

# Zn 在水锰矿和 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面 吸附结构的 EXAFS 研究\*

李贤良<sup>1</sup> 潘纲<sup>1,2;1)</sup> 秦延文<sup>1</sup> 胡天斗<sup>3</sup>  
吴自玉<sup>3</sup> 谢亚宁<sup>3</sup> 陈灏<sup>1</sup> 杜永华<sup>3</sup>

1 (中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室 北京 100085)

2 (青岛科技大学 青岛 266042)

3 (中国科学院高能物理研究所同步辐射室 北京 100039)

**摘要** 用延展 X 射线吸收精细结构光谱 (EXAFS) 研究了重金属 Zn(II) 在水锰矿 ( $\gamma\text{-MnOOH}$ ) 和  $\delta\text{-MnO}_2$  表面吸附产物的微观结构. 结果表明, 在 0.1M  $\text{NaNO}_3$  介质中, pH 7.5 时 Zn(II) 离子主要是通过共用水合 Zn 离子的氧原子及水锰矿表面上的氧原子结合到水锰矿固体表面上. 第一配位层 (Zn-O 层) 的 Zn-O 原子平均间距为  $2.00 \pm 0.01 \text{ \AA}$ , 该键长是由于六配位的  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  及其四配位的水解产物  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  或  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  以一定比例混合吸附于水锰矿表面而形成的. 第二配位层 (Zn-Mn 层) 存在两个 Zn-Mn 原子间距, 即  $R_1 = 3.07 \pm 0.02 \text{ \AA}$  和  $R_2 = 3.54 \pm 0.02 \text{ \AA}$ , 分别对应水锰矿结构单元  $\text{MnO}_6$  八面体与 Zn-O 多面体两种结合方式: 共用两个氧原子的边-边结合和共用一个氧原子的角-角结合. pH 5.50 时, 吸附在  $\delta\text{-MnO}_2$  表面上  $\text{Zn}^{2+}$  以六配位的八面体水合离子形式存在. 水合锌离子八面体从  $\delta\text{-MnO}_2$  层状结构的空位上下方, 与  $\delta\text{-MnO}_2$  的结构单元  $\text{MnO}_6$  八面体通过共用 O 原子结合, 形成角-角结合的弱吸附. Zn-O 原子平均间距为  $2.07 \pm 0.01 \text{ \AA}$ , Zn-Mn 平均原子间距为  $3.53 \pm 0.01 \text{ \AA}$ . EXAFS 分析表明, Zn 在水锰矿表面吸附不可逆性较强, 而在  $\delta\text{-MnO}_2$  表面吸附很可逆, 这与 Zn 和两种锰矿间的结合方式有关.

**关键词** EXAFS Zn 水锰矿  $\delta\text{-MnO}_2$  吸附 微观结构

## 1 引言

重金属在天然颗粒物、土壤、沉积物上的吸附作用是影响其在环境中的浓度、迁移、转化、生物可利用性及毒性的重要过程. 吸附反应是否可逆及可逆性的程度控制着金属发生解吸过程时释放到溶液中金属的多少, 直接影响到有毒金属污染物的生物可利用性与毒性<sup>[1-3]</sup>. 由于固-液界面体系的复杂性, 几十年来无论在物理化学或是环境化学领域中, 固液界面吸附主要停留在宏观热力学和动力学的研究水平上. 从分子水平上直接测定和研究溶液中吸附质在固-液界面上的微观吸附机制对表面物理化学的发展、污染物在环境中的行为、以及多相催化反应

都具有重要的意义.

然而, 金属究竟以怎样的形式吸附在固体表面, 以什么方式与表面结合, 金属与表面结合的微观构型, 以及它们如何影响吸附可逆性等, 目前尚很不清楚. 水合锰氧化物在环境中广泛存在, 金属 Zn(II) 在  $\delta\text{-MnO}_2$  上的吸附可逆性很高, 而 Zn(II) 在水锰矿上的吸附却很不可逆<sup>[4-7]</sup>. 本文以水溶液中 Zn(II) 在水锰矿、 $\delta\text{-MnO}_2$  上的吸附体系为研究对象, 用 EXAFS 技术对吸附态分子的微观构型、吸附力类型及对吸附可逆性的影响进行了研究. 将 EXAFS 方法用于研究吸附态分子微观结构及其与宏观吸附性质之间的关系, 对解释和认识金属吸附的本质及从分子水平发展环境界面科学具有重要意义.

