자원환경지질, 제50권, 제6호, 545-554, 2017
Econ. Environ. Geol., 50(6), 545-554, 2017
http://dx.doi.org/10.9719/EEG.2017.50.6.545

pISSN 1225-7281
eISSN 2288-7962

버네사이트 상변화 반응의 지화학적 반응 조절인자 연구

남궁선이[1] · 전철민[2] · 이기현[1*]

[1]연세대학교 지구시스템과학과, [2]한국지질자원연구원 지질환경연구본부

A Review of Geochemical Factors Governing the Phase Transformation of Birnessite

Seonyi Namgung[1], Chul-Min Chon[2] and Giehyeon Lee[1*]

[1]Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul 120-749, Republic of Korea
[2]Geologic Environment Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Republic of Korea
(Received: 16 December 2017 / Revised: 28 December 2017 / Accepted: 28 December 2017)

Birnessite is one of the dominant Mn (oxyhydr)oxide phases commonly found in soil and deep ocean environments. It typically occurs as nano-sized and poorly crystalline aggregates in the natural environment. It is well known that birnessite participates in a wide variety of bio/geochemical reactions as a reactive mineral phase with structural defects, cation vacancies, and mixed valences of structural Mn. These various bio/geochemical reactions control not only the fate and transport of inorganic and organic substances in the environment, but also the formation of diverse Mn (oxyhydr)oxides through birnessite transformation. This review assessed and discussed about the phase transformation of birnessite under a wide range of environmental conditions and about the potential geochemical factors controlling the corresponding reactions in the literature. Birnessite transformation to other types of Mn (oxyhydr)oxides were affected by dissolved Mn(II), dissolved oxygen, solution pH, and co-existing cation (i.e., Mg^{2+}). However, there still have been many issues to be unraveled on the complex bio/geochemical processes involved in the phase transformation of birnessite. Future work on the detail mechanisms of birnessite transformation should be further investigated.

Key words : Mn (oxyhydr)oxides, birnessite transformation, potential geochemical factors, dissolved Mn(II), reactive mineral phase

버네사이트(birnessite)는 토양 및 심해저 환경에서 가장 흔히 발견되는 주요 망간수산화물 및 망간산화물(Mn (oxyhydr)oxides, 이하 망간산화물로 통칭) 중 하나로 일반적으로 나노 크기의 작은 입자로 구성되어 있으며 결정도가 매우 낮은 특징을 보인다. 특히 버네사이트는 구조 내 결함(structural defects)과 비어있는 양이온 자리(cation vacancies), 다양한 비율로 혼합된 구조 내 망간 산화수(mixed valences of structural Mn)의 특징에 따라 자연환경에서 다양한 생/지화학적 반응에 높은 반응성을 가지고 참여하는 것으로 알려져 있다. 이와 같이 다양한 생/지화학적 반응을 통해 버네사이트 주변에 존재하는 무기 및 유기물질의 자연 환경적 거동에 중요한 영향을 미칠 뿐 아니라 버네사이트의 상변화 반응이 수반되어 물리 화학적 특성이 전혀 다른 새로운 망간산화물이 형성된다. 본 리뷰 논문에서는 기존 선행 연구결과들을 바탕으로 버네사이트의 상변화 반응을 통해 형성되는 다양한 망간산화물들을 조사하고 반응에 영향을 미치는 다양한 지화학적 반응인자들을 검토하였다. 기존 선행연구 결과에 따르면 버네사이트의 상변화 반응은 용존 Mn(II) 및 용존 산소의 유무, 용액의 pH 조건, 그리고 함께 존재하는 양이온(i.e., Mg^{2+})에 영향을 받는

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided original work is properly cited.

*Corresponding author: ghlee@yonsei.ac.kr

것으로 사료되며, 다양한 반응인자들이 복합적으로 관여하는 버네사이트의 상변화 반응 경로에 대해서는 여전히 이해되지 않은 부분이 많은 것으로 확인되었다. 따라서, 앞으로 다양한 망간산화물들의 형성과 상변화 반응에 대한 보다 다양하고 심층적인 연구가 수행되어야 할 것이다.

주요어 : 망간산화물, 버네사이트 상변화 반응, 지화학적 반응인자, 용존 Mn(II), 반응성 광물상

1. 서 론

자연 환경에서 망간수산화물 및 망간산화물(Mn (oxyhydr)oxides, 이하 망간산화물로 통칭)은 다양한 지질학적 환경에 널리 분포하고 있으며(Post, 1999; McKeown and Post, 2001; Marcus *et al.*, 2004; Dick *et al.*, 2009), 주변 원소들과의 다양한 흡착 및 산화 환원 반응에 관여하는 중요한 산화광물로 알려져 있다(Post, 1999; Weaver and Hochella, 2003; Tebo *et al.*, 2005). 원자 배열의 다양성 및 +2, +3, 그리고 +4가의 산화수가 혼합된 결정 구조 내 혼합 망간 산화수에 따라 망간산화물은 자연환경에 30 종류 이상의 다양한 형태로 존재한다(McKenzie, 1989; Post, 1999; Santelli *et al.*, 2011).

다양한 망간산화물 중에서 버네사이트(birnessite)는 토양에서 가장 흔히 발견되는 주요 망간산화물이자 심해저의 망간단괴(manganese nodule) 및 사막칠(desert varnish)을 구성하는 주요 광물로 알려져 있다(Post, 1999). 특히 버네사이트는 단위격자(unit cell)의 대칭성, 층의 적재 순서(sheet stacking order), 그리고 결정성(crystallinity)이 다양하게 나타나는 층상 구조(layer structure)의 +3과 +4가의 혼합 망간 산화물(Mn(III,IV) oxide)로(Villalobos *et al.*, 2003), 자연상에서는 일반적으로 매우 작은 입자크기와 낮은 결정도에 따라 높은 비표면적을 가지고 있다(Post, 1999; Saratovsky *et al.*, 2006). 또한 층상 구조 내 다양한 원자배열과 Mn(IV) 자리 일부가 Mn(III)로 치환됨에 따라 비어있는 양이온 자리(cation vacancies)가 생기고 이로 인해 각 층이 음전하를 띄게 되어 버네사이트 구조의 층간 사이에 다양한 양이온이 삽입(intercalation)되거나 표면에 흡착(adsorption)되는 현상이 나타난다(Manceau *et al.*, 1992; Saratovsky *et al.*, 2006; Elzinga, 2011). 더 나아가 버네사이트는 다양한 화학적, 생물학적 산화-환원 반응에 참여하여 주변에 존재하는 수많은 원소 및 유기물질의 자연 환경적 거동에도 중요한 영향을 미치게 된다(Post, 1999; Weaver and Hochella, 2003; Tebo *et al.*, 2005; Lefkowitz and Elzinga, 2017).

