



Adsorption of Mn on iron minerals and calcium compounds to reduce Mn(II) toxicity

Hyo Kyung Jee · Jin Hee Park

2가 망간의 독성 저감을 위해 철산화물과 칼슘화합물을 이용한 망간 흡착

지효경 · 박진희

Received: 15 November 2022 / Accepted: 15 December 2022 / Published Online: 31 December 2022
© The Korean Society for Applied Biological Chemistry 2022

Abstract Manganese (Mn) exists in various oxidation states and Mn(II) is the most mobile species of Mn, which is toxic to plants and limits their growth. Therefore, the purpose of this study was to reduce Mn toxicity by immobilizing Mn using various adsorbents including iron oxides and calcium compounds. Ferrihydrite, schwertmannite, goethite were synthesized, which was confirmed by X-ray diffraction. Hematite was purchased and used as Mn adsorbent. Calcium compounds such as CaNO_3 , CaSO_4 , and CaCO_3 were used to increase pH and oxidize Mn. For Mn adsorption, Mn(II) solution was reacted with four iron oxides, CaNO_3 , CaSO_4 , and CaCO_3 for 24 hours, filtered, and the remaining Mn concentrations in the solution were analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. The adsorption rate and adsorption isotherm were calculated. Among iron oxides, the adsorption rate was highest for hematite followed by ferrihydrite, but goethite and schwertmannite did not adsorb Mn. In the case of calcium compounds, the adsorption rate was high in the order of $\text{CaCO}_3 > \text{CaNO}_3 > \text{CaSO}_4$. In conclusion, treatment of CaCO_3 was the most effective in reducing Mn toxicity by increasing pH.

Keywords Adsorption · Calcium carbonate · Iron oxide · Manganese · Toxicity

서 론

중금속은 생분해성이 없어 인체에 축적되는 경우 장기간에 걸쳐 부작용을 유발하게 된다. 체내에 들어온 중금속은 쉽게 배설되지 않으며 생물학적 반감기도 매우 길기 때문에 축적량은 점차 증가하게 된다. 인체가 중금속에 과도하게 노출될 경우 치매, 불안장애, 파킨슨 병을 포함한 여러 증후군을 야기한다[1]. 식물은 토양에 존재하는 용해성의 중금속을 흡수할 수 있으며 흡수된 중금속은 식품을 통해 인체에 축적되므로 토양에서 용해성의 중금속을 안정화시켜야 한다.

망간(Mn)은 광산 활동에 의해 주로 발생하는 환경 오염물질이며 식물에 필수 원소이지만 함량이 높거나 이동성이 증가하면 식물의 성장에 악영향을 미친다[2]. 망간은 산화수에 따라 독성과 이동성이 달라지는데 산화수가 +0부터 +7까지 존재하며, 주로 2, 3, 4가 망간으로 환경에 존재한다. 2가 망간은 4가 망간에 비해 독성과 이동성이 크다고 알려져 있어 2가 망간의 농도가 높을 때 망간 독성이 작물 생산을 제한하는 요인이 될 수 있다. 2가 망간은 용해도가 높으며 pH가 낮은 토양에서 열역학적으로 가장 안정적인 형태이다[3].

망간은 pH가 낮을 때 용해도가 높기 때문에 산성 토양에서 자라는 식물일수록 망간의 독성에 노출될 가능성이 높다. 식물에 미치는 망간의 독성은 산화 스트레스 유발, 엽록소 생합성 및 광합성 방해, 영양 원소의 흡수 및 이동 방지와 같은 식물 세포의 다양한 생리학적 과정을 방해하는 것이다[3]. 망간의 독성은 식물 성장을 저해하기 때문에 식물에 미치는 망간의 독성을 저감하기 위해 식물의 저항성을 증가시킬 수 있으며 특정

Jin Hee Park (✉)
E-mail: pjinh@chungbuk.ac.kr

Department of Agricultural Chemistry, Chungbuk University, Cheongju 28644, Republic of Korea

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 the original work is properly cited.

원소의 공급을 통해 망간 흡수에 대한 길항 작용으로 독성을 완화시킬 수 있다[4,5].