\* 国家自然科学基金 (20073060) 和中国科学院百人计划项目资助

1) E-mail: gpan@mail.rcees.ac.cn

## 2 实验部分

### 2.1 样品的制备

25.0℃下,在0.1M NaNO<sub>3</sub> 介质中,分别测定 Zn(II) 在水锰矿 (pH 7.50) 和 δ-MnO<sub>2</sub> (pH 5.50) 上的吸附-解吸等温线<sup>[4-8]</sup>. 悬浊液离心后选取不同吸附量的固体样品用于 EXAFS 测定. 对 3 个 Zn-γ-MnOOH 和 Zn-δ-MnO<sub>2</sub> 吸附样品分别标注为 S I, S II, S III 和 S1, S2, S3, Zn 吸附量分别为 15.3, 17.4, 20.5 mg/g 和 15.7, 19.9, 25.4 mg/g.

### 2.2 EXAFS 样品的制备及 EXAFS 数据的采集

将用于 EXAFS 实验的湿 δ-MnO<sub>2</sub> 吸附样品装入机玻璃小槽中,用胶带将小槽固定在 EXAFS 测定器上. 对于参照物 pH2 的 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液,用微量进样器将液体注入一个有机玻璃容器中;对于固体参照物 ZnO,将研磨之后的固体粉末均匀地涂于胶带上,折叠之后用于 EXAFS 测定.

EXAFS 实验在中国科学院高能物理研究所北京同步辐射装置 (BSRF) 的 4W1B 光束线上进行,储存环电子能量为 2.2 GeV,平均电流强度约为 80 mA,单色器为双平晶 Si(111). 在室温下分别用透射模式和荧光模式采集标样和吸附样品 Zn K 吸收边 (9659 eV) 的 EXAFS 谱,能量扫描范围在 9459—10459 eV,荧光模式所用滤波片为 Cu-6 和 V-6.

数据采用 Excurv98 (Daresbury) 程序计算. EXAFS 原始数据在经过背景扣除之后通过 Fourier 变换得到径向分布函数. 在波矢  $k$  范围 2—12 Å<sup>-1</sup> 下,采用 Hanning 窗函数分别对第一、第二配位层进行 Fourier 反变换,每个配层的 Fourier 滤波分别采用曲线拟合法进行拟合处理以得到每个配位层中配位原子的种类、数目、配位原子与中心原子间距以及 Debye-Waller 因子等结构参数.

## 3 结果与讨论

### 3.1 EXAFS 结果

参照物 Zn<sup>2+</sup> (aq) 和 ZnO 固体及吸附样品的归一化的  $k^3$  权重的 EXAFS 图谱和没有相位修正的 Fourier Transformation (FT) 图 (见图 1), EXAFS 拟合结果见表 1. 结果表明,中心原子 Zn 的第一配位

层为 Zn-O 层. 参照物 Zn<sup>2+</sup> (aq) 的 Zn-O 原子间距为 2.08 Å,配位数为 6.0; ZnO 固体的 Zn-O 原子间距为 1.96 Å,配位数为 4.0. 三个 Zn-γ-MnOOH 吸附样品的 Zn-O 平均原子间距为  $R = 2.00 \pm 0.01$  Å,配位数约为 4. EXAFS 图谱分析表明样品第二配位层存在两个 Zn-Mn 原子间距,即  $R_1 = 3.07 \pm 0.02$  Å 和  $R_2 = 3.54 \pm 0.02$  Å. 对于 Zn-δ-MnO<sub>2</sub> 吸附样品,其 Zn-O 平均原子间距  $R = 2.07 \pm 0.01$  Å,配位数介于 5—6 之间. 第二配位层也为 Zn-Mn 层,但仅用一个子配位层拟合就能很好地拟合,比用两个子配位层拟合能得到更好的结果 (见图 2). Zn-Mn 平均原子间距为  $3.53 \pm 0.01$  Å,配位数约为 4.