기존의 버네사이트에 대한 연구는 다양한 무기원소 및 유기 물질에 대한 버네사이트의 높은 흡착능과 산화-환원 능력을 활용한 오염물질의 자연 환경적 거동에 대한 내용이 주로 연구되어 왔으며, 버네사이트의 상변화(phase transformation) 반응에 초점을 맞춘 연구는 상대적으로 많이 진행되지 않았다. 하지만 최근 수행된 연구에서 다양한 생/지화학적 반응을 통해 버네사이트가 다른 종류의 망간산화물로 상변화 될 수 있다는 가능성이 보고되고 있다(Tu, 1994; Bargar *et al.*, 2005; Feng *et al.*, 2010; Elzinga, 2011; Learman *et al.*, 2011; Lefkowitz *et al.*, 2013). 용존 Mn(II) 이온 혹은 주변에 공존하는 다른 원소와의 반응을 통해 10-Å 층상구조형 산화망간광물(phyllomanganate), 파이네카이트(feitknechtite), 하우스먼나이트(hausmannite), 망가나이트(manganite), 또는 토도로카이트(todorokite)로의 상변화 가능성이 제기되었다(Bargar *et al.*, 2005; Feng *et al.*, 2010; Elzinga, 2011). 하지만 버네사이트의 상변화 반응을 조절하는 주요 생/지화학적 반응 경로에 대해서는 여전히 이해되지 않은 부분이 많은 상태이며, 다양하고 심층적인 추가 연구가 필요한 실정이다.

본 리뷰 논문에서는 다양한 지화학적 반응이 복합적으로 복잡하게 관여하는 버네사이트의 상변화 반응을 이해하기 위해 기존 선행 연구결과들을 바탕으로 반응에 영향을 미칠 수 있는 지화학적 반응인자들을 검토하였으며, 용존 Mn(II) 및 용존 산소의 유무, pH, 그리고 함께 공존하는 다른 이온들의 영향에 대해 정리하였다. 본 연구는 자연환경에 존재하는 다양한 망간산화물들의 형성과 상변화 반응을 좌우하는 복잡한 지화학적 반응기작을 연구하는데 있어 필수적인 기초자료를 제공할 것으로 기대하며, 향후 다양한 지화학 조건에서 형성될 수 있는 망간산화물의 형성 기작을 이해하고 예측하기 위한 연구의 단초가 될 수 있을 것으로 기대한다.

2. 버네사이트의 상변화 반응을 조절하는 지화학적 반응인자

2.1. 용존 Mn(II)의 영향

버네사이트는 높은 비표면적과 낮은 영점 전하(point

of zero charge, PZC)를 가지고 있어 양이온에 대한 높은 흡착능을 보이며, 다양한 이온들의 거동을 조절하는 중요한 역할을 한다(Tu *et al.*, 1994; Tebo *et al.*, 2004; Bargar *et al.*, 2005). 특히 버네사이트는 용존 Mn(II) 이온에 대해서도 높은 흡착능을 보이며(Fendorf *et al.*, 1993; Tu, 1993), 흡착되어 있던 Mn(II)은 버네사이트와의 반응시간이 증가함에 따라 쉽게 치환되는 결합 형태(exchangeable phase)에서 쉽게 치환되지 않는 결합 형태(non-exchangeable phase)로 변화되기도 한다(Tu, 1993). 수많은 기존 연구들을 통해 광물 표면에 흡착된 Mn(II)은 용존 산소에 의한 표면 촉매 산화반응에 의해 Mn(III/IV) 산화물로 산화 침전될 수 있으며(Pankow and Morgan, 1981; Wilson, 1980; Sung and Morgan, 1981; Davies and Morgan, 1989; Junta and Hochella, 1994; Madden and Hochella, 2005), 더 나아가 망간산화물 구조 내 구조적 결함(structural defects), 비어있는 양이온 자리, 또는 Mn(IV) 자리 일부에 Mn(II) 또는 Mn(III)가 치환되어 망간산화물의 구조적, 화학적 변화를 일으킬 수 있다고 보고하였다(McKenzie, 1989).

2.1.1. Mn(II)의 흡착반응

Tu (1993)는 몬모릴로나이트(montmorillonite), 버미큘라이트(vermiculite), 카올리나이트(kaolinite)와 같은 점토광물, 침철석(goethite), 적철석(hematite)과 같은 철산화물, 보크사이트(bauxite)의 알루미늄 수산화물, 그리고 버네사이트를 포함한 다양한 광물에 대해 pH 6.5 조건에서 Mn(II)의 흡착 정도를 조사하였다. 다양한 초기 Mn(II) 농도(($[Mn(II)]_0$ = 0.91, 1.8, 3.6, 7.3, 15, 29 mM) 조건에서 5.0 또는 20 g/L의 광물 현탁액에 용존 Mn(II)을 흡착시켰으며 실험은 유산소 조건에서 수행하였다. 실험 결과 망간산화물인 버네사이트에서 용존 Mn(II)에 대해 가장 높은 흡착능을 보였으며, Mn(II)의 흡착 정도는 2:1 점토광물인 몬모릴로나이트, 버미큘라이트와 비교해서 약 10배, 다른 광물들(카올리나이트, 보크사이트, 침철석, 적철석)과 비교해서 약 30배 정도 높게 나타났다. 이와 같은 버네사이트 표면에서의 높은 Mn(II) 흡착능은 버네사이트의 낮은 영점전하(PZC)와 높은 양이온 교환 용량(cation exchange capacity, CEC)에 의한 결과로 해석하였다.