망간은 물리적 및 화학적인 방법으로 안정화시킬 수 있는데 시멘트 같은 접합재(binder)를 사용하여 고형화 시키거나 석회 물질을 사용하여 pH를 높여 화학적으로 안정화시킬 수 있다[6-8]. Liu et al. [9]은 용해성의 망간을 안정화하기 위해 이산화탄소와 알칼리 첨가제를 사용한 탄산화 과정을 적용하였다. 알칼리 첨가제로 NaOH와 CaO를 사용하였는데 NaOH를 사용한 것보다 CaO가 OH를 더 천천히 방출하였기 때문에 망간의 안정화에 더 효과적이었으며 99% 이상의 안정화효율을 보였다. 망간은 생물학적으로 산화시켜 안정화시킬 수 있는데 망간 산화균인 *Paraconiothyrium* sp.은 380 mg/L 이상의 망간에 대해 저항성을 가지며 결정화가 약한 birnessite 침전물을 생성시켜 망간을 안정화시켰다[10].

철산화물은 철의 가수분해와 산화 환원 반응으로 ferrihydrite, goethite, hematite 등과 같은 형태로 존재한다. 철산화물은 높은 비표면적과 흡착을 잘하는 작용기를 가지고 있어 토양 중 다양한 이온을 흡착하고 농도를 조절하는 것으로 알려져 있다. Ferrihydrite는 비소와 결합력이 크기 때문에 비소와 같은 다양한 금속을 흡착할 수 있다[11]. Ferrihydrite는 결정 크기가 작으며 비정질의 형태로 존재하여 표면에서 망간을 흡착하고 산화시킨다는 연구 결과가 있다[12]. 또한, schwertmannite도 금속을 흡착할 수 있는데 nano zero valent iron (nZVI)을 사용하면 6가 크롬을 98% 이상 제거하였다. 이는 표면 흡착 및 환원에 의한 크롬의 안정화 결과였으며 schwertmannite에 의한 흡착이 가능하다는 것을 보여준다[13].

칼슘은 망간과 경쟁하여 망간의 흡수를 감소시키는 것으로 알려져 있다. 토양에서 망간의 용해도는 pH와 산화환원 전위라는 두 가지 주요 변수에 의해 결정된다. 따라서, CaCO₃는 pH를 상승시켜 망간 안정화에 효과적이며 CaSO₄는 망간과 반응하여 MnSO₄를 생성하여 독성이 감소하여 수박의 생장이 증가하였다는 연구 결과가 있어 본 연구에서 흡착제로 사용하고자 하였다[14]. CaNO₃는 Ca로 인해 망간의 독성을 완화시키며 NO₃⁻ 작용기로 망간과 산화 환원 반응을 유발할 수 있을 것이라고 판단하여 사용하였다. 따라서, 본 연구의 목적은 철산화물과 칼슘화합물을 이용해 용액 내 2가 망간을 흡착시켜 독성을 저감시키는데 가장 효과적인 흡착제를 찾는 것이다.

재료 및 방법

철 산화물 합성

Ferrihydrite는 Fe(NO₃)₃·9H₂O 40 g을 500 mL 초순수에 녹여 1 M KOH 330 mL를 첨가하고 pH를 7-8로 맞춘 뒤, 8000 rpm에서 10분간 원심분리하고 침전물을 여러번 초순수로 세척하고 동결건조하여 합성하였다. Goethite는 1 M Fe(NO₃)₃·9H₂O 100 mL와 5 M KOH를 2 L polyethylene bottle에서 반응시킨 후 초순수로 2 L를 맞추고 70 °C 오븐에서 60시간 반응시킨 후 초순수로 여러번 세척하고 동결건조하여 합성하였다. Schwertmannite는 FeSO₄ 10 g을 초순수 1 L에 녹인 후 32% H₂O₂를 5 mL 첨가하여 pH 2.4에서 24시간 반응시키고 8000 rpm에서 원심분리 하고 침전물을 여러 번 세척한 뒤 동결건조

하여 합성하였다[15]. Hematite는 구매하여 사용하였다. 합성한 철 산화물은 X-ray diffraction (XRD)로 분석하여 광물을 확인하였다. XRD 회절 패턴은 0.25° 슬릿을 사용하여 2.5 s/step의 스캔 속도를 사용하여 10°에서 85° 2θ까지 연속적으로 수집되었다(D8 Discover with GADDS, Bruker AXS). Ferrihydrite (5Fe₂O₃·9H₂O)는 비정질이며 200-600 m²/g의 높은 비표면적을 가지고 있다[16]. Schwertmannite도 결정도가 낮은 광물이며 100-200 m²/g의 비표면적을 가지며 goethite (FeOOH)는 결정도가 높고 10-160 m²/g의 비표면적을 보인다[17,18]. Hematite (Fe₂O₃)는 25-55 m²/g의 비표면적을 보여 실험에 사용한 철산화물 중 비표면적이 가장 낮았다[19].