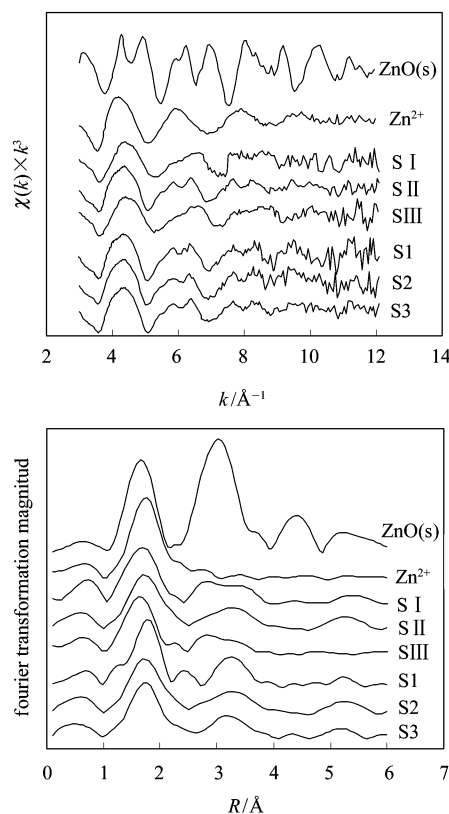


图 1 参照物 ZnO(s), Zn<sup>2+</sup> (aq)、吸附样品的 Zn-K 边 EXAFS 谱及 FT 图

### 3.2 Zn 在 δ-MnO<sub>2</sub> 上的吸附微观结构

最常见的 Zn(II) 配位构型为六配位的八面体构型和四配位的四面体构型<sup>[9]</sup>,典型的八面体构型 Zn-O 间平均距离为 2.10 Å,四面体构型的 Zn-O 间距离为 1.95 Å. 可以依据样品 Zn-O 原子间距和配位数判断 Zn(II) 的构型. 本研究参照物 Zn<sup>2+</sup> (aq) 的 Zn-O 原子间距和配位数为 2.08 Å 和 6.0,表明 Zn<sup>2+</sup>

(aq) 以六配位的 Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> 水合离子形式存在, 6 个水分子围绕在 Zn 周围形成八面体构型; ZnO 固体的 Zn-O 原子间距和配位数为 1.96 Å 和 4.0, Zn 原

子以四配位的四面体形式存在, 中心原子 Zn 被 4 个 O 原子围绕, 与文献值是相吻合的<sup>[10-12]</sup>.

表 1 参照物 Zn<sup>2+</sup> (aq), ZnO(s), Zn-γ-MnOOH 及 Zn-δ-MnO<sub>2</sub> 吸附样品 EXAFS 分析结果

Sample	K range /Å <sup>-1</sup>	Zn-O shell				Zn-Mn shell						
		R window /Å	CN <sup>a</sup>	R/Å <sup>b</sup>	σ <sup>2</sup> /Å <sup>2</sup>	R window /Å	CN1 <sup>a</sup>	R <sub>1</sub> /Å <sup>b</sup>	σ <sub>1</sub> <sup>2</sup> /Å <sup>2</sup>	CN <sub>2</sub> <sup>a</sup>	R <sub>2</sub> /Å <sup>b</sup>	σ <sub>2</sub> <sup>2</sup> /Å <sup>2</sup>
Reference												
Zn <sup>2+</sup> (aq)	2—12	1—2.2	6.0 <sup>c</sup>	2.08	0.006							
ZnO(s)			4.0 <sup>c</sup>	1.96	0.004							
Zn-γ-MnOOH <sup>d</sup>												
S I			3.9	1.99	0.006	2.4—3.7	0.8	3.10	0.005	1.3	3.56	0.005
S II	2—12	1—2.2	4.1	1.99	0.008	2.4—3.6	0.7	3.07	0.005	1.2	3.54	0.005
S III			4.0	2.01	0.006	2.3—3.7	0.8	3.05	0.005	1.0	3.53	0.005
Zn-δ-MnO <sub>2</sub> <sup>d</sup>												
S1			5.1	2.08	0.006	2.3—3.7	4.3	3.53	0.010			
S2	2—12	1—2.2	5.5	2.08	0.008	2.4—3.6	4.2	3.52	0.012			
S3			5.6	2.06	0.009	2.4—3.6	4.3	3.53	0.013			