Tu (1993)은 추가적으로 버네사이트 표면에 흡착된 Mn(II)의 형태를 알아보기 위해 다양한 용출제(i.e., KCl, $Cu(NO_3)_2$, 및 HCl)를 사용하여 흡착된 Mn(II)의 용출 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 각 용출제는 다른 양이온에 의해 쉽게 용출되는 교환가능형(exchangeable), 특이적 흡착형(specifically sorbed), 그리고 환원가능형(reducible)의 망간 용출에 용이한 시약들로서, 각 용출제를 통해 용출되어 나오는 망간의 특성을 확인하여 흡착된 망간의 형태를 구분하였다. 반응 초기 30분 동안의 용출 실험 결과, 버네사이트 표면에 흡착된 망간은 다른 양이온에 의해 치환될 수 있는 교환가능형, 쉽게 치환되지 않는 특이적 흡착형, 그리고 환원가능형으로 모두 존재하는 것으로 나타났다. Mn(II)의 흡착 반응 시간을 6일로 증가시켰을 경우, 모든 용출제를 통해 용출되어 나오는 용존 Mn(II)의 농도는 초기 30분 흡착 반응에서보다 감소하였으며, 이러한 결과는 반응 시간이 증가함에 따라 모든 용출제에 대한 반응 생성물의 저항력(resistance)이 증가하였음을 의미한다. 특히 KCl에 의해 용출된 용존 Mn(II)의 농도는 Mn(II)의 흡착반응 없이 동일한 용출실험을 수행한 대조군(birnessite control)에서 용출되어 나온 Mn(II)의 농도와 유사하게 나타났으며, 이를 통해 반응 시간이 증가함에 따라 교환가능형태의 망간이 버네사이트 구조 내 포함되어 다른 양이온에 의해 교환이 불가능한 형태(Nonexchangeable forms)로 변화되었을 가능성을 제시하였다. 반응 시간이 증가함에 따라 $Cu(NO)_3$에 의한 망간의 용출 농도가 감소하는 결과를 통해, 다른 양이온에 의해 쉽게 치환되는 교환가능형태의 망간뿐 아니라 특이적 흡착 형태의 망간 역시 더 이상 교환이 불가능한 형태로 변화하였을 것으로 판단하였다. 마지막으로 HCl에 의한 망간의 용출 결과를 통해, HCl에 대한 저항력이 버네사이트와 유사한 새로운 망간산화물이 형성되었을 가능성도 제기되었다. 해당 연구결과에서는 버네사이트 표면에 흡착된 Mn(II)의 지화학적 반응 경로에 대해서 명확히 밝히지 않았지만, 반응 시간에 따라 흡착된 Mn(II)의 형태 변화를 통해 용존 Mn(II)과의 반응에 의해 버네사이트의 구조적 변화 및 상변화의 가능성을 제시하였다.

2.1.2. 용존 Mn(II)에 의한 버네사이트의 상변화 생성물

Tu (1993) 연구 외에도 버네사이트와 용존 Mn(II)의 다양한 지화학 반응에 의해 버네사이트의 구조적 변화와 새로운 망간산화물로의 상변화 가능성을 제시한 많은 연구가 수행되었다(Tu *et al.*, 1994; Mandernack *et al.*, 1995; Bargar *et al.*, 2005; Elzinga, 2011). 표면에 흡착된 Mn(II)에 의해 버네사이트의 환원성 상변화(reductive transformation)반응이 일어날 수 있으며, 용존 Mn(II) 농도에 따라 Mn(III)OOH의 파이네

카이트 또는 망가나이트가 형성될 수 있음이 보고되었다(Tu *et al.*, 1994; Elzinga, 2011).

Tu *et al.* (1994)은 11 g/L의 버네사이트와 0.0033, 0.033, 그리고 0.33 M의 $MnSO_4$를 pH 8 조건의 유산소 환경에서 2달 동안 반응시킨 결과, 새로운 망간산화물로 망가나이트가 형성될 수 있다고 보고하였다(Table 1). 특히 Mn(II)의 농도가 높을수록 초기 반응물인 버네사이트에서 새로운 망간산화물인 망가나이트로의 상변화 반응이 빠르게 일어남을 관찰하였다.

Elzinga (2011)는 무산소 조건에서 0.174 g/L의 버네사이트와 2 혹은 4 mM의 $MnCl_2$ 또는 4 mM의 $MgCl_2$를 pH 7.0 조건에서 10일 동안 반응시켰다. $MgCl_2$를 반응시킨 경우 버네사이트에서 어떠한 상변화도 관찰되지 않았던 반면, $MnCl_2$를 각각 2 혹은 4 mM로 반응시킨 경우, 각각 파이네카이트와 망가나이트가 형성됨을 X선 회절분석(X-ray Diffraction. XRD)과 푸리에변환 적외선분광분석(Fourier Transformation Infrared Spectroscopy, FTIR)을 통해 확인하였다. 또한 추가적으로 버네사이트의 상변화 실험에서 반응시킨 용존 Mn(II) 농도의 영향을 알아보기 위해 pH 7.5 조건의 무산소 환경에서 0.05 g/L의 버네사이트에 다양한 초기 Mn(II) 농도(200–1400 μM)의 $MnCl_2$를 반응시킨 후 FTIR 분석을 통해 상변화 물질을 확인하였다. 분석 결과, 200–400 μM의 낮은 Mn(II) 농도에서는 파이네카이트가, 600–1400 μM의 높은 Mn(II) 농도에서는 파이네카이트와 망가나이트가 함께 나타났으며, Mn(II)의 농도가 높아질수록 망가나이트의 비율이 증가하는 결과를 확인하였다. 해당 연구는 반응시간에 따른 용존 Mn(II)의 농도 변화와 FTIR 분석을 통한 광물학적 변화를 비교 분석하여 다음과 같은 버네사이트의 상변화 반응경로를 제시하였다. 반응 초기 버네사이트 표면에 흡착된 Mn(II)과 버네사이트 구조 내 Mn(IV)과의 역불균등화 반응(comproportionation, $Mn(II) + Mn(IV)O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Mn(III)OOH + 2H^+$)에 의해 지속적인 용존 Mn(II)의 소모와 함께 파이네카이트가 형성되고, 이후 더 이상의 용존 Mn(II)의 소모 없이 파이네카이트에서 망가나이트로 상변화가 일어난다고 설명하였다. 하지만 파이네카이트에서 망가나이트로의 상변화에 따른 비표면적 및 표면 특성 변화의 가능성에도 불구하고 용존 Mn(II) 농도가 일정하게 유지되는 모순된 결과를 보였으며, 이에 대한 명확한 이유를 설명하지 못하였다. 그럼에도 불구하고 해당 연구는 버네사이트와 용존 Mn(II)의 반응을 통해 Mn(IV)가 우세한 망간산화물에서 Mn(III)의 망간산화물로 환원성 상변화(reductive transformation)가 일어나고, 결과적으로 망간산화물의 흡착성, 산화-환원 반응성, 용해도 및 표면에 흡착된 원소들의 거동이 변화될 수 있음을 제시하였다. 이와 같은 버네사이트의 환원성 상변화 반응은 1.0 g/L의 버네사이트와 8.0 mM의 용존 Mn(II)을 pH 7.0 조건의 무산소 환경에서 반응시킨 본 연구진의 실험 결과를 통해서도 확인할 수 있었다. 해당 실험결과는 버네사이트와 용존 Mn(II)의 반응을 통해 pH 7.0 조건에서 파이네카이트, 망가나이트, 그리고 그루타이트(groutite)등의 Mn(III)OOH phase들이 형성됨을 XRD 분석을 통해 확인하였다(Fig. 1). 이와 더불어, Mn K-edge X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) 분석을 통해 망간산화물 구조 내 망간산화수의 변화도 확인하였다(Fig. 2). XANES 분석 결과, 6561 eV에서 관찰된 버네사이트의 최대 흡수 피크의 위치는 용존 Mn(II)과의 반응 이후 파이네카이트와 그루타이트의 혼합물 또는 망가나이트의 최대 흡수 피크의 위치와 일치하는 6560 eV로 이동하였다. 이러한 결과는 초기 Mn(IV)가 우세한 버네사이트에서 Mn(III)가 우세한 새로운 망간산화물로 상변화가 일어났음을 제시한다.

