

УДК 549.057 + 544.77

О.М. Лавриненко

Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, бульв. Акад. Вернадського, 42
E-mail: alena-lavry@yandex.ru

ВЗАЄМОДІЯ ФЕРИГІДРИТУ З РЕЧОВИНАМИ-ЗАБРУДНЮВАЧАМИ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

У третій частині огляду наведено результати аналізу літературних джерел, присвячених вивченню взаємодії природного феригідриту з мікроелементами, важкими металами, радіонуклідами, органічними молекулами та іншими токсичними речовинами, які існують у природному середовищі первісно або потрапляють до нього внаслідок діяльності людини. Головними механізмами їх зв'язування з фазою феригідриту є адсорбція, поверхневе комплексоутворення та сумісне осадження.

Вступ. У попередніх частинах огляду [1, 2] було висвітлено особливості кристалічної структури феригідриту (Fh), методи його отримання за лабораторних умов, фазові перетворення на гетит, гематит і лепідокрокит. Враховуючи те, що Fh є невід'ємною складовою природних систем, де він наявний переважно у ґрунтах та водному середовищі, було показано його розвиток в пойменних відкладах та річках, ґрунтах, гідротермальних поверхневих та глибоководних виливах; транспортування в льодовиках, айсбергах, еоловому пилу; накопичення в океанах. За певних умов феригідрит може утворюватись внаслідок корозійного процесу на поверхні заліза та сталей [31]. Розглянуто можливі механізми взаємодії феригідриту з іншими дисперсними мінералами; підкреслено роль мікроорганізмів в описаних процесах.

Водночас феригідрит є хімічно активним мінералом з великим сорбційним потенціалом. Він відіграє надзвичайно важливу роль у геохімічних циклах низки хімічних елементів і здатен переводити їхні сполуки у менш мобільний та токсичний стан. Він належить до природних сорбентів з високою сорбційною ємністю та низькою собівартістю [3, 53]. Взаємодія феригідриту з компонентами навколишнього середовища, зокрема аніонами, ка-

тіонами, нейтральними молекулами органічної та неорганічної природи, здебільшого призводить до уповільнення процесу його фазових перетворень та зміни фазового складу і фізико-хімічних властивостей кінцевих продуктів реакції — фаз оксидів, оксигідроксидів, феритів, порівняно з продуктами перетворення чистого Fh [9]. Вплив катіонів на кінетику фазових перетворень Fh спостерігається за молярного співвідношення (МС) компонентів 0,05—0,1, вплив аніонів стає помітним за нижчого МС [10]. На стійкість дисперсних фаз суттєво впливають ступінь окиснення іонів металу та умови, за яких вони проникають у структуру Fh [3]. Агрегація індивідуальних частинок Fh у природних системах визначає його транспортні та сорбційні властивості [18].

Для встановлення геохімічної поведінки токсичних сполук, які потрапляють у ґрунти або водні екосистеми, збагачені оксидами та оксигідроксидами заліза, є надзвичайно важливим встановлення механізму реакцій, які супроводжують асоційований транспорт компонентів за природних умов, та термодинамічних параметрів їх проходження [3]. Головними шляхами зв'язування хімічних речовин фазами оксигідроксидів у водному середовищі є сумісне осадження, адсорбція, поверхневе комплексоутворення, іонний обмін та проникнення в кристалічні ґратки залізо-кисневих фаз [8]. Для вивчення мінералогії оксидів

© О.М. ЛАВРИНЕНКО, 2013

заліза в осадах особливе значення має поверхнева активність феригідриту, яка є критичною для сорбції численних сполук, з якими він контактує [60].

Мета даної роботи полягає в огляді та узагальненні інформації з літературних джерел, де розглянуто взаємодію природного феригідриту з мікроелементами, важкими металами, радіонуклідами, органічними молекулами та іншими токсичними речовинами, що існують у природному середовищі первісно або потрапляють до нього внаслідок діяльності людини.

Розгляд процесів взаємодії феригідриту з компонентами навколишнього середовища проведено у відповідності з Переліком головних забруднювачів біосфери, опублікованому у "Кур'єрі ЮНЕСКО" в січні 1973 р.