a CN ± 10%; b R ± 0.02 Å; c 拟合时固定; d 样本数 n = 3.

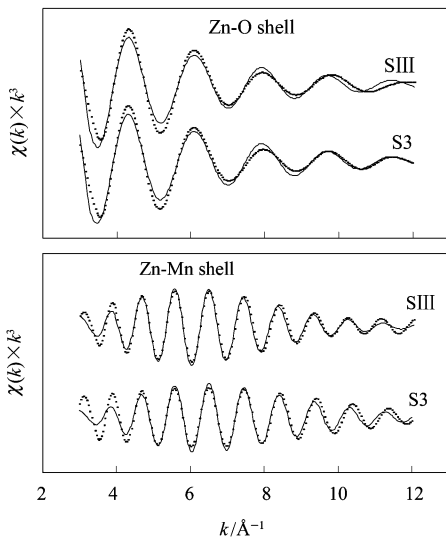


图 2 样品 SIII 和 S3 的 Zn-O 层和 Zn-Mn 层滤波后的 EXAFS 图谱(点)及拟合结果(线)

Zn(II), Cd(II) 等金属水合离子与水合铁氧化物、锰氧化物发生吸附时以共用边-边和角-角的 2 种方式结合最常见<sup>[10,13-15]</sup>, 对应的原子间距 R<sub>边-边</sub> < R<sub>角-角</sub>. Zn-γ-MnOOH 吸附样品 Zn-O 平均键长 (2.00 Å) 介于 Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> 水合离子 (2.08 Å) 与固体 ZnO (1.96 Å) 之间, 这表明吸附样品的配位构型介于四配位与六配位之间. 由于在酸性条件下, Zn(II) 主要以六配位的 Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> 水合离子形式存在; 当 pH ≥ 6 时, Zn<sup>2+</sup> 离子极易水解, 形成一系列 Zn(OH)<sub>n</sub><sup>2-n</sup> 水解产物<sup>[16]</sup>. 且随碱性增强, Zn(II)

会生成 Zn(OH)<sub>2</sub> 沉淀, Zn(OH)<sub>2</sub> 是与 ZnO 类似的典型四面体构型, 其 Zn-O 键长在 1.94—1.98 Å 之间<sup>[17,18]</sup>. 在 pH 7.50 弱碱性下, EXAFS 所测得的 Zn-O 键长比酸性体系的 Zn-O 键长要短一些. 表明 Zn(II) 是以六配位的 Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> 及其水解产物四配位的 Zn(OH)<sub>2</sub> 或 Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> 混合形式吸附于水锰矿表面上. EXAFS 结果分析进一步表明第二配位层分别在 3.07 Å 与 3.54 Å 左右出现两个 Zn-Mn 配位层, 它们分别对应着由边-边与角-角结合方式所形成的 Zn-Mn 原子间距. 水锰矿的结构单元 MnO<sub>6</sub> 八面体以边-边联结成列, 而列与列之间通过角-角相连接<sup>[13]</sup>. Zn(II) 水合离子通过共用氧原子与水锰矿 MnO<sub>6</sub> 八面体以角-角、边-边方式相结合 (见图 3(a), (b)). Zn-Mn 原子间距较短的边-边结合方式对应着较强的固液界面作用力 (强吸附), 而原子间距较长的角-角结合方式则对应着较弱的固液界面作用力 (弱吸附).