Bargar *et al.* (2005)은 망간 산화 박테리아 중 하나인 *Bacillus species* strain SG-1에 의해 형성된 생물학적 망간산화물(biogenic Mn (oxyhydr)oxides)과

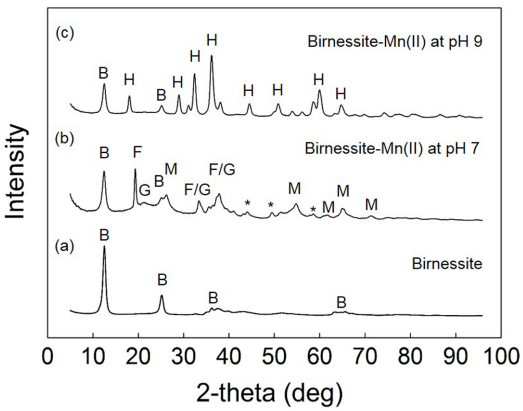

Fig. 1. XRD patterns of (a) synthesized birnessite, (b) transformation products after 7 days reaction from birnessite in the presence of Mn(II) at pH 7.0, and (c) those at pH 9.0. The initials in the spectra indicate XRD peaks consistent with specific Mn (oxyhydr)oxides as follows: B = birnessite, F = feitknechtite, G = groutite, M = manganite, H = hausmannite. The * symbol indicates peaks could not be identified.

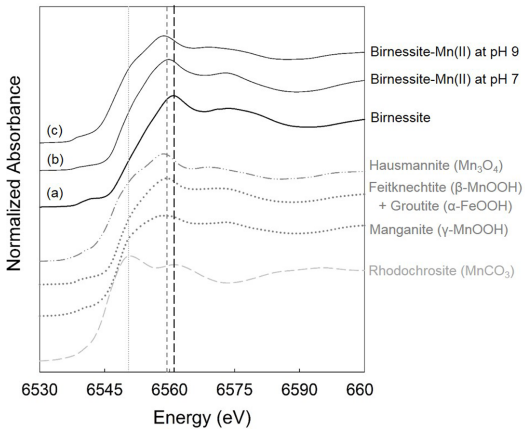

Fig. 2. Mn K-edge XANES spectra of (a) synthesized birnessite, (b) transformation products after 7 days reaction from birnessite in the presence of Mn(II) at pH 7.0, and (c) those at pH 9.0. The spectra were compared with those of various Mn standard solids representing diverse oxidation state of structural Mn. Vertical lines at 6561, 6560, and 6551 eV indicate the maximum absorption edges of birnessite, a mixture of feitknechtite and groutite, and rhodochrosite, respectively.

용존 Mn(II)의 반응을 통해 새로운 망간산화물이 형성될 수 있음을 제시하였다. pH 7.7–7.8 조건에서 *Bacillus species* strain SG-1과 0.01 또는 1 mM의 Mn(II)을 반응시킨 후, 시간에 따른 망간산화물의 형성과 상변화 정도를 XRD 분석과 Mn K-edge XANES 분석을 통해 조사하였다. Mn(II)의 농도 조건에 관계없이 망간산화 박테리아에 의해 형성된 초기 망간산화물은 나노입자 크기를 갖는 비결정질(amorphous)의 δ-MnO_2로 사료되었다. δ-MnO_2는 자연환경에서 발견되는 버나다이트(vernadite) 광물의 합성 유사체로 버네사이트 광물과 물리 화학적 특성은 상이한 것으로 알려져 있다(Manceau *et al.*, 1992; Post, 1999; Villalobos *et al.*, 2003). 하지만 무질서한 적층 배열을 제외하고 버네사이트와 유사한 결정 구조를 갖기 때문에 "birnessite family"로 거론되기도 한다(Giovanoli, 1980; Villalobos *et al.*, 2003). 망간산화 박테리아에 의해 형성된 δ-MnO_2는 용존 Mn(II)과의 반응이 지속되면서 상변화가 일어났으며, 이때 초기 Mn(II) 농도에 따라 형성되는 이차 망간산화물이 다르게 나타났다(Table 1). 초기 용존 Mn(II)의 농도를 0.01 mM로 반응시킨 실험에서는 반응 47.3시간 이후 XRD 패턴에서 10 Å 층상형 산화망간광물이 관찰되었다. 이러한 망간산화물은 버네사이트와 비슷한 층상 구조를 가지고 있지만 층과 층 사이(interlayer)에 더 많은 물 분자를 함유한 망간산화물로 알려져 있다(Kuma *et al.*, 1994). 반면, 1 mM의 Mn(II)을 반응시킨 실험에서는 반응 47.3시간 이후 XRD 패턴에서 파이네카이트가 관찰되었으며, 305시간 이후에는 파이네카이트와 10 Å 층상형 산화망간광물이 함께 관찰되었다. 이들의 연구 결과를 통해, 용존 Mn(II)이 *Bacillus species* strain SG-1에 의해 반응 초기 δ-MnO_2와 유사한 비결정질의 생물학적 망간산화물로 산화침전 될 수 있으며, 초기 Mn(II) 농도 조건에 따라 10 Å 층상형 산화망간광물 또는 파이네카이트로 상변화가 일어날 수 있음이 제시되었다. 또한 무기적으로 합성한 δ-MnO_2와 용존 Mn(II)의 무기적 반응(abiotic reaction)을 통해서도 유사한 결과를 관찰하였으며, 이를 통해 생물학적으로 형성된 망간산화물이 무기적 반응 경로를 통해 다양한 망간산화물로 상변화 될 수 있는 가능성이 제기되었다.

