

https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.416



三斜水钠锰矿层间阳离子交换作用的拉曼谱学

段鉴书^{1,2,3}, 李艳^{1,2,3*}, 许晓明^{1,2,3}, 丁竑瑞^{1,2,3}, 刘菲菲^{1,2,3}, 鲁安怀^{1,2,3}

1. 北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871

2. 北京大学矿物环境功能北京市重点实验室, 北京 100871

3. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871

摘要: 水钠锰矿为自然界中常见的锰氧化物矿物, 其离子交换作用及结构转变理解尚不深刻, 矿物表征手段较为局限。为探究水钠锰矿的离子交换特性以及结构转变在拉曼光谱上的反映, 利用 MnSO_4 和 NaOH 合成了三斜晶系的 Na 型水钠锰矿, 进行了 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 的离子交换实验, 使用 ICP-OES、XRD、拉曼光谱等手段对离子交换水钠锰矿进行表征。拉曼光谱分析表明, $570\sim 585\text{ cm}^{-1}$ 与 $640\sim 655\text{ cm}^{-1}$ 两个锰氧八面体伸缩振动模式的相对强度及 $570\sim 585\text{ cm}^{-1}$ 附近拉曼峰峰位指示水钠锰矿的结构对称型; $570\sim 585\text{ cm}^{-1}$ 拉曼峰强度高、振动频率高指示三斜对称型。 280 cm^{-1} 与 500 cm^{-1} 附近的拉曼峰是层间离子种类的识别标志。水钠锰矿层间若为 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 等碱金属、碱土金属离子, 则在 280 cm^{-1} 附近存在 1 个峰值, 500 cm^{-1} 存在 2 个分立的峰值; 其他种类的层间离子仅 500 cm^{-1} 处有 1 个孤峰, 指示层间离子排列无序。

关键词: 水钠锰矿; 离子交换; 拉曼光谱; 结构对称型; 层间距; 矿物学。

中图分类号: P575

文章编号: 1000-2383(2018)05-1623-12

收稿日期: 2017-09-07

Raman Spectroscopy of Ion Exchange in Interlayer of Triclinic Birnessite

Duan Jianshu^{1,2,3}, Li Yan^{1,2,3*}, Xu Xiaoming^{1,2,3}, Ding Hongrui^{1,2,3}, Liu Feifei^{1,2,3}, Lu Anhuai^{1,2,3}

1. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education, Peking University, Beijing 100871, China

2. Beijing Key Laboratory of Mineral Environmental Function, Peking University, Beijing 100871, China

3. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract: Birnessite is a group of manganese oxide minerals widely found in nature. However, its ion exchange behavior and structural transformation have not been fully understood, and the characterization techniques are limited. To study the ion exchange behavior of birnessite and the reflection of structural transformation in Raman spectroscopy, triclinic Na-birnessite was synthesized using MnSO_4 and NaOH , and ion exchange experiments on NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , and Zn^{2+} were carried out. Ion exchange birnessite samples were characterized using ICP-OES, XRD, and Raman spectroscopy. Raman study shows the relative strength of two stretching vibration modes in $[\text{MnO}_6]$ octahedra around $570\sim 585\text{ cm}^{-1}$ and $640\sim 655\text{ cm}^{-1}$ and the band location of the mode around $570\sim 585\text{ cm}^{-1}$ are indicators of the symmetry of birnessite. High strength and frequency of the mode around $570\sim 585\text{ cm}^{-1}$ are signs of triclinic symmetry. Raman bands around 280 cm^{-1} and 500 cm^{-1} are indicators of interlayer cations. If alkalis and alkaline-earth metals (i.e., Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , etc.) are in the interlayer of birnessite, a band around 280 cm^{-1} and two separate bands around 500 cm^{-1} will appear; whereas other interlayer cations only give rise to one single band at 500 cm^{-1} , indicating disorder in the interlayer.

Key words: birnessite; ion exchange; Raman spectroscopy; structural symmetry; interlayer distance; mineralogy.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(No.41230103); 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(No.2014CB846001); 国家自然科学基金优秀青年项目(No.41522201)。

作者简介: 段鉴书(1996-), 男, 本科生, 主要从事环境矿物学研究。ORCID: 0000-0002-3015-1147. E-mail: j.s.duan@pku.edu.cn

* 通讯作者: 李艳, E-mail: liyan-pku@pku.edu.cn

引用格式: 段鉴书, 李艳, 许晓明, 等, 2018. 三斜水钠锰矿层间阳离子交换作用的拉曼谱学. 地球科学, 43(5): 1623-1634.

0 引言

水钠锰矿是土壤、大洋结核和陆地锰矿床中最常见的锰氧化物矿物之一,最早在苏格兰 Birness 地区被发现并命名(Jones and Milne, 1956)。水钠锰矿由共边连接的锰氧八面体组成层间距为 7×10^{-10} m 左右的片层,层间充填水分子和不同种类的阳离子(Golden, 1986; Le Goff *et al.*, 1996; 图 1)。自然界中水钠锰矿层间阳离子的交换作用影响着重金属离子的吸附与固定(Feng *et al.*, 1999)。

前人利用化学合成的水钠锰矿对 Li^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cs^+ 、 Ag^+ 等多种离子进行离子交换实验,发现水钠锰矿的层间距、对称型及晶胞参数等结构属性均与层间阳离子种类有关(Golden, 1986; Kuma, 1994; Le Goff *et al.*, 1996; Lopano *et al.*, 2007)。 K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ 交换层间阳离子为 Na^+ 的 Na 型水钠锰矿后,保持 7×10^{-10} m 左右的层间距;而 Ni^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Co^{2+} 交换 Na 型水钠锰矿后,层间距扩张至 10×10^{-10} m 左右,形成双层水分子结构(Golden, 1986; Le Goff *et al.*, 1996)。 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 等离子交换后的三斜水钠锰矿转变成六方水钠锰矿(Le Goff *et al.*, 1996);三斜水钠锰矿的晶胞参数 b 和交换离子半径存在正相关关系(Golden, 1986)。水钠锰矿离子交换还存在选择性和方向性,其中 Na 型水钠锰矿对一价阳离子交换的选择性为 $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ \geq \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$,对二价阳离子交换选择性为 $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ (Al-Attar and Dyer, 2007);K、Sr、La 对 Na 型水钠锰矿的离子交换是可逆的,而 Li、Ca、Na、Ni 对 Na 型水钠锰矿的离子交换则不可逆(Golden, 1986)。

水钠锰矿结构表征常用方法包括 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线吸收光谱(XAS)、红外光谱(IR)等。前人利用 XRD 研究了水钠锰矿的晶系、晶胞参数与原子占位特征(Post and Veblen, 1990; Lanson *et al.*, 2002; Post *et al.*, 2002; Gaillot *et al.*, 2006);近年来还有学者采用时间分辨同步辐射 XRD 技术,对水钠锰矿离子交换过程及结构转变开展研究(Lopano *et al.*, 2007, 2009, 2011)。TEM 对 XRD 结果起到补充作用,是分析水钠锰矿层间距变化的重要方法(Post and Veblen, 1990; Bargar *et al.*, 2009; Deibert *et al.*, 2015)。XAS 作为矿物精细结构表征的主要手段,在天然水钠锰矿、化学合成水钠锰矿及生物成因水钠锰矿 6

$\times 10^{-10}$ m 范围内的原子配位结构的研究中起到重要作用(Silvester *et al.*, 1997; McKeown and Post, 2001; Webb *et al.*, 2005a, 2005b; Peña *et al.*, 2015)。此外,水钠锰矿锰氧八面体的结构与成键特征(Potter and Rossman, 1979; Yang and Wang, 2001; Julien and Massot, 2003; Kang *et al.*, 2007)、层间水分布(Johnson and Post, 2006; Matsui *et al.*, 2009)、结构对称型(Ling *et al.*, 2017)等均可通过 IR 进行表征。

同上述表征手段相比,拉曼光谱具有制样简便、测试便捷、样品需求量小、可实现无损与原位分析等特点,结合显微技术可实现微区分析,对天然非均相样品研究十分有利(Julien and Massot, 2003; Julien *et al.*, 2003, 2004; Gao *et al.*, 2008, 2009)。通过比较不同种类锰氧化物的拉曼光谱,研究者建立起了利用拉曼光谱分析锰氧化物中 $[\text{MnO}_6]$ 八面体共边数量的方法(Julien *et al.*, 2004)。Julien *et al.* (2002) 利用拉曼光谱对 $\gamma\text{-MnO}_2$ 进行研究,利用拉曼峰位的移动构建起定量分析锰氧化物矿物中 De Wolff 缺陷数量的方法。