철 산화물 및 칼슘화합물에 의한 망간 흡착 실험

망간 흡착 실험을 위해 ferrihydrite, goethite, schwertmannite, hematite, CaCO₃, CaSO₄, CaNO₃ 각각 0.2 g에 0.5 mM MnCl₂·4H₂O (Mn²⁺) 용액 25 mL를 넣어 orbital shaker (150 rpm)를 이용하여 24시간 동안 교반하며 반응시켰다. 반응 후 용액을 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과하고 용액 내 남아있는 망간 함량을 inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES)로 분석하였다. 철산화물 및 칼슘화합물에 흡착된 망간의 흡착율을 Eq. (1)과 같은 식으로 계산하였다.

$$\text{Percentage adsorption (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 (\%) \quad (1)$$

Eq. (1)에서 C₀는 초기 망간 함량(mg/L), C_t는 흡착 후 망간 함량(mg/L)을 의미한다.

철산화물 표면에 흡착된 망간의 산화환원 상태를 분석하기 위해 X-ray absorption fine structure (XAFS)로 분석하였다. XAFS 분석은 포항 가속기 연구소 8C 나노엑스선흡수분광 빔라인에서 수행하였다. 망간을 흡착하고 원심분리하여 회수한 철산화물을 캡테이프에 고정시키고 XAFS 빔 라인에 장착한 후에 Mn-edge energy로 X선을 조정하고 시료에 X선을 입사시켜 형광검출기로 흡광도를 측정하였다. 데이터는 Athena 프로그램을 이용하여 분석하였다. X-ray absorption near edge structure (XANES)의 linear combination fitting 은 Demeter 프로그램의 Athena software를 이용하였고 MnCl₂, Mn(II,III) oxide, Mn(IV) oxide를 reference로 하여 수행하였다.

철산화물에 의한 망간의 흡착 등온식

철산화물에 의한 망간의 흡착은 hematite의 경우 가장 높았기 때문에 hematite에 대해 흡착 등온식을 적용하였다. 흡착등온식은 0.5 mM MnCl₂·4H₂O로 제조한 0.1, 0.25, 0.5 mM Mn²⁺ 용액 25 mL를 0.2 g의 hematite와 150 rpm orbital shaker에서 24시간 반응시킨 후 용액에 존재하는 망간의 함량을 ICP-OES로 분석하고 Langmuir, Freundlich 흡착 등온식을 이용하여 계산하였다. Langmuir 흡착 등온식은 흡착물질 간 상호 작용을 하지 않으며 단분자에 의한 단층 흡착(monolayer adsorption)을 의미하며, Eq. (2)와 같은 식으로 표현한다.

$$q_e = \frac{q_{\max}bc_e}{1+bc_e} \quad (2)$$

위의 식에서 q_{max}와 b는 단층흡착시 최대흡착량과 흡착 결합에

너지를 나타내는 Langmuir 상수이며 C_e 는 평형상태에서의 망간의 농도, q_e 는 흡착된 망간의 농도이다.

Freundlich 흡착 등온식은 불균일 표면에서의 흡착이며, 흡착질 간 상호 작용이 있을 경우 적용되며 Eq. (3)과 같은 식으로 표현한다[20].

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

위의 식에서 K_f 와 n 은 Freundlich 상수이며 C_e 는 평형상태에서의 망간의 농도, q_e 는 흡착된 망간의 농도이다.

결과 및 고찰

철 산화물에 의한 망간의 흡착

Ferrihydrite, schwertmannite, goethite, hematite를 2가 망간 용액과 흡착시킨 결과, hematite와 ferrihydrite는 망간을 흡착한 반면, goethite, schwertmannite는 망간을 흡착하지 않았다. 망간의 흡착율은 hematite에 의해 가장 높았기 때문에 hematite에 대해 흡착등온식을 적용하였다(Fig. 1). Ferrihydrite는 넓은 표면적과 비정질의 특성 때문에 망간에 대한 흡착력을 갖는다[21]. 망간은 철산화물의 표면에 흡착되고 전자전달에 의해 산화되어 안정화되는 것으로 판단되는데 hematite의 경우 광물 내부로 전자가 이동하기 때문에 흡착량이 가장 높은 것으로 판단된다[22]. Hematite에 의한 망간의 흡착은 Langmuir 흡착 등온식과 Freundlich 흡착등온식에 모두 적합하지만 Freundlich 흡착 등온식의 상관계수가 더 높아 Freundlich 흡착 등온식이 보다 더 적합한 것으로 판단된다(Fig. 2, Table 1).