Table 1. Transformation products from birnessite or biogenic Mn oxides at different Mn(II) concentrations

Experimental conditions					Transformation products	Reference
[Mn oxides] (g/L)		[Mn(II)] (mM)	Initial pH	DO		
Birnessite	11	3.3, 33, 330	8	Oxic	Manganite	Tu et al. (1994)
	0.174	2	7.0	Anoxic	Feitknechtite	Elzinga (2011)
		4			Manganite	
	0.05	0.2–0.4	7.5		Feitknechtite	
		0.6–1.4			Feitknechtite and manganite	
	1.0	8.0	7.0	Anoxic	Feitknechtite, manganite, and groutite	This study
Biogenic Mn oxides (δ-MnO_2)		0.01	7.7–7.8	Oxic	10 Å phyllomanganates	Bargar et al. (2005)
		1			Feitknechtite and/or 10 Å phyllomanganates	

2.2. 용존 산소의 영향

자연환경에서 용존 산소는 Mn(II)의 산화반응을 조절하는 주 산화제로 망간산화물의 형성 및 상변화에 중요한 영향을 미치는 반응인자로 작용한다(Diem and Stumm, 1984; Von Langen *et al.*, 1997; Morgan, 2005; Lefkowitz *et al.*, 2013). 용존 Mn(II)에 의한 버네사이트의 환원성 상변화 반응과 함께 용존 산소가 존재하는 유산소 조건에서는 버네사이트 표면에서 촉진되는 Mn(II)의 표면산화반응이 추가적으로 일어날 수 있다(Elzinga, 2011; Lefkowitz *et al.*, 2013).

Elzinga (2011)는 Mn(II)에 의한 버네사이트의 환원성 상변화 연구에서 용존 산소의 영향을 알아보기 위해 0.05 g/L의 버네사이트에 50–1800 μM의 Mn(II)을 pH 7.5 조건의 무산소 및 유산소 환경에서 반응시켰으며, 용존 Mn(II)의 제거 정도와 버네사이트의 상변화 정도를 관찰하였다. 실험 결과 무산소 조건에서는 0.05 g/L의 버네사이트에 의해 최대 약 400 μM의 용존 Mn(II)이 제거되었지만, 유산소 조건에서는 초기 Mn(II) 농도가 증가할수록 제거되는 Mn(II)의 농도가 400 μM 이상으로 지속적으로 증가하는 결과를 보였다. FTIR 분석을 통한 버네사이트의 상변화 정도를 관찰한 결과, 용존 산소의 유무와 관계없이 버네사이트의 상변화 반응을 통해 파이네카이트 또는 망가나이트가 형성되었으며, 이때 무산소 환경에 비해 유산소 환경에서 파이네카이트 비율이 더 높게 나타남을 확인하였다. 무산소 환경과 비교해 유산소 환경에서는 버네사이트 표면에 흡착된 Mn(II)이 용존 산소에 의해 산화될 수 있으며, 결과적으로 지속적인 용존 Mn(II)의 감소와 추가적인 망간산화물의 형성이 관찰되었다. 이러한 용존 산소의 영향은 Lefkowitz *et al.* (2013)의 연구를 통해 다양한 pH 조건(pH 6.0, 7.0, 7.5, 그리고 8.0)에서 조사되었다. 연구 결과, pH 6.0 조건에서는 용존 산소의 영향이 나타나지 않았지만, pH 7.0 이상의 조건에서는 pH가 증가할수록 용존 산소에 의한 추가적인 용존 Mn(II)의 감소가 증가함을 확인하였다. 이러한 결과는 pH가 증가함에 따라 촉진되는 Mn(II)의 표면촉매 산화반응에 의한 결과로 해석되었으며(Diem and Stumm, 1984; Davies and Morgan, 1989; Von Langen *et al.*, 1997), 유산소 환경에서 우세하게 나타난 파이네카이트의 형성은 철수산화물 표면에서 촉진된 Mn(II)의 표면 산화반응 생성물로 파이네카이트가 우세하게 형성되었다는 Junta and Hochella (1994)의 연구결과와도 일치하였다.

2.3. pH의 영향

버네사이트 표면에서 Mn(II)의 흡착 정도 및 흡착된 Mn(II)과의 반응에 의한 새로운 망간산화물의 형성은 용액의 pH 조건에 상당한 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Tu *et al.*, 1994; Lefkowitz *et al.*, 2013).

Tu *et al.* (1994)은 용존 Mn(II)에 의한 버네사이트의 상변화 반응에서 초기 pH의 영향을 조사하였다. 11 g/L의 버네사이트와 0.33 M의 $MnSO_4$를 초기 pH 2.4, 4, 5, 6, 그리고 8 조건에서 약 2달 동안 반응시켰으며, 용액의 pH는 반응 초기 2시간 동안 NaOH를 주입해가며 적정한 후 더 이상 추가적인 적정을 하지 않았다. 두 달간의 반응 후 얻은 고체 생성물의 XRD와 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM) 분석 결과, 초기 pH 조건에 따라 버네사이트의 상변화 물질이 다르게 나타났다(Table 2). 강한 산성 조건의 pH 2.4에서는 초기 버네사이트가 모두 사라지고 새로운 망간산화물로 엔소타이트(nsutite)와 람스델라이트(ramsdellite)가 형성되었으며, 초기 pH 4 조건에서는 크립토멜레인(cryptomelane) 또는 만지로이트(manjiroite)가 형성되었다. 초기 pH 5 조건에서는 규명되지 않은 미지의 상(unknown phase)이 관찰되었으며, 초기 pH 6에서는 버네사이트와 함께 그루타이트가 혼합되어 나타났다. 마지막으로 pH 8 조건에서는 버네사이트의 상변화 반응에 의해 망가나이트가 형성되었다. 하지만 해당 연구에서는 반응 2시간 이후 추가적인 pH 적정을 하지 않았으며, 반응이 진행되어 감에 따라 pH 조건이 변하였을 것으로 사료된다. 비록 전체 반응 기간 동안 pH 조건이 일정하게 유지되지 않았지만 해당 연구 결과를 통해 버네사이트의 상변화 반응에 있어 pH가 중요 반응인자로 작용할 수 있음은 충분히 확인할 수 있었다.

Lefkowitz *et al.* (2013)은 버네사이트에서의 Mn(II)의 흡착 경향성과 흡착된 Mn(II)에 의한 버네사이트의 상변화 반응에 있어 pH가 미치는 영향을 조사하였으며, 해당 연구에서는 전체 반응 기간 동안 일정한 pH를 유지하기 위해 완충용액(buffer)을 사용하였다. 0.05 g/L의 버네사이트와 50–2200 μM의 Mn(II)을 pH 6.0, 7.0, 7.5, 8.0, 그리고 8.5 조건의 무산소 환경에서 8일 동안 반응시켰다. 실험 결과, 버네사이트에 의해 제거된 용존 Mn(II)의 농도는 pH가 증가할수록 높게 나타나는 일반적인 양이온의 흡착 경향성과 일치하였다. 하지만 Mn(II)의 등온 흡착(sorption isotherm) 경향성은 pH 조건에 따라 크게 두 가지 경향성을 나