Взаємодія феригідриту зі сполуками арсену.

Арсен належить до одного з найнебезпечніших елементів-забруднювачів навколишнього середовища [42]. У природних умовах він має чотири ступеня окиснення: As(-III), As(0), As(III) та As(V) [45]. Типовими формами його існування є неорганічні оксианіони, тривалентні арсеніти (H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-}) та п'ятивалентні арсенати (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} і H_3AsO_4), різноманітні органічні сполуки, такі, як метанарсенова та диметиларсенова кислоти. За рівнем токсичності арсеніти більш небезпечні за арсенати [42]. Феригідрит вважають найважливішим природним адсорбентом арсену та його сполук [13, 37, 50], який зв'язує їх у водному середовищі та ґрунтах [41].

У природних водах вміст арсену зазвичай не перевищує 50 мкг/л, але локальне підвищення його концентрації може бути пов'язано з розчиненням сульфідних мінералів, таких, як арсенопірит (FeAsS), кобальтин (CoAsS), пірит (FeS_2), які присутні в промислових рудних родовищах, у зонах вивітрювання, у кислому середовищі шламосховищ та шахтних відвалах, а також відходах золотопереробної промисловості [46]. Арсенати AsO_4^{3-} стабільні в насичених киснем системах, зокрема на мілководді, де вони швидко сорбуються слабкислими оксигідроксидами заліза та Fh і переходять у малорухливий стан. Адсорбція арсенітів AsO_3^{3-} , які переважають у системах з обмеженим окисненням, проходить значно повільніше [53].

Респіраторні мікроорганізми *Geobacter metallireducens*, *Geobacter sulfurreducens*, *Geothrix fermentans*, *Geovibrio ferrireducens*, *Shewanella*,

Ferrimonas та *Aeromonas* в анаеробних умовах відновлюють FeOОН , в тому числі Fh, до розчинної форми Fe(II), що, зазвичай, супроводжується окисненням карбону [33]. При цьому адсорбовані на поверхні оксигідроксидів мікроелементи та біогенні речовини, зокрема арсен, надходять до підземних вод і накопичуються в них. Інші мікроорганізми, наприклад *Sulfurospirillum barnesii*, можуть відновлювати адсорбований на феригідриті As(V) до As(III) [70]. За браку кисню утворення феригідриту з високим вмістом арсену зумовлено сумісним бактеріальним окисненням As(III) та Fe(II). Внаслідок комбінованої метаболічної активності *Acidithiobacillus ferroxidans* (окиснення Fe(II)) та *Thiomonas sp.* (окиснення As(III)) у кислих шахтових водах може відбуватись бактеріальне утворення гелю As(V)—Fe(III) [41].

Фізико-хімічні дослідження природного As—HFO матеріалу [49] показали, що він дуже подібний до арсенвмісного феригідриту, сумісно осадженого за лабораторних умов, але обидва відмінні від природних і синтезованих зразків чистого Fh. Зокрема, дані рентгенофазового аналізу (РФА) свідчать про утворення киснево-координованих Fe—As пар, розширення піків та їх зміщення у бік рефлексів FeOHAs і аморфного арсенату Fe(III). Дані трансмісійної електронної мікроскопії (TEM) та енергодисперсійної спектроскопії (EDS) вказують на агломерацію первинних As—Fh частинок та відсутність інших фаз, які містять Fe або As. Згідно з даними мессбауерівської спектроскопії, у зразках наявні $^{57}\text{Fe}^{3+}$ з великою розмірною фракцією (~20%) ^{57}Fe оточення, яке сильно викривлено внаслідок присутності As. Первинні частинки діаметром ~ 1 нм містять на поверхні катіони (Fe^{3+} , As^{5+} , Si^{4+} , C^{4+}), скоординовані з OH^- та OH_2 . Зворотна кореляція між As та Si і між As та неорганічним C вказує на те, що природні Fh, які зазвичай містять значну кількість Si (до 90 г/кг), не можуть ефективно утворювати поверхневі комплекси з As (та P), якщо вони не були сумісно осаджені. Перехід від суперпара- до ферромагнітного стану, за даними SQUID, встановлено за температури для арсенвмісного феригідриту — 25 К та для синтезованого 2LFh — 55. Розмір первинних частинок (або ядер) для As—Fh менший, ніж чистого Fh.