Hematite에 흡착된 망간이 시간이 지나면서 좀 더 결정화된 상태로 변화하는지 확인하기 위하여 망간을 흡착시키고 직후에 XRD로 패턴을 분석한 것과 14일동안 25 °C를 유지하며 incubation을 통해서 aging한 것으로 XRD 분석 결과를 비교하였다. 흡착 직후와 aging 후에도 XRD 패턴에 차이가 없었으므로 망간은 비결정질의 형태로 hematite의 표면에 흡착된 것으로 판단된다(Fig. 2). 흡착된 망간은 철산화물의 표면에서 촉매반응에 의해 산화되었으며 철산화물의 표면에 형성된 망간산화물은 철산화물의 결정화도를 감소시킨다는 연구가 있으므로 망간이 표면에 흡착되고 시간이 지나도 결정화가 일어나지 않은 것으로 판단된다[12].

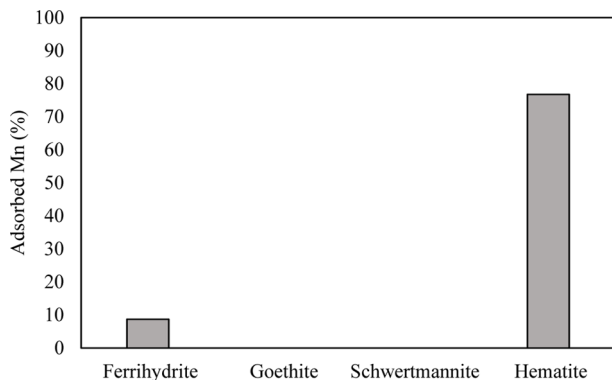


Fig. 1 Adsorption rate of Mn by various iron oxides

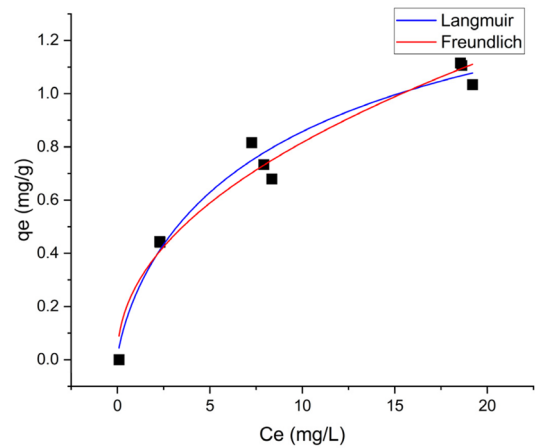


Fig. 2 Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models for Mn adsorption on hematite

Table 1 Parameters of Langmuir and Freundlich isotherm for the adsorption of Mn(II) on hematite

Adsorbent	Langmuir parameters		
	Q^0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2
Hematite	1.2	0.430	0.932
Adsorbent	Freundlich parameters		
	K_f ((mg/g)(L/mg) ^{1/n})	n	R^2
Hematite	0.68	11.43	0.971

철산화물 표면에 흡착된 망간의 형태

Ferrihydrite, schwertmannite, goethite, hematite에 흡착되거나 주위에 존재하는 망간의 산화환원 상태를 평가하기 위해 망간에 대해 XAFS 분석을 한 결과 철산화물에 남아 있는 망간의 edge가 2가 망간보다 높은 에너지에서 나타나 망간이 철산화물의 표면에서 산화된 상태로 존재함을 확인하였다(Fig. 3). 철산화물에 흡착된 망간의 edge는 Mn(II, III) oxide의 Mn-edge와 유사하여 망간이 2가와 3가의 혼합 형태로 존재하는 것으로 판단된다. Ferrihydrite에 흡착된 망간의 흡수 edge가 가장 높아 ferrihydrite와 2가 망간이 반응할 때 망간이 가장 산화된 상태로 존재한다는 것을 알 수 있다(Fig. 3). 철산화물에 흡착된 망간 XANES에 대해 $MnCl_2$, Mn(II, III) oxide, Mn(IV) oxide를 모델 화합물로 사용하여 linear combination fitting 결과, ferrihydrite에 흡착된 Mn은 $MnCl_2$ 와 Mn(II, III) oxide로 구성되었으며 다른 철산화물에 흡착된 망간은 대부분 $MnCl_2$ 로 구성되어 철산화물은 용액 중 주위에 있는 망간을 산화시켜 용액 중 망간의 함량을 감소시킨 것으로 판단된다. Ferrihydrite와 hematite에 Fe(II)가 흡착되면 흡착제 내 철산화물의 Fe(III)와 Fe(II) 사이에서 전자 전달이 일어나 산화물의 표면에 Fe(III) 층을 형성한다[22]. 망간도 Fe(II)와 마찬가지로 철산화물의 표면에서 전자전달에 의해 산화되고 표면 침전이 발생하여 용액에 존재하는 Mn(II) 농도가 감소하는 것으로 판단된다.