타냈다. Mn(II)의 등온흡착 경향성에서 버네사이트에 의한 용존 Mn(II)의 최대 제거량은 초기 Mn(II) 농도와 용액의 pH가 증가할수록 증가하였다. pH 6.0, 7.5, 그리고 8.5 조건에서는 용존 Mn(II)의 최대 제거량이 각각 약 100, 400, 그리고 800 μM로 나타났지만, pH 7.0과 8.0 조건에서는 각각 100 μM 에서 400 μM, 그리고 400 μM에서 800 μM로 Mn(II) 농도 범위에 따라 최대 제거량이 다르게 나타났다. 즉, pH 7.0 조건에서는 용존 Mn(II)의 농도가 약 500 μM일 때까지 pH 6.0 조건에서와 동일한 최대 제거량(~100 μM)을 보이다가 pH 7.5에서의 최대 제거량(~400 μM)으로 점점 증가하였다. 이와 마찬가지로 pH 8.0 조건에서는 용존 Mn(II)의 농도가 약 500 μM일 때까지 pH 7.5 조건에서와 동일한 최대 제거량(~400 μM)을 보이다가 pH 8.5에서의 최대 제거량(~800 μM)으로 점점 증가하였다. 이때, 각 pH 조건에서 나타나는 버네사이트의 상변화 반응은 XRD와 FTIR 분석을 통해 조사하였다(Table 2). 우선 약 100 μM의 최대 Mn(II) 제거량을 보인 pH 6.0 조건과 pH 7.0의 낮은 Mn(II) 농도($[Mn(II)]_0$=400 μM) 조건에서는 버네사이트 구조 내 규칙성만이 감소하였다. 두 번째로 약 400 μM의 최대 Mn(II) 제거량을 보인 pH 7.0의 높은 Mn(II) 농도($[Mn(II)]_0$=1000, 2200 μM) 조건과 pH 7.5 조건에서는 Mn(II)에 의한 버네사이트의 환원성 상변화 반응에 의해 파이네카이트와 망가나이트가 함께 관찰되었으며, Elzinga (2011)의 연구 결과와 마찬가지로 Mn(II)의 농도가 높아질수록 망가나이트의 비율이 증가하였다. 마지막으로 약 800 μM의 최대 Mn(II) 제거량을 보인 pH 8.0의 높은 Mn(II) 농도($[Mn(II)]_0$=1000, 2200 μM) 조건과 pH 8.5 조건에서는 파이네카이트, 망가나이트와 함께 하우스먼나이트가 우세하게 형성되었다. 위 연구 결과를 바탕으로 해당 연구진은 용존 Mn(II)에 의한 버네사이트의 환원성 상변화 반응을 통해 파이네카이트가 우선적으로 형성되고, 이후 pH 조건에 따라 망가나이트(pH 7.0–7.5) 또는 하우스먼나이트(pH 8.0–8.5)로 상변화 되는 반응 메커니즘을 제시하였다.

본 연구진은 1.0 g/L의 버네사이트와 8.0 mM의 용존 Mn(II)을 pH 7.0 및 pH 9.0 조건의 무산소 환경에서 반응시켰으며, 반응 7일 후 채취한 시료에 대해 XRD, Mn K-edge XANES, 그리고 TEM 분석을 수행하여 버네사이트의 상변화 반응에 있어 pH의 영향을 확인하였다(Table 2). XRD 분석 결과, 반응 7일 후 pH 7.0 조건에서는 초기 버네사이트와 함께 파이네카이트, 망가나이트, 그리고 그루타이트의 Mn(III)OOH phase들이 형성되었으며, pH 9.0 조건에서는 초기 버네사이트와 함께 하우스먼나이트가 관찰되었다(Fig. 1). Mn K-edge XANES 분석을 통해서도 pH 조건에 따라 XANES 스펙트럼의 형태 및 최대 흡수를 보이는 주요 피크의 위치가 다르게 나타남을 관찰하였다(Fig. 2). pH 7.0 조건에서는 Mn(III)OOH의 Mn(III) 피크가 우세하

Table 2. Transformation products from birnessite under different pH conditions

Experimental conditions				Transformation products	Reference
[Birnessite] (g/L)	[Mn(II)] (mM)	Initial pH	DO		
11	330	2.4	Oxic	Nsutite and ramsdellite	Tu et al. (1994)
		4		Cryptomelane and/or manjiroite	
		5		Not identified	
		6		Groutite	
		8		Manganite	
0.05	2.2	6.0	Anoxic	-	Elzinga (2011)
	0.2, 0.4	7.0		-	
	1, 2.2			Feitknechtite and/or manganite	
	0.2–2.2	7.5		Feitknechtite and/or manganite	
	0.2, 0.4	8.0		Feitknechtite and manganite	
	1, 2.2			Feitknechtite, manganite, and/or hausmannite	
	0.2–2.2	8.5		Feitknechtite, manganite, and/or hausmannite	
1.0	8.0	7.0	Anoxic	Feitknechtite, manganite, and groutite	This study
		9.0		Hausmannite	

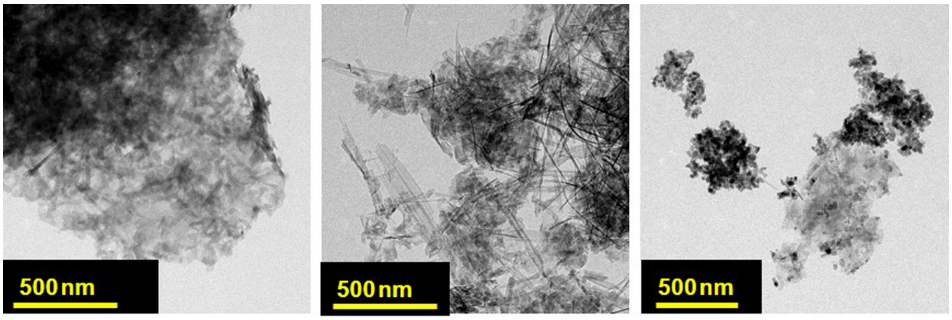

Fig. 3. TEM images of (a) synthesized birnessite, (b) transformation products after 7 days reaction from birnessite in the presence of Mn(II) at pH 7.0, and (c) those at pH 9.0.

게 관찰되었던 반면, pH 9.0 조건에서는 Mn(II) 피크와 Mn(III) 피크가 함께 섞여있는 하우스먼나이트의 XANES 스펙트럼과 유사하게 나타났다. TEM 분석을 통해 pH 7.0 조건에서는 침상의 망가나이트 형태를 확인하였으며, pH 9.0 조건에서는 포도송이의 특징적인 하우스먼나이트 형태를 관찰하였다(Fig. 3).