然而,当前利用拉曼光谱研究水钠锰矿的结构仍局限于成键情况的讨论,部分拉曼峰位归属仍不明确,对不同层间阳离子引起的水钠锰矿的结构变异仍缺少系统性研究。考虑到不同交换离子在水钠锰矿中结构占位的差异,必然会对水钠锰矿的精细结构产生影响,因此有必要系统开展利用拉曼光谱探究不同阳离子对水钠锰矿结构影响的研究。本文以硫酸锰和氢氧化钠为原料,在碱性条件下合成三斜 Na 型水钠锰矿,并以此为基础进行了 NH_4^+ 、

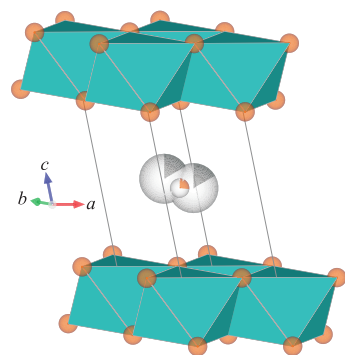


图 1 三斜水钠锰矿的晶体结构

Fig.1 Crystal structure of triclinic birnessite

据 Lanson *et al.* (2002) 确定的晶体结构重绘。三斜水钠锰矿中层间 Mn 为 +3 或 +4 价,结构八面体(图中蓝色八面体)配体为氧原子(图中橙色原子);层间含大半径阳离子(如 Na^+ 等,图中以灰色原子表示)与水分子(图中以氧原子表示)

K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 的离子交换实验,得到了层间阳离子与结构对称型不同的 8 种水钠锰矿.使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)、XRD、拉曼光谱等手段对矿物成分及结构进行分析,重点开展了水钠锰矿在 $200\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 范围内拉曼光谱学特征的对比研究,探讨了交换阳离子对水钠锰矿结构的影响规律,初步建立起利用拉曼光谱识别离子交换水钠锰矿对称型以及层间离子种类的方法.

1 材料与方法

1.1 Na 型水钠锰矿合成

Na 型水钠锰矿合成采用改进的 Giovanoli 法(Giovanoli *et al.*, 1970;冯雄汉等, 2003),将 $0.2\text{ mol MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 2.75 mol NaOH 溶于水中,冷却至 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,用凉水($<10\text{ }^\circ\text{C}$)稀释至 1 L .通入空气,控制空气流量为 30 L/min ,并且磁力搅拌速率控制为 450 r/min ,曝气反应 5 h ,反应后沉淀物洗涤若干次,离心后沉淀置于 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱中烘干.

1.2 水钠锰矿离子交换

NH_4 、K、Mg、Ca、Ba、Co 和 Zn 型水钠锰矿通过 Na 型水钠锰矿与相应氯化物或硝酸盐溶液反应得到(Golden, 1986).在室温($25\text{ }^\circ\text{C}$)条件下,将 25 mg 上述 Na 型水钠锰矿与 20 mL 浓度为 1 mol/L 的盐溶液于 100 mL 锥形瓶中磁力搅拌反应 24 h ,静置 24 h 后过滤洗涤收集样品,于 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下烘干备用.

1.3 矿物表征

1.3.1 成分分析 Mn、Na、K、Mg、Ca、Ba、Co 和 Zn 元素含量通过 ICP-OES 仪器(PECTRO BLUE SOP)进行测定.取 10 mg 水钠锰矿样品,用 2.5 mL 0.25 mol/L 的盐酸羟胺溶液消解 24 h 后,取质量分数 2% 的 HNO_3 溶液稀释至实验所需浓度范围进行测试.测试中仪器功率为 1.3 kW ,载气为氩气,等离子气体流速为 15.0 L/min ,辅助气流速为 15.0 L/min ,雾化气为 200 kPa ,泵速设定为 15 r/min ,清洗时间为 30 s ,重复读数 3 次,自动调节积分时间.

1.3.2 粉晶 X 射线衍射(XRD) 粉晶 X 射线衍射在上海同步辐射光源(SSRF)BL14B1 线站完成,使用 Mythen 1K 型线探测器,线站详细信息参见 Yang *et al.* (2015a).水钠锰矿样品经研磨、筛选至 200 目以下后制样观察.测试中电子储存环能量为 3.5 GeV ,使用 X 射线能量为 18 keV ,最大流强为

260 mA ,X 射线波长为 $0.689 \times 10^{-10}\text{ m}$.采谱角度(2θ)为 $2^\circ\sim 36^\circ$,步长为 0.004° ,由于 Mythen 1K 型线探测器每跨步可采集 4° 衍射信号,设置其每跨步的停留时间为 60 s .衍射强度按照单张衍射图的最大强度进行均一化处理.

1.3.3 拉曼光谱 离子交换样品拉曼光谱分析在 Renishaw inVia 显微激光拉曼仪上进行.扫描范围为 $100\sim 1\,340\text{ cm}^{-1}$,光谱分辨率为 1 cm^{-1} ;激发波长为 532 nm ,激光器功率为 50 mW ,激光衰减为 0.1% ,累积扫描次数为 50 次,单次扫描时间为 5 s .实验数据使用 Renishaw WiRE 软件处理,所得光谱按照其最大强度进行均一化处理.扣除基线后,各峰峰强由软件自带分峰拟合功能确定,拟合优度大于 0.999 ,以积分面积作为峰强.

2 结果与分析

初始合成的 Na 型水钠锰矿记为 NaBi, NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 离子交换后的水钠锰矿分别记为 NH_4Bi 、 KBi 、 MgBi 、 CaBi 、 BaBi 、 CoBi 、 ZnBi .

2.1 成分分析

表 1 给出了不同离子交换水钠锰矿中 Na/Mn 摩尔比、交换离子/Mn 摩尔比及总阳离子含量(按照阳离子含量 \times 阳离子价态之和计算).初始样品 NaBi 中 Na 与 Mn 摩尔比为 19.77% ,离子交换后的 NH_4Bi 、 KBi 、 MgBi 、 CaBi 中剩余 Na/Mn 摩尔比均小于 0.3% ,表明其离子交换基本完全;而 BaBi 、 CoBi 、 ZnBi 样品中剩余 Na/Mn 摩尔比分别为 1.89% 、 0.95% 和 2.58% ,表明其发生了不完全的离子交换.其中, CoBi 的离子交换量最低,其 Co/Mn 摩尔比仅为 10.94% ,而 ZnBi 中 Zn/Mn 摩尔比为 34.74% ,较 NaBi 中 Na/Mn 摩尔比显著增加.观察离子交换水钠锰矿总阳离子含量发现, KBi 中为 12.51% ,较交换前 NaBi 的 19.77% 显著降低;其他样品中总阳离子含量均呈现不同程度的增加.其中, ZnBi 中总阳离子含量最高,为 72.06% .Co 为变价元素, Co^{2+} 在离子交换过程中可被水钠锰矿氧化形成 Co^{3+} ,因此该样品中的总阳离子含量按照 $+2$ 价、 $+3$ 价两种端元情况计算得到 CoBi 中总阳离子含量为 $22.83\%\sim 33.77\%$.

2.2 X 射线衍射分析

离子交换水钠锰矿的 XRD 图谱如图 2 所示. NaBi 中面网间距 d 值为 $7.088 \times 10^{-10}\text{ m}$ 、 $3.555 \times$

表 1 不同种类水钠锰矿阳离子半径、离子水合能、化学组成及层间距

Table 1 Ionic radii, hydration energies, chemical compositions, and interlayer distances of different kinds of birnessite

阳离子	有效离子半径 (10^{-10} m) ^a	离子水合能 (kcal/g) ^b	Na/Mn 摩尔比 (%)	交换离子/Mn 摩尔比 (%)	总阳离子含量 (%) ^d	层间距 (10^{-10} m)
Na ⁺	1.02	98.2	19.77	—	19.77	7.088
NH ₄ ⁺	1.40 ^b	—	0.19	— ^c	—	7.162
K ⁺	1.38	80.6	0.19	12.32	12.51	7.136
Mg ²⁺	0.72	455.5	0.25	12.81	25.87	9.590
Ca ²⁺	1.00	380.8	0.20	17.29	34.78	7.126, 9.895
Ba ²⁺	1.35	315.1	1.89	13.33	28.55	6.953
Co ²⁺	0.65	479.5	0.95	10.94	22.83~33.77 ^e	7.149, 9.423
Zn ²⁺	0.74	484.6	2.58	34.74	72.06	7.125

注:a.所有离子半径均选择六配位状态的,过渡金属离子半径选择低自旋条件下的(Shannon,1976);b.数据引用自 Rosseinsky(1965);c.该测试手段无法测定 NH₄⁺ 含量;d.按照阳离子含量×阳离子电荷计算;e.CoBi 中 Co 可能为+2 或+3 两种价态,按照两端元情况计算得到含量范围.

