水钠锰矿（Birnessite）对Mn^{2+}持留机理的研究

涂仕华 G.J.Racz

（四川省农科院土肥所，610066） （加拿大曼尼托巴大学土壤系）

摘 要

本试验研究了一种合成水钠锰矿对Mn^{2+}的持留机理和Mn^{2+}被吸附后的去向，并进一步探讨了三种锰盐溶液（$MnSO_4$，MN（NO_3）$_2$和$MnCl_2$）对水钠锰矿晶体结构变化的影响。

试验结果表明，水钠锰矿对MN^{2+}离子的吸附包括专性吸附和非专性吸附。随着吸附后的老化过程，吸附在矿物表面的锰逐渐扩散到晶格内，其置换性随之降低。

在$MnSO_4$，Mn（NO_3）$_2$和$MnCl_2$溶液中，水钠锰矿最终转化成六方锰矿（Nsutite），一种比水钠锰矿更稳定，结晶更好的晶体。$MnSO_4$溶液在加入水钠锰矿后pH值比其它两种溶液高，除生成六方锰矿外还形成大量拉锰矿（Ramsdellite）。随着生成新矿物的老化，最初被吸附的*Mn*被固定在晶格内而失去其置换性和生物有效性。

关键词 水钠锰矿，硫酸锰，六方锰矿，锰的吸附，锰的有效性，结构转化，X—射线衍射，透视电镜。

水钠（钙、钾、复）锰矿是土壤中最常见的锰氧化物之一[12]。这种矿物属于层状结构，颗粒细小，比表面大（63—300m^2g^{-1}）[6，11]，等电点低（pH1.5—2.5）[11]，晶格缺陷和空位普遍，同时具有与铁、铝等氧化物迥异的同晶置换现象（即Mn（Ⅱ）或Mn（Ⅲ）置换Mn（Ⅳ））[2]。这些特性，尤其是等电点低和大量的同晶置换使水钠锰矿形成很高的表面负电荷和CEC，并随溶液pH值的升高而升高[11]。过去的研究表明，水钠锰矿对二价金属离子如Pb^{2+}，Ni^{2+}，Cu^{2+}，Zn^{2+}，Mn^{2+}等具有很强的吸附能力，特别是对Mn^{2+}的亲合力特大。该矿物在pH6.0对Mn^{2+}的吸附量比2：1型粘土矿物（蒙脱石和蛭石）高10倍，比1：1型粘土矿物（高岭石）和铁、铝氧化物高30倍[16]。因而水钠锰矿对影响旱作土壤中可溶性锰的有效性起着重要作用。

水钠锰矿对Mn^{2+}的吸附反应速度很快。这个过程短于1秒钟，溶液中80%的Mn^{2+}在200毫秒内已被吸附在矿物表面[4]。然而，吸附机理尚不清楚。Pankow和Morgan[14]认为这种吸附属于专性吸附，类似于铁、铝氧化物对其它过渡金属离子的吸附。这些Mn^{2+}在被吸附后，因矿物表面的自身催化作用而被氧化成Mn^{4+}。Murray和Dillard[13]利用X—射线光电光谱法测定吸附Mn^{2+}后的水钠锰矿，未能测出水钠锰矿表面Mn^{2+}的存在。因为水钠锰矿具有固态溶

* 本研究是在加拿大曼尼托巴大学完成的。

液的性质[2]，McKenzie[12]认为被吸附的Mn^{2+}可扩散到晶格内，填充缺陷和空位，或置换晶格上的Mn^{4+}。

从理论上讲，既然水钠锰矿具有很高的CEC，对Mn^{2+}的非专性静电吸附肯定存在。如果Mn^{2+}在被吸附后被氧化成Mn^{4+}，没有文献报道过这个氧化还原反应是发生在矿物表面还是内部。如果在表面，矿物将会“长大”；如果在内部，则会产生其它影响。因此，本研究主要探讨Mn^{2+}被水钠锰矿吸附的机理和三种水溶性锰盐对水钠锰矿晶体结构变化的影响。