2.4. 주변 양이온의 영향

버네사이트는 일반적인 토양 pH 조건에서 높은 표면 음전하와 양이온 교환 용량(CEC)을 가지고 있어 많은 양이온들에 대해 높은 흡착능을 보이는 것으로 알려져 있다(Tu *et al.*, 1994; Hinkle *et al.*, 2017).

Tu *et al.* (1994)은 용액 내 함께 존재하는 다양한 양이온에 의한 버네사이트의 상변화 가능성을 조사하기 위해 1.0 M의 K^+, 0.33 M의 Cu^{2+}, 그리고 0.33 M의 Ca^{2+} 이온을 11 g/L의 버네사이트와 한달 동안 반응시켜 보았지만, 이들 양이온에 의한 어떠한 광물학적 변화도 관찰하지 못하였다.

Feng *et al.* (2010)은 생물학적 산화반응에 의해 형성된 망간산화물(i.e., δ-MnO_2)로부터 토도로카이트가 형성되는 반응 경로를 제시하였으며, 이때 용액 내 함께 존재하는 Mg^{2+} 이온의 영향을 조사하였다. 우선 생물학적 망간산화물(biogenic Mn (oxyhydr)oxides, BMO)을 1 M의 $MgCl_2$ 용액 내에서 12시간 동안 반응시켜 망간산화물 내 양이온과 Mg^{2+} 이온을 치환시킨 BMO-Mg 시료를 준비하였으며, XRD 분석을 통해 광물학적 변화를 조사한 결과 기존 BMO로부터 어떠한 변화도 관찰되지 않았다. 하지만 BMO-Mg 시료를 1 M의 $MgCl_2$ 용액에서 약 140°C의 높은 온도로 환류(refluxing) 가열시킨 결과, 기존 BMO로 사료되는 δ-MnO_2 외에 새로운 상이 관찰되었다. 해당 연구는 XRD와 Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) 분석 결과를 통해 층상구조의 δ-MnO_2에서 10 Å 층상구조형 산화망간광물의 중간체를 거쳐 터널 구조(tunnel structure)의 토도로카이트로 상변화가 일어난다고 주장하였다. 하지만 본 연구에서 제시된 XRD와 EXAFS 분석 결과로는 새로 형성된 망간산화물을 명확히 규명하기 어려운 것으로 판단된다. 그럼에도 불구하고 특정 온도와 Mg^{2+} 치환이 함께 이루어진 조건에서 BMO의 상변화 가능성은 확인할 수 있었다. 추가적으로 높은 온도 조건에서 일어나는 BMO의 상변화 반응에서 Mg^{2+} 치환이 미치는 영향을 확인하기 위해 Mg^{2+}으로 치환시키지 않은 BMO와 Mg^{2+}을 24시간동안 치환시킨 BMO를 140°C의 온도에서 가열한 후 EXAFS 분석을 통해 비교하였다. 분석 결과, 새로 형성된 망간산화물을 명확히 규명하기 어려웠지만 Mg^{2+}의 치환 유무에 따라 서로 다른 형태의 망간산화물이 형성됨을 관찰하였다.

3. 결 론

본 리뷰 논문은 다양한 지질학적 환경에 존재하는 주요 망간산화물인 버네사이트(birnessite)의 상변화(phase transformation) 반응과 반응에 영향을 미치는 주요 지화학적 반응 인자들에 대해 기존 선행 연구 결과들을 자세히 검토하였다. 버네사이트는 일반적으로 매우 작은 입자 크기와 낮은 결정도에 따른 높은 비표면적과 높은 표면 음전하 특성을 보이며, 주변에 존재하는 수많은 원소 및 유기물질과 다양한 생/지화학적 반응에 참여하여 다른 형태의 망간산화물로 상변화 될 수 있다. 이러한 버네사이트의 상변화 반응은 용존 Mn(II) 및 용존 산소의 유무, pH, 그리고 함께 공존하

는 다른 이온(i.e., Mg^{2+})에 영향을 받는 것으로 나타났다. 용존 Mn(II)에 의한 버네사이트의 환원성 상변화(reductive transformation) 반응을 통해 파이네카이트(feitknechtite), 망가나이트(manganite), 그리고 하우스먼나이트(hausmannite)와 같은 다양한 망간산화물이 형성될 수 있으며, 용존 산소의 유무와 용액의 pH 조건에 따라 상변화 반응경로가 달라지는 것으로 나타났다. Mn(II)의 생물학적 산화반응에 대한 수많은 연구결과를 통해 생물학적 망간산화물(biogenic Mn (oxyhydr)oxides)은 버네사이트와 유사한 층상구조의 버나다이트(vernadite, δ-MnO_2)로 보고되었다. Mg^{2+} 이온으로 치환된 생물학적 망간산화물이 140℃ 이상의 고온에서 터널구조(tunnel structure)의 토도로카이트(todorokite)로 상변화 될 수 있다는 연구 결과들이 보고되었지만, 최종 상변화 물질을 명확히 규명하기 위한 추가적인 연구가 수행되어야 할 것으로 판단된다. 본 리뷰논문에서 검토한 버네사이트의 상변화 반응에 대한 기존 선행 연구결과에 따르면, 상변화 반응을 조절하는 다양한 지화학적 반응인자와 그 반응 경로에 대해서는 여전히 규명되지 않은 부분이 많은 것으로 사료된다. 본 연구를 통해 다양한 망간산화물의 형성과 상변화 반응 연구의 중요성이 제기되고, 추후 보다 더 세부적인 연구들이 수행되기를 기대한다.

사 사

이 논문은 2017년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구이며(NRF-2017R1A2B4011773), 또한 2017년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 대학중점연구소지원사업으로 수행된 연구임(NRF-2017R1A6A1A07015374).

References

Bargar, J.R., Tebo, B.M., Bergmann, U., Webb, S.M., Glatzel, P., Chiu, V.Q. and Villalobos, M. (2005) Biotic and abiotic products of Mn(II) oxidation by spores of the marine Bacillus sp. Strain SG-1. Am. Mineral., v.90, p.143-154.

Davies, S.H.R. and Morgan, J.J. (1989) Manganese(II) oxidation kinetics on metal oxide surfaces. J. Colloid. Interface. Sci., v.129, p.63-77.

Dick, G.J., Clement, B.G., Webb, S.M., Fodrie, F.J., Bargar, J.R. and Tebo, B.M. (2009) Enzymatic microbial Mn(II) oxidation and Mn biooxide production in the Guaymas Basin deep-sea hydrothermal plume. Geochim. Cosmochim. Acta, v.73, p.6517-6530.

Diem, D. and Stumm, W. (1984) Is dissolved Mn^{2+} being oxidized by O_2 in absence of Mn-bacteria or surface catalysts?. Geochim. Cosmochim. Acta, v.48, p.1571-1573.