10^{-10} m、 2.511×10^{-10} m 和 2.418×10^{-10} m 的衍射峰,分别对应三斜水钠锰矿的(001)、(002)、(200)和(11 $\bar{1}$)面网(JCDPS 卡片:43-1456),证实合成的 Na 型水钠锰矿为三斜水钠锰矿.衍射图中 $d = 4.643 \times 10^{-10}$ m 的衍射峰(在 NaBi 衍射图中以黑色三角形标出)来自少量的水黑锰矿杂质(JCDPS 卡片:12-0252),其余样品中亦可见.除 BaBi 外,离子交换后水钠锰矿衍射峰不同程度宽化,指示离子交换后水钠锰矿 c 轴方向堆叠长度变短, ab 轴方向上尺寸减小(Burns and Burns,1979).NH₄⁺、K⁺、Ba²⁺、Zn²⁺ 交换后保持 Na 型水钠锰矿中锰氧八面体片层的 7×10^{-10} m 层间距.Ca²⁺、Co²⁺ 交换后形成了 7×10^{-10} m 和 10×10^{-10} m 两种层间距,且 CoBi 中约 10×10^{-10} m 的衍射峰非常微弱.Mg²⁺ 交换后层间距则完全转化至 10×10^{-10} m 左右.Mg²⁺、Ca²⁺、Co²⁺ 离子交换后所形成约 10×10^{-10} m 的层间距,指示层间双层水分子结构(Le Goff *et al.*,1996; Johnson and Post,2006).各离子交换水钠锰矿层间距 d 值见表 1.

7×10^{-10} m 的水钠锰矿中层间为单层水分子结构, 10×10^{-10} m 的水钠锰矿中层间为双层水分子结构,主要受到层间阳离子的半径和水合能的影响(Kuma,1994;Johnson and Post,2006).典型双层水分子结构在 MgBi 和 CaBi 中观察到,Mg²⁺、Ca²⁺ 水合能较大(表 1),具有较大的离子半径(表 1),在层间可与最近邻的水分子形成稳定结构,支撑 10×10^{-10} m 的层间距.有研究者报道合成的 Mg、Ca 离子交换水钠锰矿中出现了 7×10^{-10} m 层间距(Post and Veblen,1990;Johnson and Post,2006).Kuma (1994)指出上述 2 种水钠锰矿双层结构热不稳定,在 $50 \sim 60$ °C 下干燥即可形成单层水分子结构.本实验中,CaBi 在普通铜靶 XRD 上仅观察到 $10 \times$

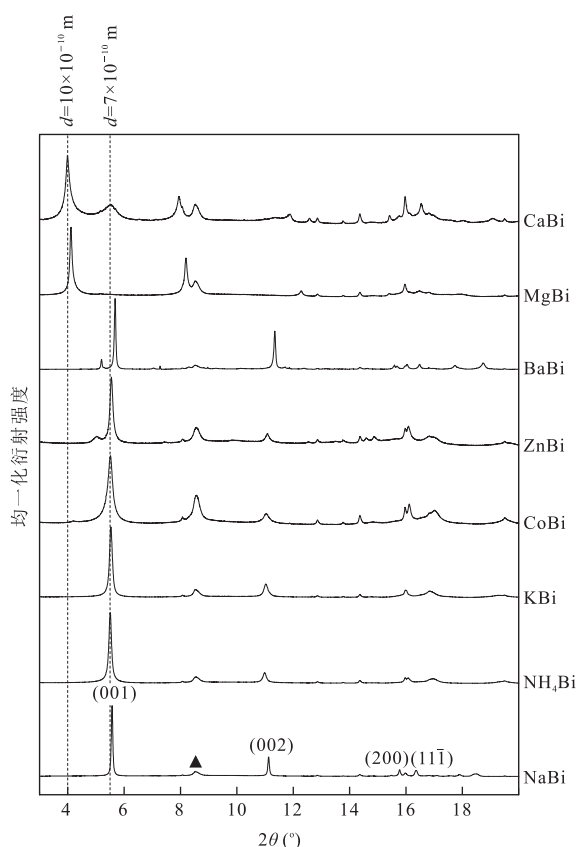


图 2 离子交换前后水钠锰矿的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of birnessite before and after ion exchange

黑色三角形表示水黑锰矿杂质产生的衍射峰,在所有样品中都可

见 10^{-10} m 层间距(衍射图未展示), 7×10^{-10} m 层间距的出现为同步辐射 XRD 高能量 X 射线造成的部分脱水引起.Co²⁺、Zn²⁺ 具有较大的水合能,但 CoBi 在实验仅观察到微弱的 9.5×10^{-10} m 的衍射峰,ZnBi 在实验中没有观察到 10×10^{-10} m 左右的衍射峰,说明较大离子水合能并非形成双层水分子结构的充分条件.Zn²⁺ 离子半径为 0.74×10^{-10} m,大于

Mg²⁺ 的离子半径 0.72×10^{-10} m, 离子半径亦不能解释该差异的形成. 是否形成 10×10^{-10} m 的层间距, 与交换离子占位的倾向性存在关系, 为理解这种差异的形成, 需结合拉曼光谱的结果讨论.

图 3 展示了 NaBi、KBi、NH₄Bi、CoBi 与 ZnBi 这 5 种水钠锰矿在高角度的衍射图, 黑色三角形指示水黑锰矿的衍射峰. 在 2θ 为 $15.5^\circ \sim 17.5^\circ$ 的区间内, NaBi 中具有的指示三斜对称型的 (200) 和 (11 $\bar{1}$) 衍射峰在 KBi、NH₄Bi、CoBi、ZnBi 中消失 (图 3a), 同时在 NH₄Bi、CoBi、ZnBi 中出现六方水钠锰矿的 (100) 和 (101) 衍射峰, KBi 中则未出现. 在 2θ 为 $18^\circ \sim 33^\circ$ 的区间内, 除 NaBi 外 4 种水钠锰矿形成 d 值约为 2.03×10^{-10} m 和 1.71×10^{-10} m 的六方水钠锰矿特征的 (102)、(103) 衍射峰, 还观察到了六方水钠锰矿的 (104)、(110)、(111) 及 (112) 衍射峰 (图 3b). 证明 K⁺、NH₄⁺、Co²⁺、Zn²⁺ 几种离子交换后, Na 型水钠锰矿实现了从三斜晶系到六方晶系的转变 (Drits *et al.*, 1997; Lanson *et al.*, 2000), 但 KBi 三斜—六方转换不完全. MgBi、CaBi 与 BaBi 中未发现上述物相转变.

pH 是影响水钠锰矿结构对称型的重要因素. 在高 pH 值下, 合成的水钠锰矿属于三斜晶系 (Lanson *et al.*, 2002; Post *et al.*, 2002); 在低 pH 值下, 合成的水钠锰矿具有六方对称型 (McKenzie, 1971; Silvester *et al.*, 1997). 实验中使用的交换溶液为 1 mol/L 的盐溶液, 而 ZnCl₂、CoCl₂、NH₄Cl 水溶液

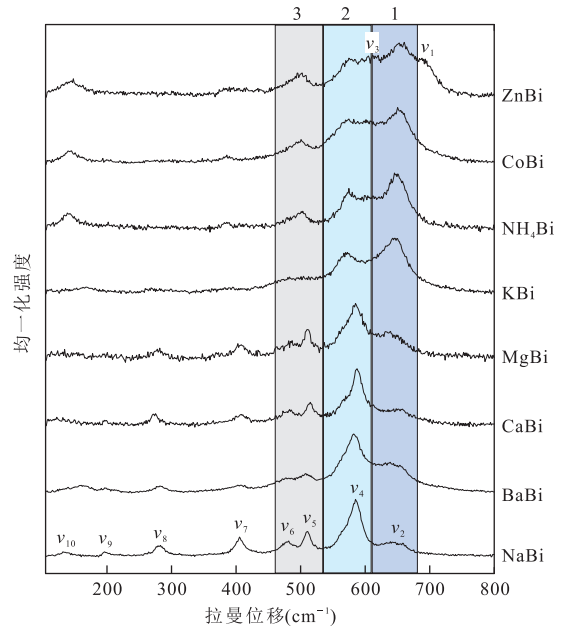


图 4 8 种离子交换水钠锰矿样品在 $100 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的拉曼光谱
Fig.4 Raman spectra of eight kinds of ion exchange birnesite in the range of $100 - 800 \text{ cm}^{-1}$