对于 Zn-δ-MnO<sub>2</sub> 吸附样品, 从吸附在 δ-MnO<sub>2</sub> 上的 Zn(II) 的 Zn-O 原子间距 (2.07 Å) 和配位数可以看出, 吸附态 Zn(II) 与参照物 Zn<sup>2+</sup> (aq) 是很接近的, 而比参照物 ZnO 的 Zn-O 原子间距大很多. 表明样品上吸附的 Zn(II) 的构型类似于 Zn<sup>2+</sup> (aq) 的构型, 而与四面体的 ZnO 固体的构型不同. Zn(II) 以六配位的八面体构型水合离子形式吸附在固体表面上. δ-MnO<sub>2</sub> 的结构类似于黑锌锰矿 (Zn<sub>2</sub>[Mn<sub>6</sub>□O<sub>14</sub>] · 6H<sub>2</sub>O), 其结构单元 MnO<sub>6</sub> 八面体通过共用边形成特殊的层状结构, 层状结构中交替含一层

水分子,有 1/7 的  $\text{Mn}^{4+}$  位置为空位<sup>[19,20]</sup>. EXAFS 分析表明 Zn 的第二配位层为 Zn-Mn 层,Zn-Mn 原子间距为 3.53Å. 根据 Zn-O 原子间距 2.07Å 和 Mn-O 原子间距 1.92Å<sup>[17]</sup>,Zn-Mn 间距离 3.53Å 最可能对应着角-角结合时 Zn-Mn 原子间距,见图 3 (a). 结合  $\delta\text{-MnO}_2$  层状结构特点,可推断出吸附态的水合  $\text{Zn}^{2+}$  离子八面体与  $\delta\text{-MnO}_2$  表面的  $\text{MnO}_6$  八面体通过共用 O 原子,从层状结构空位的空位上下方结合,形成角-角结合的弱吸附<sup>[21]</sup>.

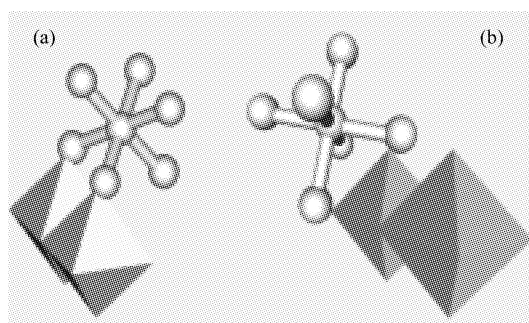


图 3 Zn 水合离子  $\text{ZnO}_6$  八面体与水锰矿结构单元  $\text{MnO}_6$  八面体的两种结合方式:  
(a)角-角结合;(b)边-边结合

### 3.3 Zn(II) 在水锰矿、 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面吸附结构对吸附行为的影响

吸附样品的 EXAFS 第二配位层中检测到较强的 Zn-Mn 相互作用,这表明 Zn(II)在水锰矿、 $\delta\text{-MnO}_2$  表面形成的吸附产物是内层吸附产物<sup>[22]</sup>. 未检测到 Zn-Zn 相互作用,表明 Zn 以单分子层吸附而不是多分子层的物理吸附<sup>[19]</sup>. 由此可推断 Zn(II)离子在水锰矿、 $\delta\text{-MnO}_2$  表面的吸附是一种化学吸附反应.

宏观吸附实验表明,Zn(II)离子在水锰矿表面的吸附不可逆性较高,而  $\delta\text{-MnO}_2$  上的吸附的 Zn(II)离子比较容易从表面解吸下来,吸附可逆性高<sup>[4-7]</sup>. EXAFS 分析表明这与金属 Zn 在两种矿物表面的结合方式有关. 吸附在水锰矿表面的 Zn(II)与  $\text{MnO}_6$  结构单元结合时形成边-边结合的

强吸附和角-角结合的弱吸附两种方式,由于形成了边-边结合的强吸附,Zn 与固体表面作用力较强. 因此与表面结合要紧密些,在宏观上表现为不可逆所以不易发生解吸. 而 Zn 在  $\delta\text{-MnO}_2$  表面上只形成的角-角结合弱吸附,与边-边结合的强吸附相比,以弱吸附结合的金属离子与表面作用力更弱些,容易从表面上脱落发生解吸,在宏观上表现出较高的可逆性. 因此通过 EXAFS 技术从微观上解释了 Zn(II)在两种锰氧化物( $\gamma\text{-MnOOH}$  和  $\delta\text{-MnO}_2$ )上由于微观吸附结构的不同而导致在宏观上吸附可逆性的较大差异.