철산화물은 반도체(semiconductor)의 성질과 낮은 밴드 갭 에너지(low band gap energy)를 갖기 때문에 망간이 산화되도록 촉진시키는 역할을 할 수 있어 망간을 산화시켰다[2]. 망간

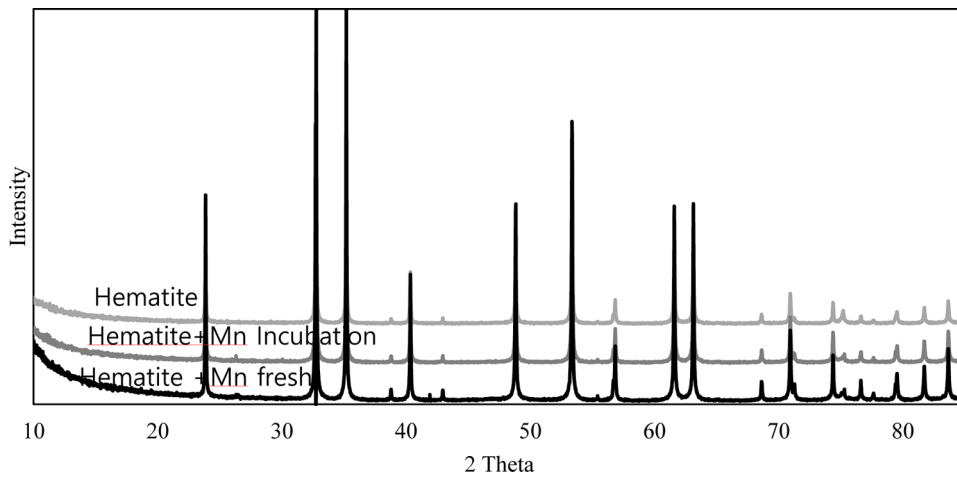


Fig. 3 XRD pattern of Mn adsorbed hematite (Hematite: before Mn adsorption, Hematite + Mn fresh: freshly adsorbed Mn on hematite, Hematite + Mn incubation: aging after Mn adsorption on hematite)

은 2가 상태로 존재할 경우 용해도가 높으며 독성이 큰 반면 망간이 산화되면 독성이 낮아지며 안전한 산화물이라고 알려진 3,4가 망간 산화물을 형성하기 때문에 철 산화물은 망간의 독성을 감소시킬 수 있다. 식물 뿌리는 망간을 산화시킬 수 있는데 2가의 망간이 뿌리 표면에서 산화되면 식물에 망간의 저항성을 증가시킬 수 있기 때문에 망간의 산화는 망간의 독성을 저감시킬 수 있다[23].

칼슘 화합물에 의한 망간의 흡착

다양한 칼슘 화합물과 0.5 mM의 2가 망간 용액을 반응시킨 결과, 망간의 흡착율은 CaCO₃, CaNO₃, CaSO₄ 순으로 높았다 (Fig. 4). 이는 철 산화물 중 가장 흡착율이 가장 높았던 hematite에 의한 망간 흡착을 보다 높은 결과이다. 망간은 pH가 증가할수록 이동성이 감소하는데 CaCO₃는 pH를 높여 용액에 존재하는 망간을 침전시키기 때문에 흡착율이 증가된 것으로 판단된다. 망간이 존재하는 산성 토양에서 CaCO₃와 함께 계분과 하수 슬러지를 이용해서 만든 퇴비를 처리했을 때 토양에서 추출되는 망간의 함량을 감소시켰으며 토양의 pH가 높아져 수박과 같은 작물을 키우는 데 효과적이라는 연구 결과가 있다 [14]. 망간의 독성에 미치는 퇴비의 영향은 퇴비의 성질에 따라 달랐는데 특히, 칼슘 함량과 pH를 변화시키는 정도가 영향을 미쳤다. 따라서, 잎의 Ca/Mn 비율이 25이하일 경우 망간 독성을 나타냈다[14]. 망간의 함량이 높으면 IAA oxidase의 활성을 증가시켜 IAA의 분해가 증가되는데 이를 막기 위해 Ca의 흡수를 증가시켜 이온 밸런스를 맞춰주면 망간의 독성을 감소시킬 수 있다[14].