Elzinga, E.J. (2011) Reductive transformation of birnessite by aqueous Mn(II). Environ. Sci. Technol., v.45, p.6366-6372.

Fendorf, S.E., Sparks, D.L., Franz, J.A. and Camaioni, D.M. (1993) Electron paramagnetic resonance stopped-flow kinetic study of manganese(II) sorption-desorption on birnessite. Soil. Sci. Soc. Am. J., v.57, p.57-62.

Feng, X.H., Zhu, M., Ginder-Vogel, M., Ni, C., Parikh, S.J. and Sparks, D.L. (2010) Formation of nano-crystalline todorokite from biogenic Mn oxides. Geochim. Cosmochim. Acta, v.74, p.3232-3245.

Giovanoli, R. (1980) Vernadite is random-stacked birnessite. Miner. Deposita, v.15, p.251-253.

Hinkle, M.A.G., Dye, K.G. and Catalano, J.G. (2017) Impact of Mn(II)-Manganese oxide reactions on Ni and Zn speciation. Environ. Sci. Technol., v.51, p.3187-3196.

Junta, J.L. and Hochella, Jr. M.F. (1994) Manganese(II) oxidation at mineral surfaces: A microscopic and spectroscopic study. Geochim. Cosmochim. Acta, v.58, p.4985-4999.

Kuma, K., Usui, A., Paplawsky, W., Gedulin, B. and Arrhenius, G. (1994) Crystal structures of synthetic 7 and 10 angstrom manganates substituted by mono- and divalent cations. Mineral. Mag., v.58, p.425-447.

Madden, A.S. and Hochella, M.F. (2005) A test of geochemical reactivity as a function of mineral size: Manganese oxidation promoted by hematite nanoparticles. Geochim. Cosmochim. Acta, v.69, p.389-398.

Manceau, A., Gorshkov, A.I. and Drits, V.A. (1992) Structural chemistry of Mn, Fe, Co, and Ni in manganese hydrous oxides: Part II. Information from EXAFS spectroscopy and electron and X-ray diffraction. Am. Mineral., v.77, p.1144-1157.

Mandernack, K.W., Post, J. and Tebo, B.M. (1995) Manganese mineral formation by bacterial spores of the marine Bacillus, strain SG-1: Evidence for the direct oxidation of Mn(II) to Mn(IV). Geochim. Cosmochim. Acta, v.59, p.4393-4408.

Marcus, M.A., Manceau, A. and Kersten, M. (2004) Mn, Fe, Zn and As speciation in a fast-growing ferromanganese marine nodule. Geochim. Cosmochim. Acta, v.68, p.3125-3136.

McKenzie, R.M. (1989) Manganese oxides and hydroxides. In Minerals in Soil Environments (eds. J.B. Dixon and S.B. Weed). Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, p.439-465.

Morgan, J.J. (2005) Kinetics of reaction between O_2 and Mn(II) species in aqueous solutions. Geochim. Cosmochim. Acta, v.69, p.35-48.

McKeown, D.A. and Post, J.E. (2001) Characterization of manganese oxide mineralogy in rock varnish and dendrites using X-ray absorption spectroscopy. Am. Mineral., v.86, p.701-713.

Learman, D.R., Wankel, S.D., Webb, S.M., Martinez, N., Madden, A.S. and Hansel, C.M. (2011) Coupled biotic-abiotic Mn(II) oxidation pathway mediates the formation and structural evolution of biogenic Mn oxides.

Geochim. Cosmochim. Acta, v.75, p.6048-6063.
Lefkowitz, J.P., Rouff, A.A. and Elzinga, E.J. (2013) Influence of pH on the reductive transformation of birnessite by aqueous Mn(II). Environ. Sci. Technol., v.47, p.10364-10371.
Lefkowitz, J.P. and Elzinga, E.J. (2013) Structural alteration of hexagonal birnessite by aqueous Mn(II): Impacts on Ni(II) sorption. Chem. Geol., v.466, p.524-532.
Pankow, J.F. and Morgan, J.J. (1981) Kinetics for the aquatic environment. Environ. Sci. Technol., v.15, p.1306-1313.
Post, J.E. (1999) Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, v.96, p.3447-3454.
Santelli, C.M., Webb, S.M., Dohnalkova, A.C. and Hansel, C.M. (2011) Diversity of Mn oxides produced by Mn(II)-oxidizing fungi. Geochim. Cosmochim. Acta, v.75, p.2762-2776.
Saratovsky, I., Wightman, P.G., Pasten, P.A., Gaillard, J.F. and Poeppelmeier, K.R. (2006) Manganese oxides: Parallels between abiotic and biotic structures. J. Am. Chem. Soc., v.128, p.11188-11198.
Sung, W. and Morgan, J.J. (1981) Oxidative removal of Mn(II) from solution catalyzed by the γ-FeOOH (lepidocrocite) surface. Geochim. Cosmochim. Acta, v.45, p.2377-2383.
Tebo, B.M., Bargar, J.R., Clement, B.G., Dick, G.J., Murray, K.J., Parker, R.V. and Webb, S.M. (2004) Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation. Annu. Rev. Earth Planet. Sci., v.32, p.287-328.
Tebo, B.M., Johnson, H.A., McCarthy, J.K. and Templeton, A.S. (2005) Geomicrobiology of manganese(II) oxidation. Trends. Microbiol., v.13, p.421-428.
Tu, S. (1993) Effects of KCl on solubility and bioavailability of Mn in soil and some reactions of birnessite in the presence of some Mn compounds. Ph. D. thesis, University of Manitoba.
Tu, S., Racz, G. and Goh, T.B. (1994) Transformations of synthetic birnessite as affected by pH and manganese concentration. Clay. Clay. Miner., v.42, p.321-330.
Villalobos, M., Toner, B., Bargar, J. and Sposito, G. (2003) Characterization of the manganese oxide produced by Pseudomonas putida strain MnB1. Geochim. Cosmochim. Acta, v.67, p.2649-2662.
Von Langen, P., Johnson, K.S., Coale, K.H. and Elrod, V.A. (1997) Oxidation kinetics of manganese(II) in seawater at nanomolar concentrations. Geochim. Cosmochim. Acta, v.61, p.4945-4954.
Weaver, R.M. and Hochella, Jr. M.F. (2003) The reactivity of seven Mn-oxides with Cr^{3+}_{aq}: A comparative analysis of a complex, environmentally important redox reaction. Am. Mineral., v.88, p.2016-2027.
Wilson, D.E. (1980) Surface and complexation effects on the rate of Mn(II) oxidation in natural waters. Geochim. Cosmochim. Acta, v.44, p.1311-1317.