## 4 结论

EXAFS 分析表明,Zn(II)-水锰矿中(pH 7.5, 0.1M  $\text{NaNO}_3$  介质,25℃),Zn(II)离子以六配位的  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  及其水解产物四配位的  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  或  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  混合形式吸附于水锰矿表面上的. 水锰矿表面的  $\text{MnO}_6$  八面体与  $\text{ZnO}_4$  或  $\text{ZnO}_6$  多面体通过共用两个氧原子的边-边结合与共用一个氧原子的角-角结合. Zn-O 原子平均间距  $R_{\text{Zn-O}}$  为 2.00Å. 边-边结合的吸附力较强,其平均 Zn-Mn 原子间距为 3.07Å;角-角结合的吸附力较弱,平均 Zn-Mn 原子间距为 3.54Å.

在 pH 5.50, 0.1mol/L  $\text{NaNO}_3$  溶液介质中,Zn(II)以水合锌离子的八面体构型吸附于  $\delta\text{-MnO}_2$  表面. Zn- $\delta\text{-MnO}_2$  吸附样品中 Zn 的第一配位层为 Zn-O 层,Zn-O 原子间平均间距为  $2.07 \pm 0.01\text{Å}$  ( $n=3$ ),配位数 5—6 之间. 第二配位层为 Zn-Mn 层,Zn-Mn 平均原子间距为  $3.53 \pm 0.01\text{Å}$  ( $n=3$ ),配位数在 4 左右. 水合锌离子八面体与  $\delta\text{-MnO}_2$  表面的  $\text{MnO}_6$  八面体通过共用八面体角上的 O 原子,形成结合力较弱的角-角方式弱吸附.

EXAFS 结果从微观表明,Zn(II)在两种锰氧化物( $\gamma\text{-MnOOH}$  和  $\delta\text{-MnO}_2$ )上由于微观吸附结构的不同,将导致在宏观上吸附行为的较大差异.

## 参考文献 (References)

- Comans R N J, Van Dijk C P J. Nature, 1988, **336**: 151—154
- PAN G, Krom M D, Hert B. Environ. Sci. Technol., 2002, **36**: 3519—2524
- PAN G, Liss P S. J. Colloid Interface Sci., 1998, **201**: 77—85
- PAN Gang, QIN Yan-Wen, LI Xian-Liang et al. Chinese Journal of Environmental Science, 2003, **24**(3): 1—7 (in Chinese)  
(潘纲,秦延文,李贤良等. 环境科学,2003, **24**(3): 1—7)
- PAN Gang, LI Xian-Liang, QIN Yan-Wen et al. Chinese Journal of Environmental Science, 2003, **24**(4): 54—59 (in Chinese)  
(潘纲,李贤良,秦延文等. 环境科学,2003, **24**(4): 54—59)