在室温下均呈弱酸性, 因此这几种离子交换水钠锰矿实现了三斜—六方的转变, 符合 Silvester *et al.* (1997) 与 Lanson *et al.* (2000) 描述的在 $\text{pH} = 2 \sim 5$ 的条件下三斜水钠锰矿向六方水钠锰矿转变的过程. Ling *et al.* (2015) 报道了三斜水钠锰矿在初始 pH 为 7 的水中部分转变为六方结构, 与 KBi 观察

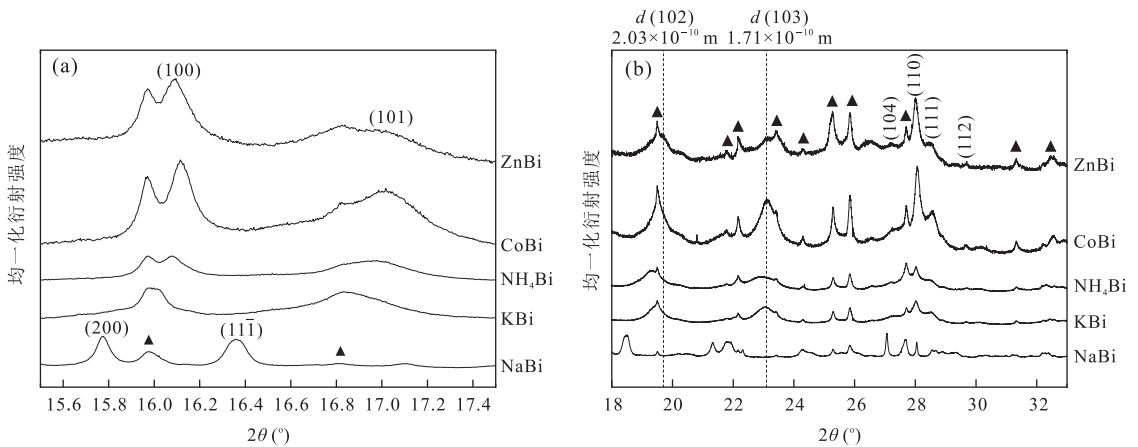


图 3 $15.5^\circ \sim 33^\circ$ 范围内 NaBi、KBi、NH₄Bi、CoBi、ZnBi 的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of NaBi, KBi, NH₄Bi, CoBi and ZnBi in the range of $15.5^\circ - 33^\circ$

a. $15.5^\circ \sim 17.5^\circ$ 范围内 5 种水钠锰矿的衍射图, 三斜水钠锰矿的 (200)、(11 $\bar{1}$) 衍射峰在 NaBi 中标出; KBi、NH₄Bi、CoBi、ZnBi 中指示三斜对称型的衍射峰消失, 后 3 种水钠锰矿中还可可见六方水钠锰矿的 (100) 和 (101) 衍射峰. b. $18^\circ \sim 33^\circ$ 范围内 5 种水钠锰矿的衍射图, 在 KBi、NH₄Bi、CoBi 和 ZnBi 中均出现了 d 值约为 2.03×10^{-10} m、 1.71×10^{-10} m 左右的指示六方对称型的 (102)、(103) 特征衍射峰, 并且观察到了六方水钠锰矿的 (104)、(110)、(111) 与 (112) 衍射峰. 图中三角形指示水黑锰矿杂质的衍射峰

表 2 8 种离子交换水钠锰矿样品拉曼峰位统计

Table 2 Summary table of Raman bands in eight kinds of ion exchange birnessite

模式	NaBi	MgBi	NH ₄ Bi	KBi	CaBi	CoBi	ZnBi	BaBi
ν_1							692(sh)	
ν_2	651(m)	643(m)	650(s)	645(s)	650(m)	653(s)	655(s)	644(m)
ν_3			608(vw)			609(vw)	612(w)	
ν_4	583(s)	584(s)	577(s)	575(s)	586(s)	570(s)	573(s)	581(s)
ν_5	511(m)	511(m)	498(m)	509(w)	515(m)	496(m)	497(m)	508(m)
ν_6	480(sh)	483(sh)		484(sh)	480(sh)			472(sh)
ν_7	406(m)	407(m)	387(w)	393(vw)	407(m)	386(w)	403(w)	397(w)
ν_8	283(w)	278(m)		280(w)	278(m)			282(w)
ν_9	199(w)	198(vw)	201(vw)		198(w)	199(vw)	214(vw)	204(vw)
ν_{10}	150(vw)	140(vw)	142(m)	165(w)	140(vw)	142(m)	145(m)	163(w)

注:振动频率单位均为 cm^{-1} .vs.很强;s.强;m.中等;w.弱;vw.很弱;sh.肩峰.在 NH_4Bi 、 CoBi 、 ZnBi 中, ν_5 与 ν_6 振动简并为一个拉曼峰.

到的现象类似,为三斜水钠锰矿促进了水的解离使得 H^+ 离子交换进入矿物晶格,造成 Mn^{3+} 歧化,引发三斜—六方物相转变.

2.3 拉曼光谱分析

水钠锰矿的拉曼峰位集中在 800 cm^{-1} 以下的区域, 400 cm^{-1} 以上的高频区主要反映 $[\text{MnO}_6]$ 八面体的伸缩振动,低频区为 $\text{Mn}-\text{O}$ 键的弯曲振动信息(Julien *et al.*, 2003).含有不同阳离子的水钠锰矿的拉曼光谱如图 4 所示,NaBi 的拉曼光谱主要振动峰位于 $400\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 范围内,出现 580 cm^{-1} 、 650 cm^{-1} 两个水钠锰矿中锰氧八面体的特征振动峰(Julien *et al.*, 2003, 2004).每个样品的拉曼峰位总结见表 2, $\nu_1\sim\nu_{10}$ 振动模式分别在图 4 的 NaBi 与 ZnBi 光谱中标出.

合成的 Na 型水钠锰矿属于三斜晶系(Lanson *et al.*, 2002; Post *et al.*, 2002),不便于使用因子群分析方法理论推算其振动模式. Post and Veblen (1990)指出 Na 型水钠锰矿近似属于 C2/m 点群.按照 C2/m 点群分析,结合 Rousseau *et al.* (1981)介绍的方法,三斜水钠锰矿中具有 $3A_g + 6B_g$ 共 9 种振动模式. Julien *et al.* (2003)在实验中未观察到全部 9 种振动模式,与水钠锰矿中存在较多结构缺陷及排列无序高有关,亦可能因实验条件限制而部分振动强度太低无法观察到.本实验中使用极低的激光功率以避免样品的热分解,并且延长曝光时间、提高累加次数以得到具有更好信噪比的光谱,在 NaBi 中观察到了几乎所有拉曼活性的振动,符合理论计算的结果.六方水钠锰矿的空间群尚未得到共识,仅有对高温条件下合成的六方水钠锰矿归属为 $\text{P6}_3/\text{mmc}$ 空间群(Gaillot *et al.*, 2003),但其与三斜水钠锰矿转化而成的六方水钠锰矿能否归属为同一点群存疑.拉曼光谱对晶体长程有序结构的转变不敏感,因此在六方水钠锰矿空间群不明确的情况下,就三

斜、六方水钠锰矿的拉曼光谱进行讨论是可行的.