一、材料与方法

（一）水钠锰矿的制备

水钠锰矿是按照Mckenzie（1971）[10]所用的方法制备的。先把0.5mol$KMnO_4$溶于1.25升水中，在煮沸和充分搅动中慢慢滴入1mol浓HCl。继续煮沸10分钟后用Whatman 42号滤纸抽滤洗涤沉淀至滤液无紫红色为止，风干样品，磨细待用。

（二）Mn^{2+}被水钠锰矿的吸附和释放

试验主要是研究Mn^{2+}被水钠锰吸矿附的性质是专性还是非专性，以及Mn^{2+}浓度本身对吸附量和吸附性质的影响。水钠锰矿分别先用两种浓度的$MnSO_4$溶液（100和300μgMn/ml，按1∶100的固：液比处理。预备试验表明，在Mn^{2+}浓度<600μgMn/ml时，溶液中的Mn^{2+}会迅速被水钠锰矿全部吸附。每种浓度再分两个处理，一个处理放置30分钟（不老化），另一个处理在室温（22℃）下放置6天（老化）。然后用不同浓度的KCl，HCl（0.001，0.01，0.1，0.5和1.0mol）或$Cu(NO_3)_2$（0.033和0.33mol，相当于0.1和1.0mol离子强度）溶液提取或置换所吸附的锰。未处理的水钠锰矿作为对照。每个处理重复两次。用50毫升上述提取剂分别提取被吸附的Mn^{2+}。该悬液在振动下反应30分钟，立即用孔径为0.025μm的硝酸纤维半透膜过滤。滤液用原子吸收光谱法分析锰的浓度。

（三）被吸附的Mn^{2+}对水钠锰矿晶体结构的影响

将0.33g水钠锰矿放入盛有30ml 0.33mol/L $MnSO_4$，$MnCl_3$或$Mn(NO_3)_2$溶液的小烧杯中，充分搅动反应2小时，烧杯口用留有小孔的石蜡膜盖住，以便通气，同时防止水分大量蒸发损失。杯内留下一个磁棒，以便随时在磁搅动器上搅动。每天取样约20毫克，用孔径为0.025μm的硝酸纤维半透膜过滤，洗涤至无SO_4^{2-}，Cl^-或NO_3^-为止。然后用X—射线衍射分析晶体结构的变化情况。取样一直到样品的X—射线衍射图谱无进一步变化为止。X—射线衍射分析数据用Fein-Marquart's μPDSM Search—Match计算机软件识别样品中存在的晶相，并与国际衍射数据中心（International Centre for Diffraction Data）所编写的最新数据库中的样卡（Powder Differaction File Database PDF-2 on CD-Rom, Set42）相比较，确认所测样品的晶相。样品还采用Phillips TEM420透视电镜观察晶体的形状，并拍下照片。

二、结果与讨论

（一）被吸附后Mn的释放

三种提取剂从Mn^{2+}处理过的水钠锰矿上提取的Mn量列于表1。所提取的Mn量随前处理Mn^{2+}浓度和提取剂浓度的升高而增加，随样品老化而降低。同时提取量随提取剂不同而异。KCl提取的Mn最少，HCl提取的Mn最多。尽管KCl从未老化的水钠锰矿上提取的Mn随前处理的Mn^{2+}浓度的增加而增加，但增加的幅度比HCl和$Cu(NO_3)_2$小。而KCl从老化后的样品上提取的Mn与对照类似，表明被水钠锰矿吸附的Mn已由K^+可置换的Mn转化为K^+不能置换的Mn。既然KCl所提取的Mn主要来自非专性吸附的Mn，表明这部分在样品老化前能被KCl提取而在老化后不能再被提取的Mn已在老化过程中转变成了专性吸附的Mn，或被氧化在表面，或扩散进入晶格内。如果Mn^{2+}在水钠锰矿表面氧化，这个氧化还原反应会释放出H^+（$Mn^{2+}+2H_2O \rightleftharpoons MnO_3+4H^++e^-$）而降低溶液pH值。事实上，该溶液的pH值在老化后由2.4升高到3.6[16]，因而Mn^{2+}的表面氧化机理不能解释这个现象。由于水钠锰矿的晶体缺陷，空位和固态溶液性质[2]，使得所吸附的Mn扩散到晶格内最为可能。