- 6 PAN G, QIN Y W, LI X L et al. *J. Colloid Interface Sci.* (in press)
- 7 LI X L, PAN G, QIN Y W et al. *J. Colloid Interface Sci.* (in press)
- 8 PAN G, Liss P S. *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, **201**: 71—77
- 9 Pavlov M, Siegbahn P E M, Sandstrom M. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**: 219—228
- 10 Bochatay L, Persson P. *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, **229**: 593—599
- 11 Munoz-Paez A, Diaz S, Perez P J et al. *Physica B*, 1995, **208&209**: 395—397
- 12 Mokili B, Charreire Y, Cortes R et al. *Thin Solid Films*, 1996, **288**: 21—28
- 13 Bochatay L, Persson P, Sjoberg S. *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, **229**: 584—592
- 14 Manceau A, Schlegel M L, Musso M et al. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, **64**(21): 3643—3661
- 15 Manceau A, Nagy K L, Spadini L et al. *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, **228**: 306—316
- 16 Baes C F, Mesmer R E. *The Hydrolysis of Cations*. Wiley, New York, 1976. 287—293
- 17 Trainor T P, Jr Brown G E, Parks G A. *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, **231**: 359—372
- 18 Sarret G, Manceau A, Hazemann J L et al. *J. Phys. IV France*, 1997, **7**: 799—802
- 19 Giovanoli R, Stahli E, Feitknecht W. *Helv. Chim. Acta*, 1970, **53**: 209—220
- 20 Post J E, Veblen D R. *Am. Miner.*, 1990, **75**: 477—489
- 21 Christopher J M, Evert J E, Donald L S. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**(14): 2967—2972
- 22 Hayes K F, Roe A L, Brown G E et al. *Science*, 1987, **238**: 783—786

## EXAFS Studies on Adsorption Microscopic Structures of Zn at Manganite-Water Interface and $\delta$ -MnO<sub>2</sub>-Water Interface \*

LI Xian-Liang<sup>1</sup> PAN Gang<sup>1,2;1)</sup> QIN Yan-Wen<sup>1</sup> HU Tian-Dou<sup>3</sup> WU Zi-Yu<sup>3</sup>  
XIE Ya-Ning<sup>3</sup> CHEN Hao<sup>1</sup> DU Yong-Hua<sup>3</sup>

1 (State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, CAS, Beijing 100085, China)

2 (Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

3 (Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China)

**Abstract** Microscopic structures of Zn (II) surface complexes adsorbed at the manganite-water interface and  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>-water interface (in a 0.1M NaNO<sub>3</sub> solution at 25°C) were studied using extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy. Quantitative analysis of the EXAFS spectra showed that Zn (II) was adsorbed onto the solid surface by sharing the oxygen atom in the hydrous Zn<sup>2+</sup> ions and in the structural unit MnO<sub>6</sub> on the manganite surface at pH 7.5. Most of the adsorbed Zn (II) was in the form of octahedral Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>, but part of Zn(II) was adsorbed as tetrahedral Zn(OH)<sub>2</sub> or Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>. The average Zn-O bond length was 2.00 ± 0.01 Å. EXAFS analysis of the second sphere indicated that Zn (II) adsorbed on the manganite resulted in two Zn-Mn atomic distances of 3.08 ± 0.02 Å and 3.54 ± 0.02 Å, corresponding to the edge-linkage (stronger adsorption site) and corner-linkage (weaker adsorption site), respectively. The ZnO polyhedron was linked to the octahedron MnO<sub>6</sub> of the manganite in these two modes by sharing two O atoms on the edges of the polyhedral and/or one O atom on the corners of the polyhedral. At pH 5.50, Zn (II) was adsorbed onto  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> surface in the form of octahedral hydrous Zn<sup>2+</sup> ions. The octahedral Zn<sup>2+</sup> was linked to the structural unit of octahedral MnO<sub>6</sub> of the  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> surface by sharing the O atoms. The average bond length of R<sub>Zn-O</sub> was 2.07 ± 0.01 Å and the Zn-Mn atomic distance was 3.53 ± 0.01 Å, which corresponded to a corner-sharing linkage adsorption mode (weaker adsorption). Macroscopic adsorption-desorption isotherm experiments showed that, in contrast to that of Zn-manganite, adsorption of Zn (II) on  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> was highly reversible and no apparent adsorption hysteresis was observed. EXAFS results indicated that the adsorption reversibility was corresponded to the corner sharing linkage mode or edge sharing linkage mode between the adsorbate and adsorbent polyhedra.

**Key words** EXAFS, Zn,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -MnOOH, adsorption, microscopic structure

\* Supported by NSFS(20073060) and 100 Talents Programme of Chinese Academy of Sciences

1)E-mail:gpan@mail.rcees.ac.cn