水钠锰矿的拉曼光谱中有 3 个典型的拉曼峰位区域: $500\sim 510 \text{ cm}^{-1}$ 、 $575\sim 585 \text{ cm}^{-1}$ 、 $625\sim 650 \text{ cm}^{-1}$,对应图 4 中的 3、2 和 1 区域. $625\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 的拉曼峰对应锰氧八面体中 $\text{Mn}-\text{O}$ 键的对称伸缩振动,主要反映 c 方向的振动信息; $575\sim 585 \text{ cm}^{-1}$ 附近的拉曼峰归属于 $[\text{MnO}_6]$ 八面体片层中 $\text{Mn}-\text{O}$ 键的伸缩振动,可认为是锰氧八面体在 ab 片层内的振动; 500 cm^{-1} 的拉曼峰修饰层间离子的影响(Julien *et al.*, 2003). 200 cm^{-1} 以下的低频振动归属于锰氧八面体片层的平移振动(Julien *et al.*, 2003; Gao *et al.*, 2008). 280 cm^{-1} 附近的拉曼峰仅存于 NaBi、KBi、MgBi、CaBi 和 BaBi 中,对应 Na 型水钠锰矿中的 $[\text{NaO}_6]$ 的伸缩振动模式,即层间阳离子构成氧八面体的伸缩振动(Julien and Massot, 2003; Yang *et al.*, 2015b). 根据 Le Goff *et al.* (1993)提出的 Na 型水钠锰矿的结构,层间碱金属离子理想占位为相邻锰氧八面体片层之间的三棱柱位置(TPS).当 Na^+ 离子占据该位置后,与上下两层的结构氧原子形成 $\text{Na}-\text{O}$ 键,键长在 $2.7\times 10^{-10} \text{ m}$ 左右(Lanson *et al.*, 2002; Post *et al.*, 2002). $300\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的拉曼峰归属不明确,可能为 $\text{Mn}-\text{O}$ 键的变形振动模式(Gao *et al.*, 2008, 2009).拉曼光谱中振动模式的归属,依赖于其他分析手段确定的矿物精细结构,由于水钠锰矿的结构至今了解得尚不透彻,部分拉曼峰位难以准确进行振动模式归属.

3 讨论

3.1 水钠锰矿结构对称型的拉曼指征

依据 ν_2 、 ν_4 两种 $[\text{MnO}_6]$ 伸缩振动模式拉曼峰的积分面积大小作为相对强度之比,可将离子交换

表3 离子交换水钠锰矿 $[\text{MnO}_6]$ 两种伸缩振动模式强度之比Table 3 Relative strength of two $[\text{MnO}_6]$ stretching vibration modes in different kinds of ion exchange birnessite

样品	NaBi	MgBi	CaBi	BaBi	NH_4Bi	KBi	CoBi	ZnBi
v_4/v_2 强度	4.32 ± 1.37	2.97 ± 0.76	2.70 ± 0.35	1.39 ± 0.42	0.43 ± 0.03	0.66 ± 0.12	0.56 ± 0.01	0.77 ± 0.15
对称型	三斜	三斜	三斜	三斜	六方	六方	六方	六方

注:每个样品按照两个峰强的积分面积进行比较,取3个及以上数据进行统计,正负号之后为样本标准差。

水钠锰矿分成2组,具体数值见表3。一组为 v_4 明显强于 v_2 的NaBi、MgBi、CaBi、BaBi,其 v_4/v_2 强度之比分别为4.32、2.97、2.70、1.39,显著大于1。另一组为 NH_4Bi 、KBi、CoBi、ZnBi,其 v_4/v_2 强度之比分别为0.43、0.66、0.56、0.77,显著小于1。这与XRD中证实的前4种水钠锰矿属于三斜晶系,后4种水钠锰矿为六方晶系对应。前人研究的三斜和六方水钠锰矿的拉曼光谱中也存在三斜水钠锰矿中 v_4 振动模式较强、六方水钠锰矿中 v_2 振动模式较强的特点(Julien *et al.*, 2003; Hsu *et al.*, 2011)。在锰氧化物的拉曼光谱分析中, $[\text{MnO}_6]$ 结合强,可单独研究内振动模式(Julien, 2000)。理想八面体中存在3种拉曼活性的振动模式,分别为 A_{1g} (对称伸缩振动)、 E_g (不对称伸缩振动)、 F_{2g} (弯曲振动),强度递减(Julien, 2000)。 A_{1g} 与 E_g 振动模式分别对应水钠锰矿中观察到的 v_2 与 v_4 振动模式。 Mn^{3+} 处于中心位置的锰氧八面体由于Jahn-Teller效应影响变形,造成三斜水钠锰矿中晶胞沿 a 方向拉伸(Lanson *et al.*, 2002)。三斜水钠锰矿中 Mn^{3+} 位于片层内,以锰氧八面体链的形式,在 a 方向上间隔两列 $[\text{Mn}(\text{IV})\text{O}_6]$ 链沿 b 方向伸展;六方水钠锰矿中,层内以 Mn^{4+} 和空位为主,几乎不含 Mn^{3+} (Silvester *et al.*, 1997; Lanson *et al.*, 2000)。因此三斜水钠锰矿中锰氧八面体结构畸变严重,振动模式扭曲,两振动模式强度倒转;六方水钠锰矿中,层内几乎不含 Mn^{3+} ,锰氧八面体两伸缩振动模式峰强的相对强度与理论相符。 v_2 、 v_4 两峰值的相对强度可判断合成水钠锰矿的结构对称型: v_4/v_2 强度较高(依据本实验结果,应大于1)的水钠锰矿属于三斜晶系,反之属于六方晶系。

图5显示的是离子交换水钠锰矿中 v_2 和 v_4 的峰位关系。从图中可以看出,三斜水钠锰矿(NaBi、MgBi、CaBi和BaBi,三角形表示) v_4 振动模式频率比六方水钠锰矿(NH_4Bi 、KBi、CoBi和ZnBi,六边形表示)约高 10 cm^{-1} 。 v_4 振动模式为锰氧八面体在片层基面内的振动,可以理解为O原子在 ab 面内的振动。三斜水钠锰矿中 Mn^{3+} 规律排列且几乎无空位,加强了锰氧八面体片层,因此 v_4 振动模式加强,

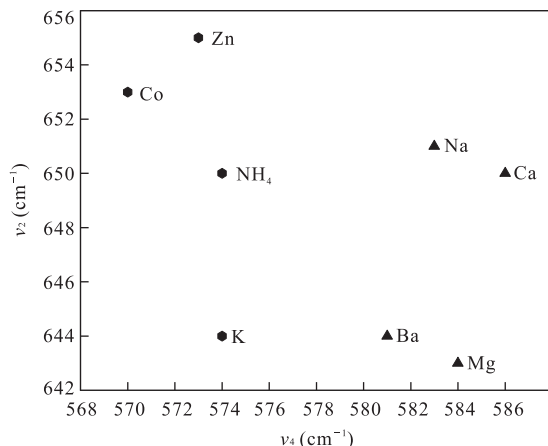


图5 水钠锰矿中 $[\text{MnO}_6]$ 八面体两种伸缩振动模式峰位关系

Fig.5 Relationship between two stretching vibration modes of $[\text{MnO}_6]$ octahedra in different kinds of birnessite 三斜水钠锰矿 NaBi、MgBi、CaBi 和 BaBi 用三角形表示;六方水钠锰矿 KBi、 NH_4Bi 、CoBi 和 ZnBi 用六边形表示

峰位蓝移。

3.2 水钠锰矿层间阳离子的拉曼光谱指征

500 cm^{-1} 附近的拉曼振动,在NaBi、KBi、MgBi、CaBi及BaBi中为2个分立的峰,在其余样品中则表现为1个孤峰。前人研究认为该处振动修饰层间信息,可反映层间的有序度以及层间的结合模式(Julien *et al.*, 2003; Deibert *et al.*, 2015);层间区域以无序充填的阳离子为主,则形成单峰(Deibert *et al.*, 2015)。按照 v_5 和 v_6 两个振动模式波数差值 $\Delta v_{5,6}$ 对阳离子半径做出图6,两振动模式的波数差异和阳离子半径存在正相关关系,说明碱金属、碱土金属离子交换后,水钠锰矿层间阳离子排布有序,且较大半径的阳离子增加了 500 cm^{-1} 附近拉曼峰分裂的程度。KBi中,该处峰值虽有分裂,但信号过弱,其峰位确定的可靠性较低。 NH_4Bi 、CoBi以及ZnBi中,在 500 cm^{-1} 附近都出现了1个孤立的峰,反映层间阳离子排列无序。

280 cm^{-1} 附近的 v_8 振动模式,可以作为识别层间阳离子种类的依据。Yang *et al.*(2015b)报道了可逆 Mn_3O_4 -水钠锰矿的物相转变,随着 Na^+ 周期性地插入和脱出, 280 cm^{-1} 处的拉曼峰周期性出现和