表1 KCl，HCl和$Cu(NO_3)_2$从刚合成的经过Mn^{2+}处理后的水钠锰矿上所提取的Mn量

Table 1 Amounts of Mn released from freshly prepared and Mn^{2+} treated synthetic birnessite by KCl, HCl, and $Cu(NO_3)_2$

提取剂和浓度 Extractant and conc. (mol)	从下列处理中提取的Mn（毫克/克） Mn relearsed from birnessite treated with (mg/g)				
	对照 Control	100μg $Mn^{2+}ml^{-1}$		300μg $Mn^{2+}ml^{-1}$	
		老化时间			
		30分钟 30min	6天 6d	30分钟 30min	6天 6d
KCl					
0.001	—*	0.02	—	0.01	—
0.01	—	0.08	—	0.20	—
0.1	0.02	0.34	—	0.50	0.01
0.5	0.06	0.83	0.02	0.88	0.06
1.0	0.13	1.08	0.07	1.38	0.13
HCl					
0.001	—	0.09	0.01	0.10	—
0.01	0.02	0.41	0.02	1.25	0.11
0.1	0.06	1.28	0.19	3.88	2.06
0.5	1.49	4.88	0.98	11.50	6.25
1.0	2.62	5.96	2.25	20.50	10.43
$Cu(NO_3)_2$					
0.033	0.10	2.10	0.61	7.13	1.31
0.33	0.26	4.38	1.33	9.53	3.84
总持留量 Total Mn^{2+} retained before extraction	0.00	10.00	10.00	30.00	30.00

*-没有测定出 not detected.

无论老化与否，被HCl提取的Mn量随前处理溶液Mn浓度的升高而显著升高。1.0mol/LHCl从100μgMn^{2+}/ml处理过的水钠锰矿上所提取的Mn占总吸附量的60%，从300μgMn^{2+}/ml处理过的水钠锰矿上的提取量占总量的70%。老化后，HCl从低浓度Mn^{2+}溶液处理过的水钠锰矿上提取的Mn略低于对照，但从高浓度Mn溶液处理过的水钠锰矿上提取的Mn比对照高4倍。与KCl不同，这是因为当HCl的浓度大于0.1mol/L时，它能还原MnO_2为Mn^{2+}[16]。被HCl和KCl所提取的Mn量的差是老化前大于老化后。这些结果表明最初吸附的Mn易被置换和还原，随着老化，置换性降低，最终变成与水钠锰矿类似的抗还原的Mn。

0.033mol/L$Cu(NO_3)_2$溶液所提取的Mn高于0.1mol/L

KCl或HCl所提取的Mn。然而1.0mol/L HCl所提取的Mn远高于0.33mol/L$Cu(NO_3)_2$，尤其是当前处理Mn浓度高时。同前所述，这可能是由于HCl的还原作用所致。与K^+不同，Cu^{2+}具有很强的置换专性吸附Mn的能力，因而在土壤分析中被用来提取专性吸附的Mn[18]。由此可见，所吸附的Mn^{2+}有相当一部分是专性吸附的，这部分可被Cu^{2+}提取的Mn随老化过程而降低，表明Mn^{2+}与水钠锰矿的结合或吸附机理随着老化过程而转化，即由交换性（非专性和专性吸附）变为非交换性Mn。

（二）Mn的持留对水钠锰矿晶体结构变化的影响

当水钠锰矿吸附Mn^{2+}后，随着老化而产生一系列晶体结构上的变化。合成的水钠锰矿在透视电镜下呈针簇状（图1a），与文献中报道的相同[12]。其主要X—射线衍射峰位于0.727，0.361，0.246，0.233，0.204，0.172和0.142nm附近[12]。然而，作者所合成的水钠锰矿有4个主要峰：位于0.735，0.366，0.244和0.141nm附近（图2a和表2），与许多作者[1, 5, 8, 9]在土壤中分离的水钠锰矿相似。峰值的差异可能主要由于样品的制备方法不同所致，前者是由$Mn(OH)_3$在碱性条件下脱水而成，而后者是直接用HCl还原$KMnO_4$。接近0.72和0.360nM处的两个峰是分离两个MnO_6八面体片层的基本晶距，在矿物部分吸水情况下该晶距则会略有增大。

