microprecipitation, oxidation/reduction, and dissolution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66: 4119~4132.
- Xie Zhengmiao, Zhu Zuxiang and Huang Changyong. 1991. Study on critical arsenic contents leading to toxicity to rice plant in different soil[J]. *China Environmental Science*, 11(2): 105~108 in Chinese.
- Yin H, Tan W F, Zheng L R, *et al.* 2012. Characterization of Ni-rich hexagonal birnessite and its geochemical effects on aqueous Pb²⁺/Zn²⁺ and As(III)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 93: 47~62.
- Ying S C, Masue-Slowey Y, Kocar B D, *et al.* 2013. Distributed microbially- and chemically-mediated redox processes controlling arsenic dynamics within Mn-/Fe-oxide constructed aggregates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 104: 29~41.
- Zhao W, Cui H J, Liu F, *et al.* 2009. The relation between the amount of Pb(II) adsorbed by birnessites and their average oxidation state of Mn[J]. *Clays and Clay Minerals*, 57: 513~520.
- Zhu M Q, Paul K W, Kubicki J D, *et al.* 2009. Quantum chemical study of arsenic(III, V) adsorption on Mn-oxides: implications for arsenic(III) oxidation[J]. *Environmental Science and Technology*, 43: 6655~6661.

附中文参考文献

- 孟佑婷, 郑袁明, 张丽梅, 等. 2009. 环境中生物氧化锰的形成机制及其与重金属离子的相互作用[J]. *环境科学*, 30(2): 574~582.
- 谭军凤, 邱国红, 刘凡, 等. 2009. Mn(III)在水钠锰矿氧化 Cr(III)反应中的作用[J]. *环境科学*, 30(9): 2779~2785.
- 谢正苗, 朱祖祥, 黄昌勇. 1991. 不同土壤中水稻砷害的临界含砷量的探讨[J]. *中国环境科学*, 11(2): 105~108.