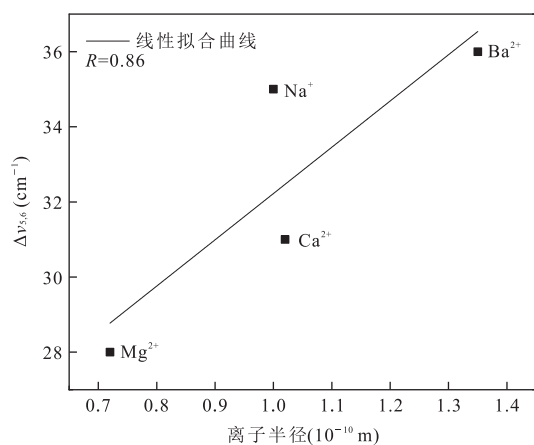


图 6 4 种离子交换水钠锰矿阳离子半径与 500 cm^{-1} 两峰值波数之差关系

Fig.6 Relationship between positive ionic radii and difference of wavenumbers of two Raman bands around 500 cm^{-1} in four kinds of ion exchange birnessite

消失,证明该处的拉曼峰位归属于 $[\text{NaO}_6]$ 的伸缩振动.实验中仅在 NaBi、KBi、MgBi、CaBi 和 BaBi 中观察到 ν_8 振动模式,峰位固定,不同样品中该峰值振动频率差异仅 5 cm^{-1} (表 2).如前所述,碱金属、碱土金属离子在层间倾向于位于三棱柱位置 (Le Goff *et al.*, 1993),与结构 O 构成的 $[\text{XO}_6]$ (X 为中心金属原子)中 X—O 键长相对固定,均在 $2.7 \times 10^{-10}\text{ m}$ 左右 (Post and Veblen, 1990; Lanson *et al.*, 2002; Post *et al.*, 2002),因此振动频率稳定.上述分析说明此处峰值为碱金属、碱土金属元素存在于水钠锰矿中的指示峰.

化学性质类似于 Na^+ 、 K^+ 的 NH_4^+ ,在拉曼光谱上的反映同 NaBi、KBi 明显不同.业已述及,层间水是影响水钠锰矿结构的重要因素, NH_4^+ 中的 H 原子可能同层间水分子形成氢键,影响 NH_4^+ 的空间占位,造成晶体化学性质差异,使层间排列无序.所以 NH_4Bi 中既未出现 280 cm^{-1} 附近的拉曼峰, 500 cm^{-1} 附近也只存在一个孤峰.

根据前人对 Co 吸附水钠锰矿的研究, Co^{2+} 可被三斜水钠锰矿氧化成 Co^{3+} ,进入水钠锰矿的层内锰空位,未被氧化的 Co^{2+} 及过剩的 Co^{3+} 占据层间位置,以共角顶方式吸附在层内空位上方或下方,与 3 个空位 O 连接 (Manceau *et al.*, 1997; Kwon *et al.*, 2013). Co^{3+} 在低自旋条件下离子半径为 $0.545 \times 10^{-10}\text{ m}$ 与 Mn^{4+} 的离子半径 $0.53 \times 10^{-10}\text{ m}$ 十分接近 (Shannon, 1976),因此 Co^{3+} 进入层内空位之后,对水钠锰矿的结构扭曲程度弱.实验中 CoBi

中 Co 含量为 10.94%,低于理想六方水钠锰矿中 1/6 的空位含量 (Silvester *et al.*, 1997),可认为 CoBi 中的 Co 主要以 Co^{3+} 赋存于锰空位之中,形成 $[\text{Co(III)O}_6]$ 八面体.吸附 Co 水钠锰矿中 Co—O 键长为 $1.91 \times 10^{-10} \sim 1.92 \times 10^{-10}\text{ m}$ 和 Mn—O 键长 $1.90 \times 10^{-10} \sim 1.91 \times 10^{-10}\text{ m}$ 相近 (Manceau *et al.*, 1997),钴氧八面体与锰氧八面体振动频率应相当,和实验中 CoBi 未出现特殊振动一致.

在 ZnBi 中,观察到 690 cm^{-1} 附近的拉曼峰. XAS 研究表明,吸附 Zn 的六方水钠锰矿中,Zn 主要存在 2 种主要占位.一是 Zn^{2+} 吸附于层内空位的上下方,构成锌氧四面体;二是形成类似于黑锌锰矿中的锌氧八面体结构 (Post and Appleman, 1988; Manceau *et al.*, 2002; Kwon *et al.*, 2009).黑锌锰矿的拉曼光谱存在 $670 \sim 690\text{ cm}^{-1}$ 的高频振动 (Kim and Stair, 2004; Pitarch *et al.*, 2014; RRUFF No. R050451、No. R050605、No. R060271),和实验中观察到的 692 cm^{-1} 附近的肩峰对应,证实离子交换后 ZnBi 形成了类似于黑锌锰矿的局域结构.亦有研究者观察到的天然黑锌锰矿样品中该拉曼峰位于 651 cm^{-1} ,为水钠锰矿中 $[\text{MnO}_6]$ 的对称伸缩振动模式 (Fan *et al.*, 2015).我们认为,ZnBi 同时出现 650 cm^{-1} 和 690 cm^{-1} 附近的两个拉曼峰,是 Zn 吸附在水钠锰矿层内锰空位上下方,造成层内锰氧八面体形成两种环境.一种为与层间锌氧八面体共角顶连接的锰氧八面体,其氧原子与空位处吸附的 Zn 原子配位,结构加强,产生 690 cm^{-1} 附近的拉曼峰;另一种锰氧八面体不与锌氧八面体直接接触,受 Zn 吸附影响小,保持 650 cm^{-1} 左右的振动频率.

上述分析证实 Co、Zn 过渡金属元素在离子交换水钠锰矿中占位倾向性同碱金属、碱土金属元素不同,Co 倾向于进入锰空位,Zn 倾向于吸附在锰空位的上方或下方,使得两种原子难以与层间水单独形成稳定结构,解释了 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 虽具有较大的水合能,但不能形成稳定的 $10 \times 10^{-10}\text{ m}$ 层间距的现象.

3.3 水钠锰矿层间距对拉曼光谱的影响

图 7 显示层间距为 $7 \times 10^{-10}\text{ m}$ 的水钠锰矿 ν_2 、 ν_4 两振动模式之差 $\Delta\nu_{2,4}$ 与水钠锰矿层间距的关系. $\Delta\nu_{2,4}$ 与层间距存在明显的正相关关系,反映由于层间阳离子的加入, ν_2 振动模式相对于 ν_4 振动模式呈现出蓝移趋势,水钠锰矿结构在 c 方向相对 ab 面内结构呈现出加强的趋势. Julien *et al.* (2003) 曾提出水钠锰矿在 $625 \sim 650\text{ cm}^{-1}$ 内的 ν_2 振动模式与层间距正相关,为层间距的扩大及层间相互作用减

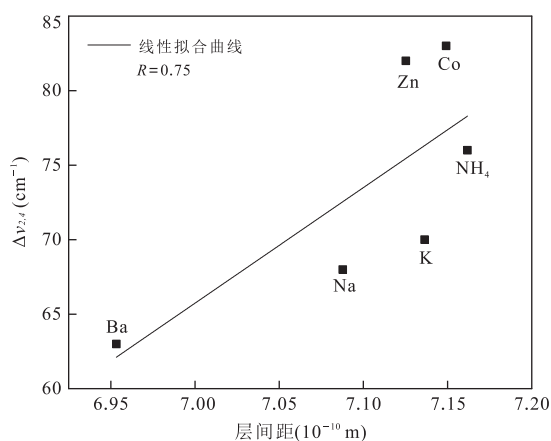


图7 7×10^{-10} m 水钠锰矿层间距与 v_2, v_4 振动模式波数差 $\Delta v_{2,4}$ 关系

Fig.7 Relationship between difference of wavenumbers of v_2 and v_4 model ($\Delta v_{2,4}$) and interlayer distance of 7×10^{-10} m birnessite

弱,造成该振动模式强化.离子交换引起层间阳离子变化,改变了锰氧八面体片层负电性状态,并且不同层间阳离子对相邻两层的桥接作用不同,从而影响水钠锰矿的层间距以及锰氧八面体在 c 轴方向振动,反映为 v_2, v_4 振动峰位的改变.

4 结论

碱性条件下合成的 Na 型水钠锰矿属于三斜晶系.使用 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 进行离子交换实验,XRD 证实 NH_4^+ 、 K^+ 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 离子交换后转化成六方晶系.离子交换水钠锰矿中具有 7×10^{-10} m 和 10×10^{-10} m 左右两种层间距,前者见于 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} 离子交换水钠锰矿中,后者见于 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 离子交换水钠锰矿.