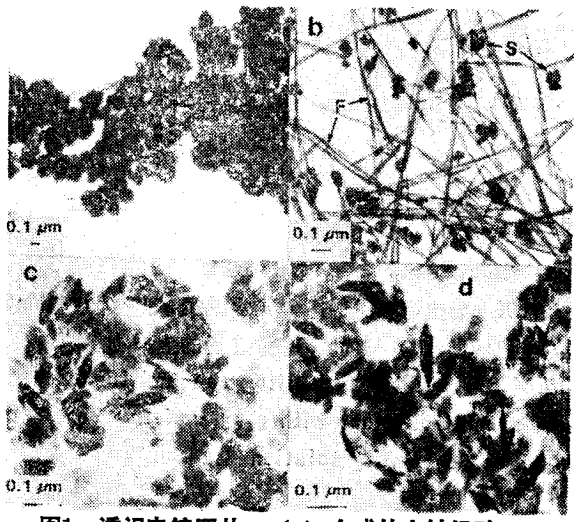

图1　透视电镜照片。（a）合成的水钠锰矿，呈针簇状；（b）与$MnSO_4$反应后形成的纤维状晶体拉锰矿（F）和梭状晶体方锰矿（S）；（c）与$Mn(NO_3)_2$反应后生成后梭状六方锰矿晶体；（d）与$MnCl_2$反应后生成的梭状六方锰矿晶体。

Figure 1　Transmission electron micrographs showing a synthetic birnessite (a) and newly-formed Mn minerals (b-d) from birnessite after treatment with 0.33 mol L^{-1} $MnSO_4$, $Mn(NO_3)_2$, or $MnCl_2$ solution. (a) synthetic birnessite, balls of needles; (b) treated with $MnSO_4$, fibrous crystals (F) of ramsdellite and shuttle-shaped crystals (S) of nsutite; (c) treated with $Mn(NO_3)_2$, Shuttle-shaped crystals of nsutite and (d) treated with $MnCl_2$, shuttle-shaped crystals of nsutite

当水钠锰矿在$MnSO_4$，$Mn(NO_3)_2$和$MnCl_2$溶液中老化后，晶体结构在室温条件下（22℃）自发地转换成了与水钠锰矿不同的矿物（图1b-d）。在$MnSO_4$溶液中，水钠锰矿转化成纤维状晶体和梭状晶体（图1b）。根据X—射线衍射分析（图2b和表2），梭状晶体是六方锰矿（Nsutite），一种氧化锰的水化物，化学分子式为γ-Mn（O，OH）$_2$（JCPDS-ICDD 17-0510）。纤维状晶体是拉锰矿（Ramsdellite），一种锰的氧化物，化学分子式为MnO_2（JCPDS