CaSO₄는 토양에서 중금속의 안정화에 사용되는데 CaSO₄를 토양에 처리했을 때, 청경채에 납의 축적과 독성을 감소시켰다. CaSO₄는 식물의 성장을 촉진하고 뿌리의 산화 스트레스를 감소시키고 광합성을 향상시켰으며 중금속을 해독하는 능력을 가진 phytochelatin의 생합성을 증가시켰다[24]. 본 연구에서 칼슘 화합물 중 CaSO₄의 망간 흡착율이 가장 낮았으나 토양에 처리할 경우 다양한 메커니즘을 통해 식물에 망간의 독성을 저감시킬 것으로 판단된다.

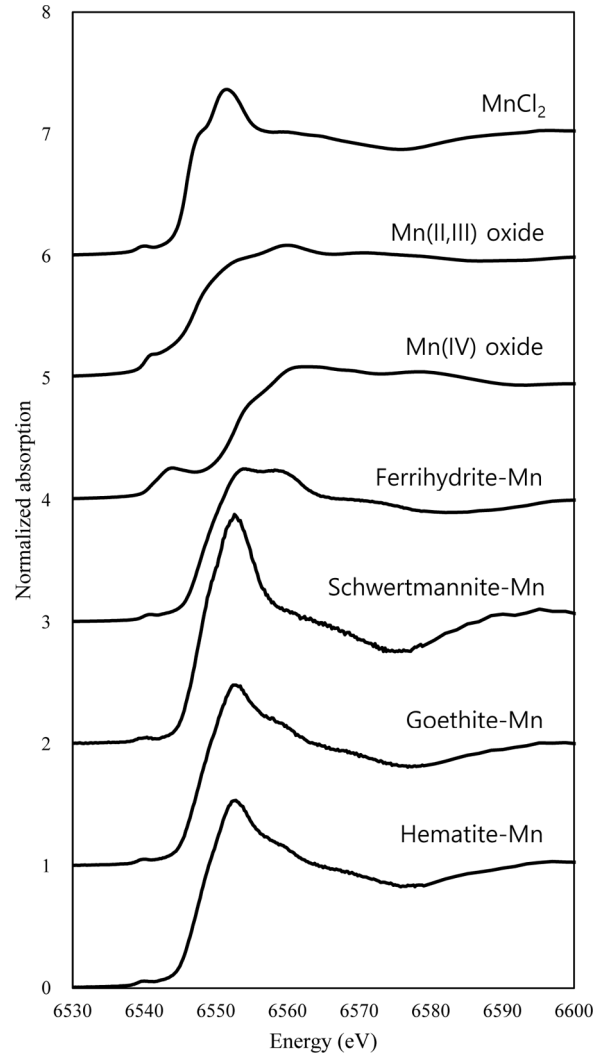


Fig. 4 Comparison of Mn XAFS spectrum after Mn adsorption on iron oxides and Mn reference compounds