离子交换水钠锰矿的拉曼光谱表明,570 ~ 585 cm^{-1} 和 640 ~ 655 cm^{-1} 附近的拉曼峰是水钠锰矿中 $[\text{MnO}_6]$ 的伸缩振动模式,两峰的相对强度及峰位偏移指示离子交换水钠锰矿的对称型.三斜水钠锰矿中 570 ~ 585 cm^{-1} 峰位振动较强,且振动频率较六方水钠锰矿中对应拉曼峰高约 10 cm^{-1} ,与 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 效应造成的锰氧八面体片层结构扭曲有关.此外,上述两伸缩振动的波数差值,同水钠锰矿层间距正相关.

280 cm^{-1} 、500 cm^{-1} 附近的拉曼峰指示水钠锰矿层间离子种类.层间离子若为 Na、K、Mg、Ca、Ba

等碱金属、碱土金属元素离子,则 280 cm^{-1} 附近存在 1 个拉曼峰,为层间离子形成的金属八面体的伸缩振动;500 cm^{-1} 为 2 个分立的拉曼峰,并且两峰值的波数差值同层间阳离子半径存在正相关关系.其他层间阳离子类型的水钠锰矿在 280 cm^{-1} 附近无拉曼峰存在,在 500 cm^{-1} 附近仅能观察到一个孤立的拉曼峰,反映层间离子排列无序. NH_4^+ 在水钠锰矿中的晶体化学性质同 Na^+ 、 K^+ 存在差异,可能与 NH_4^+ 中的氢原子与层间水分子形成氢键降低层间有序度有关.CoBi 中的 Co 能以 Co^{3+} 进入锰空位;ZnBi 中 Zn^{2+} 主要以三齿共角顶方式吸附在层内空位上方或下方,形成锌氧八面体结构,类似黑锌锰矿,690 cm^{-1} 附近的拉曼峰是 Zn^{2+} 吸附于锰空位上下导致锰氧八面体振动环境分异造成的.

致谢:上海光源(SSRF)BL14B1 线站老师对本文样品同步辐射 XRD 测试给予大力帮助,匿名审稿专家对本文提出了宝贵修改建议和意见,在此表示衷心感谢!

References

- Al-Attar, L., Dyer, A., 2007. Ion Exchange in Birnessite. *Land Contamination & Reclamation*, 15 (4): 427 - 436. <https://doi.org/10.2462/09670513.878>
- Bargar, J. R., Fuller, C. C., Marcus, M. A., et al., 2009. Structural Characterization of Terrestrial Microbial Mn Oxides from Pinal Creek, AZ. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(4): 889 - 910. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.036>
- Burns, R. G., Burns, V. M., 1979. Manganese Oxides. In: Burns, R. G., ed., *Marine Minerals*. Mineral Society of America, Cambridge, 1 - 46.
- Deibert, B. J., Zhang, J., Smith, P. F., et al., 2015. Surface and Structural Investigation of a MnOx Birnessite-Type Water Oxidation Catalyst Formed under Photocatalytic Conditions. *Chemistry*, 21(40): 14218 - 14228. <https://doi.org/10.1002/chem.201501930>
- Drits, V. A., Silvester, E., Gorshkov, A., et al., 1997. Structure of Synthetic Monoclinic Na-Rich Birnessite and Hexagonal Birnessite: I. Results from X-Ray Diffraction and Selected-Area Electron Diffraction. *American Mineralogist*, 82 (9 - 10): 962 - 978. <https://doi.org/10.2138/am-1997-9-1012>
- Fan, C., Wang, L., Fan, X., et al., 2015. The Mineralogical Characterization of Argentinian Cryptomelane from Xiangguang Mn-Ag Deposit, North China. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 110 (5):

- 214–223. <https://doi.org/10.2465/jmps.150119>
- Feng, Q., Kanoh, H., Ooi, K., 1999. Manganese Oxide Porous Crystals. *Journal of Materials Chemistry*, 9(2): 319–333. <https://doi.org/10.1039/A805369C>
- Feng, X. H., Tan, W. F., Liu, F., et al., 2003. Synthesis of Birnessite in Alkali Media and Its Transformation to Todorokite. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 22(2): 184–187 (in Chinese with English abstract).
- Gaillot, A. C., Drits, V. A., Manceau, A., et al., 2006. Structure of the Synthetic K-Rich Phyllosmanganate Birnessite Obtained by High-Temperature Decomposition of KMnO_4 . Substructures of K-Rich Birnessite from 1 000 °C Experiment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 98(1–3): 267–282. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.09.010>
- Gaillot, A. C., Flot, D., Drits, V. A., et al., 2003. Structure of Synthetic K-Rich Birnessite Obtained by High-Temperature Decomposition of KMnO_4 . I. Two-Layer Polytype from 800 °C Experiment. *Chemistry of Materials*, 15(25): 4666–4678. <https://doi.org/10.1021/cm021733g>
- Gao, T., Fjellvåg, H., Norby, P., 2009. A Comparison Study on Raman Scattering Properties of α - and β - MnO_2 . *Analytica Chimica Acta*, 648(2): 235–239. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.059>
- Gao, T., Glerup, M., Krumeich, F., et al., 2008. Microstructures and Spectroscopic Properties of Cryptomelane-Type Manganese Dioxide Nanofibers. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(34): 13134–13140. <https://doi.org/10.1021/jp804924f>
- Giovanoli, R., Stähli, E., Feitknecht, W., 1970. Über Oxidhydroxide des Vierwertigen Mangans Mit Schichtengitter. 1. Mitteilung. Natriummangan (II, III) Manganat (IV). *Helvetica Chimica Acta*, 53(2): 209–220. <https://doi.org/10.1002/hlca.19700530203>
- Golden, D. C., 1986. Ion Exchange, Thermal Transformations, and Oxidizing Properties of Birnessite. *Clays and Clay Minerals*, 34(5): 511–520. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1986.0340503>
- Hsu, Y. K., Chen, Y. C., Lin, Y. G., et al., 2011. Reversible Phase Transformation of MnO_2 Nanosheets in an Electrochemical Capacitor Investigated by In-Situ Raman Spectroscopy. *Chemical Communications*, 47(4): 1252–1254. <https://doi.org/10.1039/C0CC03902K>
- Johnson, E. A., Post, J. E., 2006. Water in the Interlayer Region of Birnessite: Importance in Cation Exchange and Structural Stability. *American Mineralogist*, 91(4): 609–618. <https://doi.org/10.2138/am.2006.2090>
- Jones, L. H. P., Milne, A. A., 1956. Birnessite, a New Manganese Oxide Mineral from Aberdeenshire, Scotland. *Mineralogical Magazine*, 31(235): 283–288.
- Julien, C., 2000. Local Environment in 4-Volt Cathode Materials for Li-Ion Batteries. In: Julien, C., Stoyanov, Z., eds., *Materials for Lithium-Ion Batteries*. Springer Netherlands, Dordrecht, 309–326. https://doi.org/10.1007/978-94-011-4333-2_13
- Julien, C., Massot, M., Baddour-Hadjean, R., et al., 2003. Raman Spectra of Birnessite Manganese Dioxides. *Solid State Ionics*, 159(3–4): 345–356. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(03\)00035-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00035-3)
- Julien, C., Massot, M., Rangan, S., et al., 2002. Study of Structural Defects in γ - MnO_2 by Raman Spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 33(4): 223–228. <https://doi.org/10.1002/jrs.838>
- Julien, C. M., Massot, M., 2003. Lattice Vibrations of Materials for Lithium Rechargeable Batteries III. Lithium Manganese Oxides. *Materials Science and Engineering: B*, 100(1): 69–78. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(03\)00077-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(03)00077-1)
- Julien, C. M., Massot, M., Poinsignon, C., 2004. Lattice Vibrations of Manganese Oxides; Part I. Periodic Structures. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60(3): 689–700. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00279-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00279-8)
- Kang, L., Zhang, M., Liu, Z. H., et al., 2007. IR Spectra of Manganese Oxides with Either Layered or Tunnel Structures. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67(3–4): 864–869. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.09.001>
- Kim, H. S., Stair, P. C., 2004. Bacterially Produced Manganese Oxide and Todorokite: UV Raman Spectroscopic Comparison. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(44): 17019–17026. <https://doi.org/10.1021/jp048810a>
- Kuma, K., 1994. Crystal Structures of Synthetic 7 Å and 10 Å Manganates Substituted by Mono- and Divalent Cations. *Mineralogical Magazine*, 58(392): 425–447. <https://doi.org/10.1180/minmag.1994.058.392.08>
- Kwon, K. D., Refson, K., Sposito, G., 2009. Zinc Surface Complexes on Birnessite: A Density Functional Theory Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(5): 1273–1284. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.11.033>
- Kwon, K. D., Refson, K., Sposito, G., 2013. Understanding the Trends in Transition Metal Sorption by Vacancy Sites in Birnessite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 101: 222–232. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.08.038>
- Lanson, B., Drits, V. A., Feng, Q., et al., 2002. Structure of