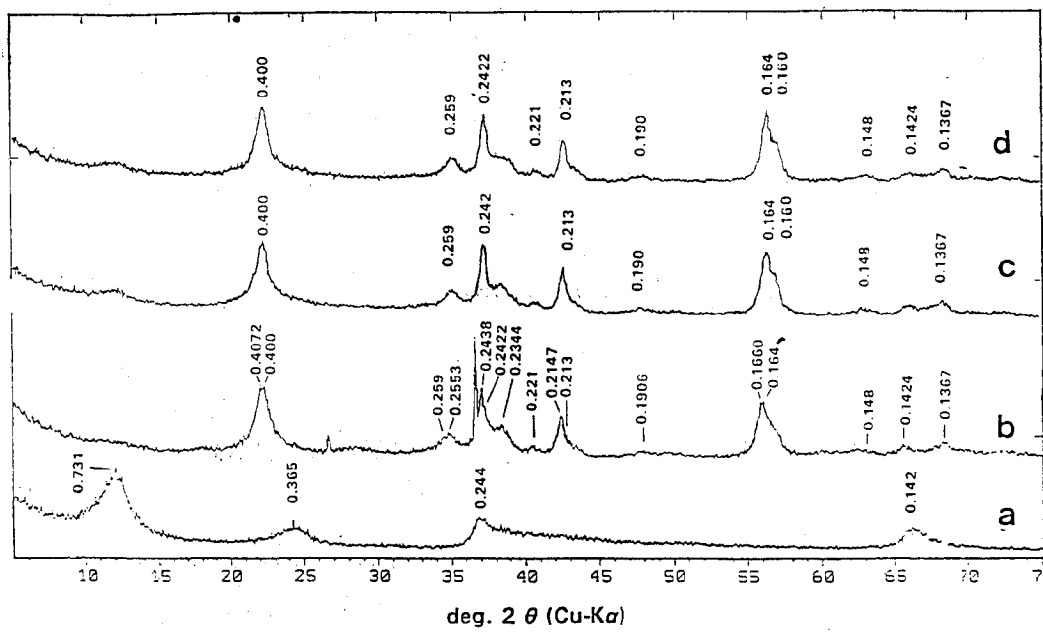

图2 水钠锰矿和由水钠锰矿转化而来的新矿物的X—射线衍射图谱：(a) 水钠锰矿；(b) 与$MnSO_4$反应后的生成物；(c) 与$Mn(NO_3)_2$反应后的生成物；(d) 与$MnCl_2$反应后的生成物。

Figure 2 X-ray diffraction patterns of a synthetic birnessite (a) and the products transformed from the birnessite after treatment with 0.33 mol L^{-1} (b) $MnSO_4$, (c) $Mn(NO_3)_2$, or (d) $MnCl_2$ solution

ICDD 30-0375) (Powbcr Diffraction File, Set 42, 1992)。在$MnCl_2$和$Mn(NO_3)_2$溶液中，水钠锰矿则转化成梭状晶形的六方锰矿（图1c-d）。与国际衍射数据中心所编的最新粉晶数据库中的六方锰矿样卡（JCPDS-ICDD 17-0510）相比较，在这两种溶液中形成的六方锰矿只缺少一个中等强度的峰（表2），但晶体比在$MnSO_4$溶液中形成的六方锰矿小。晶形大小可能是由于在反应过程中溶液的pH值差异所致。水钠锰矿在加入$MnSO_4$时溶液pH值降到2.4，而加入$MnCl_2$和$Mn(NO_3)_2$时，溶液pH值均降到1.85。Tu等人[17]发现，Mn^{2+}与水钠锰矿反应时溶液的pH值对最终产物的形成和反应速率起着决定性的作用，产物的种类随pH值而异，而溶液中M^{2+}浓度的大小则决定着反应能否进行和是否完全。这个晶体结构的转化是由一种固态向另一种或几种固态物相的转化，但必须在水溶液中进行[12]。

水钠锰矿对Mn^{2+}有着很强的亲合力和吸附能力。但长期以来，水钠锰矿与Mn^{2+}的反应机理一直不清楚。Pankow和Morgan (1981) [14]把这种持留机理解释为专性吸附。Schmitt和Sticher (1991) [15]认为被水钠锰矿所吸附的Mn^{2+}可能会扩散到晶格内部，但没有直接的实验证明。本研究清楚地揭示了水钠锰矿对Mn^{2+}的持留机理。首先，水钠锰矿对Mn^{2+}的持留不仅仅是专性吸附，同时还有非专性吸附，这是因为水钠锰矿表面既有阳离子交换点，又具有质子化功能团[2]。Mn^{2+}被吸附后不是直接氧化在水钠锰矿表面，至少不是大部分或全

表2 水钠锰矿和由水钠锰矿转化而来的新矿物的X—射线衍射分析数据和所鉴定的物相

Table 2. X-ray diffraction data and identified phases for the final products formed from birnessite after treatment with $MnSO_4$, $Mn(NO_3)_2$, or $MnCl_2$ solution