Осадження арсенового феригідриту As—Fh відбувається переважно в діапазоні значень

pH 4–7, але присутність у системі інших катіонів, таких, як Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ca(II) та Mg(II), розширює його до pH 4–9 [13, 37, 50].

Важливим чинником, який впливає на адсорбцію арсенвмісних компонентів на Fh, є конкуренція аніонів за місця на його поверхні [15]. Наприклад, фосфати та арсенати завдяки подібності їх геохімічної поведінки належать до відомих пар-конкурентів. Значно менше на мобільність арсенатів впливають сульфати та хлориди. Бікарбонати зазвичай є головним супутнім аніоном в арсенвмісних природних водах. За ступенем впливу на адсорбцію арсену дволінійним феригідритом значення pH та концентрації аніонів у модельних розчинах $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , Na_2SO_4 та NaCl утворюються ряди, наведені в таблиці [46]. При цьому за будь-яких значень pH та концентрації хлору останній знаходиться у розчині в єдиній формі Cl^- . За всіх значень pH на частку SO_4^{2-} припадає 95–81%, а на комплекс NaSO_4 – 5–19.

На координацію заліза в структурі Fh та його геохімічну реакційну активність по відношенню до арсенатів впливають також органічні речовини з низькою молекулярною масою, зокрема полігідроксикарбоксилати, а саме оксалати, цитрати, фумарати, широко розповсюджені у природному середовищі [39].

Адсорбцію арсенатів та арсенітів на поверхні феригідриту детально вивчено з точки зору впливу pH, концентрації фонового електроліту, ступеня окиснення арсену [13, 20]. У лужному середовищі вона регулюється електростатичним відштовхуванням між негативно зарядженими сполуками арсенатів та арсенітів

і негативно зарядженими поверхневими місцями Fh [50]. Менша величина заряду арсенітів сприяє меншому відштовхуванню та, як наслідок, меншій залежності сорбційного процесу від pH середовища. Адсорбційний максимум для арсенатів знаходиться в кислій області pH, далі адсорбція поступово знижується до pH ~ 9. Вплив pH на сорбцію арсенітів у більшості природних систем значно менший: сорбція арсенітів зростає з підвищенням значення pH, має широкий максимум в нейтральній та слабокислій областях і знижується за подальшого підвищення pH [37, 48].

Іншим важливим параметром, який характеризує сорбційний процес, є співвідношення молекул арсену та заліза. Зокрема, адсорбційні максимуми для арсенатів спостерігалися за MC As/Fe: 0,25 за значень pH 4,6 та 0,16 за pH 9,2 [50]; 0,24 за pH 4 [13]; 0,25 за pH 8 [16]. Для арсенітів максимум сорбції на феригідриті отримано за MC As/Fe: 0,31 [13]; 0,6 [50] та 0,046 і 5,0 за низьких та високих значень концентрації арсену відповідно [48].

Численні дослідження показали, що адсорбція арсенатів на поверхні феригідриту відбувається під час утворення внутрішньосферних поверхневих комплексів завдяки обміну лігандами з гідроксогрупами на поверхні мінералу [61, 67]. Адсорбція арсенатів є результатом зв'язування OH^- за значень pH 4,6 та 9,2, адсорбція арсенітів шляхом зв'язування з OH^- проходить за pH 9,2, а їх зв'язування з H^+ – за pH 4,6 [27]. Висока сорбційна щільність осаду за швидкої адсорбції арсенатів на зародкових частинках феригідриту призводить до збільшення структурного впорядкування, змен-

Вплив аніонних комплексів на сорбцію арсену феригідритом залежно від значення pH дисперсійного середовища
The influence of anion complexes on the arsenic sorbtion by ferrihydrite depending on the pH value of dispersion medium