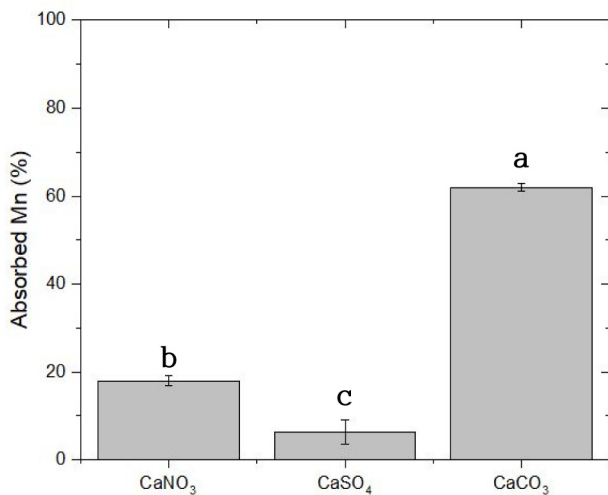


Fig. 5 Mn adsorption rate by CaNO₃, CaSO₄, and CaCO₃

CaNO₃는 식물에 양분 공급을 통해 망간의 독성을 완화시킬 것으로 판단되나 용액에서는 다른 칼슘화합물과 비교하고 NO₃⁻에 의한 촉매적 망간의 산화가 가능할 것으로 판단하여 망간 흡착율을 비교하였다. CaNO₃에 의한 망간의 흡착율은 CaCO₃보다 낮았으나 어느 정도 망간을 제거할 수 있는 것으로 나타났다(Fig. 4). CaNO₃를 적용한 뒤, 인을 처리하여 불용성 중금속이 중금속 인산염을 생성하여 중금속과 인을 동시에 안정화시켰다는 연구 결과가 있어 토양 정화에 CaNO₃는 효과적이며 2차 오염을 방지한다고 판단된다[25]. 뿐만 아니라 CaNO₃, CaSO₄의 칼슘이온은 중금속과 경쟁하며 망간을 흡착하여 독성을 감소시키는 것으로 알려져 있다[14]. 그러나 CaCO₃의 망간 흡착율이 가장 높아 망간의 안정화에는 pH를 높이는 것이 가장 효과적이었다.

초 록

망간은 다양한 산화수로 존재하며 Mn(II)은 망간 중 가장 이동성이 높은 종으로 식물에 독성을 미치며 성장을 제한한다. 따라서, 본 연구의 목적은 다양한 흡착제를 이용하여 망간을 안정화함으로써 망간의 독성을 저감시키는 것이다. Ferrihydrite, schwertmannite, goethite를 합성하여 XRD로 확인하였고 망간 흡착에 사용하였다. Hematite는 구매하여 망간 흡착제로 사용하였다. CaNO₃, CaSO₄, CaCO₃와 같은 칼슘 화합물은 pH를 높이고 망간을 산화시키기 위해 사용하였다. 망간의 흡착을 위해 다양한 농도의 Mn(II) 용액을 4가지 철산화물, CaNO₃, CaSO₄, CaCO₃와 24시간 반응시킨 후 여과하여 용액에 남아있는 망간 농도를 ICP-OES로 분석하고 망간의 흡착율과 흡착등온식을 계산하였다. 그 결과, 철 산화물 중에서는 hematite에 의한 망간 흡착율이 가장 높았으며 ferrihydrite가 다음으로 흡착율이 높았다. 칼슘 화합물의 경우 CaCO₃>CaNO₃>CaSO₄ 순으로 흡착율이 높았다. CaCO₃는 hematite보다 높은 흡착율을 보였고 CaCO₃를 처리하면 pH를 증가시켜 망간의 독성을 감소하는 데 가장 효과적일 것으로 판단된다.

Keywords 독성 · 석회 · 망간 · 철 산화물 · 흡착

Acknowledgments 이 논문은 2020년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2017R1C1B5075522).