处理 Treatment	晶距 (nm) 和强度 d spacings (nm) and intensities (%)	样卡号 JCPDS card
水钠锰矿（合成）：水化锰氧化物 Birnessite (synthetic): Manganese oxide hydrate = $KMn_7O_{13}5H_2O$	0.731 0.365 0.144 0.142 (100) (40) (45) (34)	
被鉴定的物相：水钠锰矿 Identified phases: Birnessite	0.727 0.360 0.244 0.142 (s) (w) (m) (m)	Jones & Milne (1956)
$MnSO_4$:	0.4250 0.4038 0.4003 0.3349 0.2601 0.2575 (23) (62) (60) (23) (22) (25) 0.2456 0.2428 0.2346 0.2224 0.2133 0.2087 (100) (59) (31) (15) (38) (15) 0.1898 0.1650 0.1642 0.1487 0.1423 0.1372 (11) (36) (48) (13) (17) (19)	
被鉴定的物相：Mn氧化物的水化物/六方锰矿六边形晶体 Identified phases: Mn hydroxide/Nsutite = $Mn(O,OH)_2$ Hexagonal	0.400 0.259 0.242 0.233 0.221 0.213 0.207 (64) (14) (44) (47) (7) (30) (4) 0.190 0.164<0.160>0.148 0.142 0.1367<0.1305> (10) (27) <14> (68) <30> (17) (10)	17—0510
二氧化锰/拉锰矿 正棱柱体 Mn oxide/Ramsdellite = MnO_2 Orthorhombic	0.4072 0.2553 0.2438 0.2422 0.2344 0.2147 (64) (22) (17) (44) (17) (9) 0.1906 0.1660 0.1491 (10) (17) (1)	39—0375
$Mn(NO_3)_2$:	0.401 0.257 0.243 0.223 0.217 0.213 0.190 (100) (39) (91) (23) (16) (59) (17) 0.1642 0.1635 0.162 0.149 0.142 0.138 (78) (96) (63) (16) (20) (26)	
被鉴定的物相：Mn氧化物的水化物/六方锰矿六边形晶体 Identified phases: Nsutite = $Mn(O,OH)_2$ Hexagonal a: 0.965 c: 0.443	0.400 0.259 0.242<0.233>0.221 0.213 0.190 (85) (18) (58) <63> (7) (40) (13) 0.164 0.160 0.148 0.1424 0.1367 (90) (40) (22) (10) (36)	17—0510
$MnCl_2$:	0.724 0.399 0.256 0.242 0.235 0.221 0.212 (33) (100) (38) (98) (46) (23) (69) 0.210 0.190 0.1635 0.162 0.151 0.148 0.142 (29) (16) (90) (63) (12) (19) (23) 0.137 (28)	
被鉴定的物相：Mn氧化物的水化物/六方锰矿六边形柱体 Identifed phases: Nsutite = $Mn(O,OH_2)$ Hexagonal a: 0.965 c: 0.443	0.400 0.259 0.242<0.233>0.221 0.213 0.190 (85) (18) (58) <63> (9) (40) (30) 0.164 0.160 0.148 0.1424 0.1367 (90) (40) (22) (13) (27)	17—0510

(…) X—射线衍射峰强度，<…>与样卡对照缺少的峰。

(…): intensity of the XRD peak, <…> missing peaks as compared to the mineral on JCPDS-ICDD card.

部，因为表面氧化只能导致矿物的“长大”，而不会完全改变矿物的内部结构。随着老化过程，吸附在水钠锰矿表面的Mn^{2+}逐渐扩散到晶格内，置换晶格中的Mn^{4+}，或填充晶格中的空位，中和负电荷，成为矿物的组成分而难以被置换。一旦进入晶格的Mn^{2+}增加到一定数量和上述化学反应进行到一定程度，就会打破晶体原有的电荷平衡，造成结构不稳定，导致晶体结构转化成更稳定的晶体[3]。结果，被水钠锰矿所吸附的Mn^{2+}的置换性和生物有效性则随着新矿物的形成和结晶程度的提高而逐渐降低的

参 考 文 献

[1] Brown, F. H., Pabst, A., and Sawyer, D. L., 1971: Birnessite on colemanite at Boron, California: Amer. Mineral. 56: 1057-1064.

[2] Davis, J. A. and Kent, D. B., 1990: Surface complexation modelling in aqueous geochemistry. In M. F. Hochella, Jr. and A. F. White eds., Mineral-water interface geochemistry. Reviews in Mineralogy, 23: 177-260.

[3] Feiknecht, W., Oswald, H. R. and Feitknecht-Steimann, V., 1960: Uber die topochemische einphasige reduktion von γ-MnO_2. Helv. Chim. Acta. 48: 1947-1950.

[4] 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. 57: 57-62.