Значення pH	Розчинні аніонні комплекси	Концентрація аніонів	
		0,01 М	0,1 М
4	H_2AsO_4^- (98 % від розчиненого As), H_3AsO_4 (2); H_2PO_4^- (100 % від розчиненого P)	$\text{PO}_4 \gg \text{Cl} \cong \text{SO}_4$	$\text{PO}_4 > \text{CO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$
7	HAsO_4^{2-} (52–63 %) та H_2AsO_4^- (48–37) відповідно; HPO_4^{2-} (48–56 %) та H_2PO_4^- (51–38) відповідно; NaHPO_4^- (1–6 %)	$\text{PO}_4 \gg \text{Cl} \cong \text{SO}_4$	$\text{PO}_4 \gg \text{SO}_4 > \text{Cl}$
8,3	HAsO_4^{2-} (95–97 %) та H_2AsO_4^- (5–3); HPO_4^{2-} (93–88); NaHPO_4^- (2–9); H_2PO_4^- (5–3); HCO_3^- (97–93 %); CO_3^{2-} , H_2CO_3 ; NaHCO_3 , NaCO_3^-	$\text{PO}_4 > \text{CO}_3 > \text{Cl} \cong \text{SO}_4$	$\text{PO}_4 > \text{CO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$
10	HAsO_4^{2-} (97–91 %), AsO_4^{3-} (3–9); HPO_4^{2-} (97–88); NaHPO_4^- (2–10); PO_4^{3-} (1–2 %)	$\text{PO}_4 > \text{SO}_4 \cong \text{Cl}$	$\text{PO}_4 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$

шення розміру частинок та агрегації й запобігання подальшій Fe—O—Fe-полімеризації [16, 67].

Незважаючи на те, що для арсенатів однозначно встановлено утворення внутрішньосферних комплексів, їхня природа (геометрія) досить суперечлива. Факт існування бідентатного бінуклеарного поверхневого комплексу (2C) визнано у науковому світі [37, 61], а щодо існування бідентатного мононуклеарного (2E) та монодентатного (1V) поверхневих комплексів одностайної думки немає [36, 67]. На рис. 1 [57] наведено три типи поверхневих комплексів, що формуються у процесі фіксації арсенатних тетраедрів на поверхні феригідриту: бідентатні комплекси (2C), утворені спільним кутом між тетраедром AsO_4 та спільною гранню пар октаедрів $FeO_6/Fe(O, OH)_6$ [36, 61], бідентатні (2E) з спільною гранню між арсенатним тетраедром і вільною гранню FeO_6 [36] та монодентатні (1V) з загальним кутом між тетраедром AsO_4 та октаедром FeO_6 [16, 27].

Взаємодія феригідриту зі сполуками фосфору.

Фосфатні добрива, які широко використовуються в сільському господарстві [47], є головним джерелом надходження P в річки, озера, водоймища, верхні водоносні горизонти та резервуари, що призводить до їх евтрофікації. Отже, у сільській місцевості часто гостро постає проблема забезпечення якісною питною водою. Природний Fh є перспективним мінералом для стабілізації ґрунтових агрегатів, які утримують адсорбований фосфор [52]. Дослідження процесу зв'язування фосфору з ґрунтових розчинів фазою феригідриту дало змогу встановити вплив властивостей ґрунтів на сорбційну ємність Fh та мобільність P [51]. Ефективність адсорбції P залежить від значення pH ґрунтових розчинів, яке визначає електрокінетичний потенціал частинок феригідриту. В кислому середовищі, нижче точки нульового заряду (ТНЗ) Fh (pH ~ 5,77), частинки мають сумарний позитивний заряд і сорбційну ємність, вищу від ємності негативно заряджених частинок Fh за значення pH, вищого від їх ТНЗ.