- Synthetic Na-Birnessite; Evidence for a Triclinic One-Layer Unit Cell. *American Mineralogist*, 87 (11–12): 1662–1671. <https://doi.org/10.2138/am-2002-11-1215>
- Lanson, B., Drits, V. A., Silvester, E., et al., 2000. Structure of H-Exchanged Hexagonal Birnessite and Its Mechanism of Formation from Na-Rich Monoclinic Buserite at Low pH. *American Mineralogist*, 85 (5–6): 826–838. <https://doi.org/10.2138/am-2000-5-625>
- Le Goff, P., Baffier, N., Bach, S., 1996. Synthesis, Ion Exchange and Electrochemical Properties of Lamellar Phyllosulfates of the Birnessite Group. *Materials Research Bulletin*, 31 (1): 63–75. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(95\)00170-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(95)00170-0)
- Le Goff, P., Baffier, N., Bach, S., et al., 1993. Structural and Electrochemical Characteristics of a Lamellar Sodium Manganese Oxide Synthesized via a Sol-Gel Process. *Solid State Ionics*, 61 (4): 309–315. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90397-L](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90397-L)
- Ling, F. T., Heaney, P. J., Post, J. E., et al., 2015. Transformations from Triclinic to Hexagonal Birnessite at Circumneutral pH Induced through pH Control by Common Biological Buffers. *Chemical Geology*, 416: 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.10.007>
- Ling, F. T., Post, J. E., Heaney, P. J., et al., 2017. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Analysis of Triclinic and Hexagonal Birnessites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 178: 32–46. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.01.032>
- Lopano, C. L., Heaney, P. J., Bandstra, J. Z., et al., 2011. Kinetic Analysis of Cation Exchange in Birnessite Using Time-Resolved Synchrotron X-Ray Diffraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75 (14): 3973–3981. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.04.021>
- Lopano, C. L., Heaney, P. O., Post, J. E., 2007. Time-Resolved Structural Analysis of K- and Ba-Exchange Reactions with Synthetic Na-Birnessite Using Synchrotron X-Ray Diffraction. *American Mineralogist*, 92 (2–3): 380–387. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2242>
- Lopano, C. L., Heaney, P. J., Post, J. E., 2009. Cs-Exchange in Birnessite; Reaction Mechanisms Inferred from Time-Resolved X-Ray Diffraction and Transmission Electron Microscopy. *American Mineralogist*, 94 (5–6): 816–826. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3068>
- Manceau, A., Drits, V. A., Silvester, E., et al., 1997. Structural Mechanism of Co²⁺ Oxidation by the Phyllosulfate Buserite. *American Mineralogist*, 82 (11–12): 1150–1175. <https://doi.org/10.2138/am-1997-11-1213>
- Manceau, A., Lanson, B., Drits, V. A., et al., 2002. Structure of Heavy Metal Sorbed Birnessite. Part III; Results from Powder and Polarized Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 (15): 2639–2663. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00869-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00869-4)
- Matsui, H., Ju, J., Odaira, T., et al., 2009. Two-Dimensionally Confined Water in between MnO₂ Layers of Na-Birnessite. *Journal of the Physical Society of Japan*, 78 (7): 1–6. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.78.074801>
- McKenzie, R. M., 1971. The Synthesis of Birnessite, Cryptomelane, and Some Other Oxides and Hydroxides of Manganese. *Mineralogical Magazine*, 38 (296): 493–502. <https://doi.org/10.1180/minmag.1971.038.296.12>
- McKeown, D. A., Post, J. E., 2001. Characterization of Manganese Oxide Mineralogy in Rock Varnish and Dendrites Using X-Ray Absorption Spectroscopy. *American Mineralogist*, 86 (5–6): 701–713. <https://doi.org/10.2138/am-2001-5-611>
- Peña, J., Bargar, J. R., Sposito, G., 2015. Copper Sorption by the Edge Surfaces of Synthetic Birnessite Nanoparticles. *Chemical Geology*, 396: 196–207. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.12.021>
- Pitarch, À., Ruiz, J. F., de Vallejo, S. F. O., et al., 2014. In Situ Characterization by Raman and X-Ray Fluorescence Spectroscopy of Post-Paleolithic Blackish Pictographs Exposed to the Open Air in Los Chaparros Shelter (Albalate del Arzobispo, Teruel, Spain). *Analytical Methods*, 6 (17): 6641–6650. <https://doi.org/10.1039/C4AY00539B>
- Post, J. E., Appleman, D. E., 1988. Chalcophanite, ZnMn₃O₇ · 3H₂O: New Crystal-Structure Determinations. *American Mineralogist*, 73 (11–12): 1401–1404.
- Post, J. E., Heaney, P. J., Hanson, J., 2002. Rietveld Refinement of a Triclinic Structure for Synthetic Na-Birnessite Using Synchrotron Powder Diffraction Data. *Powder Diffraction*, 17 (3): 218–221. <https://doi.org/10.1154/1.1498279>
- Post, J. E., Veblen, D. R., 1990. Crystal Structure Determinations of Synthetic Sodium, Magnesium, and Potassium Birnessite Using TEM and the Rietveld Method. *American Mineralogist*, 75 (5–6): 477–489.
- Potter, R. M., Rossman, G. R., 1979. The Tetravalent Manganese Oxides: Identification, Hydration, and Structural Relationships by Infrared Spectroscopy. *American Mineralogist*, 64 (11–12): 1199–1218.
- Rosseinsky, D. R., 1965. Electrode Potentials and Hydration Energies. *Theories and Correlations, Chemical Reviews*, 65 (4): 467–490. <https://doi.org/10.1021/>

cr60236a004

Rousseau, D. L., Bauman, R. P., Porto, S. P. S., 1981. Normal Mode Determination in Crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, 10 (1): 253 – 290. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250100152>

Shannon, R. D., 1976. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32 (5): 751 – 767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

Silvester, E., Manceau, A., Drits, V. A., 1997. Structure of Synthetic Monoclinic Na-Rich Birnessite and Hexagonal Birnessite: II. Results from Chemical Studies and EXAFS Spectroscopy. *American Mineralogist*, 82(9–10): 962–978. <https://doi.org/10.2138/am-1997-9-1013>

Webb, S. M., Dick, G. J., Bargar, J. R., et al., 2005a. Evidence for the Presence of Mn(III) Intermediates in the Bacterial Oxidation of Mn(II). *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(15): 5558 – 5563. <https://doi.org/10.1073/pnas.0409119102>

Webb, S. M., Tebo, B. M., Bargar, J. R., 2005b. Structural

Characterization of Biogenic Mn Oxides Produced in Seawater by the Marine *Bacillus* sp. Strain SG-1. *American Mineralogist*, 90(8–9): 1342 – 1357. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1669>

Yang, D. S., Wang, M. K., 2001. Syntheses and Characterization of Well-Crystallized Birnessite. *Chemistry of Materials*, 13(8): 2589 – 2594. <https://doi.org/10.1021/cm010010e>

Yang, L., Cheng, S., Ji, X., et al., 2015a. Investigations into the Origin of Pseudocapacitive Behavior of Mn₃O₄ Electrodes Using in Operando Raman Spectroscopy. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(14): 7338 – 7344. <https://doi.org/10.1039/C5TA00223K>

Yang, T. Y., Wen, W., Yin, G. Z., et al., 2015b. Introduction of the X-Ray Diffraction Beamline of SSRF. *Nuclear Science and Techniques*, 25(2): 020101 – 020105. <https://doi.org/10.13538/j.1001-8042/nst.26.020101>

附中文参考文献

冯雄汉, 谭文峰, 刘凡, 等, 2003. 碱性介质中水钠锰矿的合成与转化. *矿物岩石地球化学通报*, 22(2): 184–187.