[5] Frondel, O., Mervin, O. B., and Ito, J., 1960: New data on birnessite and hollandite: Amer. Mineral. 45: 871-875.

[6] Golden, D. C., Dixon, J.B. and Cheng, C. C., 1986: Ion exchange, thermal transformations, and oxidizing properties of birnessite. Clays Clay Min. 34: 511-520.

[7] JCPDS-International Centre for Diffraction Data., 1992: Feint-Marquart's μPDSM micropowder diffraction search/match. Release 4.30. PA. USA.

[8] Jones, L. H. P. and Milne, A. A., 1956: Birnessite, a new manganese oxide mineral from Aberdeenshire, Scotland. Mineral Mag. 31: 283-288.

[9] Koljonen, T., Lahermo, P., and Garlson, L., 1976: Origin, mineralogy and geochemistry of manganese rocks and ferruginous precipitates found in sand graveldeposits in Finland. Bull. Geol. Soc Finland 48: 111-135.

[10] McKenzie, R. M., 1971: The synthesis of birnessite, cryptomelane and some other oxides and hydroxides of mangnesse. Mineral. Mag. 38: 493-502.

[11] McKenzie, R. M., 1981: The surface charge on Manganese dioxide. Aust. J. Soil. Sci. Res. 19: 41-50.

[12] McKenzie, R. M., 1989: The manganese oxides and hydroxides: in Minerals in soil environments, J. B. Dixon and S. W. Weeds, eds., Soil Sci. Soc. Am. Madison, Wisconsin, p439-465.

[13] Murray, J. W. and Dillard, J. G., 1979: The oxidation of cobalt (II) adsorbed on manganese oxide. Geochim. Cosmochim. Acta. 43: 781-787.

[14] Pankow, J. F. and Morgan, J. J., 1981: Kinetics for the aquatic environment. Environmental Sci. and Tech. 15: 1306-1313.

[15] Schmitt, H. W., and H. Sticher., 1991: Heavy metal compounds in the soil. In Ernest Merian (ed.) Metals and their compounds in environment. p312-331.

[16] 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 comopunds. Ph. D. Diss. University of Manitoba. 112pp.

[17] Tu, S., Racz, G. J. and Goh, T. B., 1994: Transfoimations of synthetic birnessite as affected by pH and manganese concentration. Clay Clay Min. (in press)

[18] Warden, B. T., and Reisenauer, H. M., 1991: Fractionation of soil Mn forms important to plant availability. Soil Sci. Soc. Am. J. 55: 345-349.

MECHANISM OF ADSORPTION OF Mn^{2+} ONTO A SYNTHETIC BIRNESSITE

Shihua Tu G. J. Racz

(Sichuan Academy of Agricultural Sciences) *(University of Manitoba, Canada)*

Summary

Adsorption of Mn^{2+} onto birnessite is very rapid and amounts adsorbed are several times higher than its cation exchange capacity. The nature and fate of the adsorption, however, were not well understood. Thus experiments were conducted to investigate the mechanism of adsorption of Mn^{2+} onto a synthetic birnessite and effects of three Mn-salts ($MnSO_4$, $MnCl_2$ and $Mn(NO_3)_2$) on mineralogical alteration of birnessite.

The results indicated that adsorption of Mn^{2+} onto birnessite included both specific and non-specific adsorption. The adsorbed Mn^{2+} was incorporated into the structure of birnessite and its extrability by salts decreased with time of aging. After reaction of birnessite with $MnCl_2$ or Mn $(NO_3)_2$ solution, incorporation of Mn^{2+} into the structure caused transformation of birnessite into nsutite (Mn oxide hydroxide, γ-Mn (O, OH)$_2$). In the solution of $MnSO_4$, birnessite was converted into nsutite and a larger quantity of ramsdellite (Mn oxide, MnO_2) . Both newly formed minerals are more stable and better crystallized than birnessite. Thus the Mn^{2+} initially adsorbed onto birnessite became the component of the newly formed minerals and was fixed in the structure after structural conversion of birnessite and finally lost its extractability and availability.

Key words Birnessite, Nsutite, $MnSO_4$, Manganese oxides, Mn adsorption, Mn availability, structural conversion, XRD, TEM