References

- Aschner M, Guilarte TR, Schneider JS, Zheng W (2007) Manganese: recent advances in understanding its transport and neurotoxicity. *Toxicol Appl Pharmacol* 221(2): 131–147. doi: 10.1016/j.taap.2007.03.001
- Lan S, Wang X, Xiang Q, Yin H, Tan W, Qiu G, Feng X (2017) Mechanisms of Mn (II) catalytic oxidation on ferrihydrite surfaces and the formation of manganese (oxyhydr) oxides. *Geochim Cosmochim Acta* 211: 79–96. doi: 10.1016/j.gca.2017.04.044
- Li J, Jia Y, Dong R, Huang R, Liu P, Li X, Chen Z (2019) Advances in the mechanisms of plant tolerance to manganese toxicity. *Int J Mol Sci* 20(20): 5096. doi: 10.3390/ijms20205096
- Horiguchi T (1988) Mechanism of manganese toxicity and tolerance of plants: IV. Effects of silicon on alleviation of manganese toxicity of rice plants. *Soil Sci Plant Nutr* 34(1): 65–73. doi: 10.1080/00380768.1988.10415580
- Alam S, Akiha F, Kamei S, Imamul Huq SM, Kawai S (2005) Mechanism of potassium alleviation of manganese phytotoxicity in barley. *J Plant Nutr* 28(5): 889–901. doi: 10.1081/PLN-200055572
- Alam S, Kodama R, Akiha F, Kamei S, Kawai S (2006) Alleviation of manganese phytotoxicity in barley with calcium. *J Plant Nutr* 29(1): 59–74. doi: 10.1080/01904160500416463
- Silva AM, Cruz FLDS, Lima RMF, Teixeira MC, Leão VA (2010) Manganese and limestone interactions during mine water treatment. *J Hazard Mater* 181(1-3): 514–520. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.05.044
- Giergiczny Z, Król A (2008) Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites. *J Hazard Mater* 160(2-3): 247–255. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.007
- Chen H, Liu R, Liu Z, Shu J, Tao C (2016) Immobilization of Mn and NH₄⁺-N from electrolytic manganese residue waste. *Environ Sci Pollut Res* 23(12): 12352–12361. doi: 10.1007/s11356-016-6446-2
- Sasaki K, Matsuda M, Hirajima T, Takano K, Konno H (2006) Immobilization of Mn (II) ions by a Mn-oxidizing fungus *Paraconiothyrium* sp.-like strain at neutral pHs. *Mater Trans* 47(10): 2457–2461. doi: 10.2320/matertrans.47.2457
- Raven KP, Jain A, Loeppert RH (1998) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environ Sci Technol* 32(3): 344–349. doi: 10.1021/es970421p
- Luo Y, Ding J, Shen Y, Tan W, Qiu G, Liu F (2018) Symbiosis mechanism of iron and manganese oxides in oxic aqueous systems. *Chem Geol* 488: 162–170. doi: 10.1016/j.chemgeo.2018.04.030
- Xie Y, Lu G, Tao X, Wen Z, Dang Z (2022) A collaborative strategy for elevated reduction and immobilization of Cr(VI) using nano zero valent iron assisted by schwertmannite: Removal performance and mechanism. *J Hazard Mater* 422: 126952. doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126952
- Hue NV, Mai Y (2002) Manganese toxicity in watermelon as affected by lime and compost amended to a Hawaiian acid Oxisol. *HortScience* 37(4): 656–661. doi: 10.21273/HORTSCI.37.4.656
- Park JH, Han YS, Ahn JS (2016) Comparison of arsenic co-precipitation and adsorption by iron minerals and the mechanism of arsenic natural attenuation in a mine stream. *Water Res* 106: 295–303. doi: 10.1016/j.watres.2016.10.006
- Mikutta C, Mikutta R, Bonneville S, Wagner F, Voegelin A, Christl I, Kretzschmar R (2008) Synthetic coprecipitates of exopolysaccharides and ferrihydrite. Part I: Characterization. *Geochim Cosmochim Acta* 72(4): 1111–1127. doi: 10.1016/j.gca.2007.11.035
- Bigham JM, Carlson L, Murad EJAA (1994) Schwertmannite, a new

- iron oxyhydroxysulphate from Pyhäsalmi, Finland, and other localities. *Mineral Mag* 58(393): 641–648
18. Schwertmann U (1984) The double dehydroxylation peak of goethite. *Thermochim Acta* 78(1-3): 39–46. doi: 10.1016/0040-6031(84)87130-0
 19. Adegoke HI, AmooAdekola F, Fatoki OS, Ximba BJ (2014) Adsorption of Cr (VI) on synthetic hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles of different morphologies. *Korean J Chem Eng* 31(1): 142–154. doi: 10.1007/s11814-013-0204-7
 20. Aksu Z (2001) Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling. *Biochem Eng J* 7(1): 79–84. doi: 10.1016/S1369-703X(00)00098-X
 21. Das S, Hendry MJ, Essilfie-Dughan J (2011) Transformation of two-line ferrihydrite to goethite and hematite as a function of pH and temperature. *Environ Sci Technol* 45(1): 268–275. doi: 10.1021/es101903y
 22. Williams AG, Scherer MM (2004) Spectroscopic evidence for Fe (II)- Fe (III) electron transfer at the iron oxide- water interface. *Environ Sci Technol* 38(18): 4782–4790. doi: 10.1021/es049373g
 23. Horiguchi T (1987) Mechanism of manganese toxicity and tolerance of plants: II. Deposition of oxidized manganese in plant tissues. *Soil Sci Plant Nutr* 33(4): 595–606. doi: 10.1080/00380768.1987.10557608
 24. Huang Y, Chen J, Sun Y, Wang H, Zhan J, Huang Y, Cui J (2022) Mechanisms of calcium sulfate in alleviating cadmium toxicity and accumulation in pak choi seedlings. *Sci Total Environ* 805: 150115. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.150115
 25. Zhou J, Zhang M, Ji M, Wang Z, Hou H, Zhang J, Qian G (2020) Evaluation of heavy metals stability and phosphate mobility in the remediation of sediment by calcium nitrate. *Water Environ Res* 92(7): 1017–1026. doi: 10.1002/wer.1297