Важливим питанням щодо фіксації сполук фосфору є фазові перетворення феригідриту в присутності фосфорвмісних сполук. Дослідження впливу ортофосфатів на окиснення гідроксикарбонатного *Green Rust* (*GR*) $GR(CO_3^{2-})$ та його перетворення на феригідрит та гетит показало: в той час як присутність фосфатів у суспензії $GR(CO_3^{2-})$ призводить до запобіган-

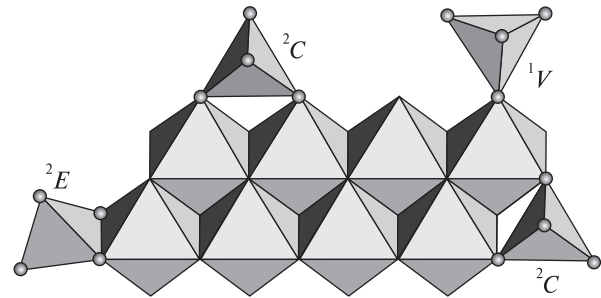


Рис. 1. Можливі поверхневі комплекси арсенатних тетраедрів на поверхні оксидів заліза [57]

Fig. 1. Possible surface complexes of arsenate tetrahedra on iron oxides [57]

ня утворення гетиту та уповільнення процесу окиснення *GR*, утворення Fh не залежить від наявності PO_4^{2-} , що пояснено авторами роботи [5] адсорбцією фосфатних сполук саме Fh, а не його прекурсором — *GR*. При цьому адсорбція фосфатів на поверхні феригідриту запобігає утворенню Fe^{2+}_{aq} та пригнічує їх каталітичний ефект.

Концентрація фосфатів та значення pH дисперсійного середовища впливають на фазові перетворення Fh у фази гетиту, гематиту, акаганейту та лепідокрокіту [17]. Так, за атомного співвідношення (AC) P/Fe >2,5% у системі утворюється слабокристалічний лепідокрокіт, а за AC P/Fe >1% в лужному середовищі — гетит. Питання довгострокової стійкості $FeO(OH)$ з адсорбованим на поверхні і в поровому просторі P розкрито в роботі [35]. Зменшення питомої площі поверхні та порового простору Fh менш притаманне зразкам, які містять P. Вірогідно, фосфати стабілізують поверхню частинок за рахунок зростання сили зв'язку між Fe і P, але осад залишається аморфним протягом двох років. Розчинення $FeO(OH)$ за умов контакту з H_2S (pH 5,5) гальмується за наявності незначної концентрації PO_4^{3-} .

Взаємодія феригідриту з радіоактивними елементами та сполуками вуглецю. Серед радіоактивних елементів у навколишньому середовищі одне з головних місць посідають уран (VI) і торій (IV). Їх взаємодія з залізооксидними та залізогідроксидними мінералами, в тому числі феригідритом, у природних умовах проходить за участю аквагідроксоформ карбону, тому подібні процеси доцільно розглядати в комплексі.

Взаємодія CO_2 з феригідритом призводить до адсорбції сполук карбону на його поверхні. За вологих умов CO_2 реагує з вільними OH^- на поверхні Fh, що призводить до утворення

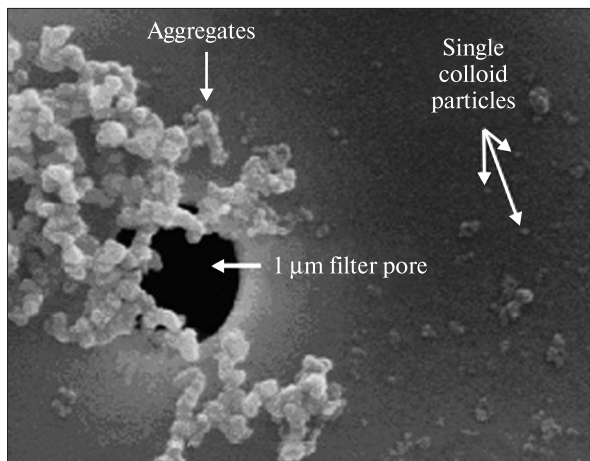


Рис. 2. SEM зображення (зб. 30000) колоїдних частинок та агрегатів близько 1 мкм пори у мембрані фільтра [63]

Fig. 2. SEM image (30000) of colloidal particles and aggregates next to a 1 μm pore in the filter membrane [63]

метастабільних бікарбонатноподібних комплексів, які руйнуються внаслідок видалення газової складової. Реакція CO_2 з гідратованим Fh призводить до утворення карбонатів (а не бікарбонатів) внаслідок виникнення водневого зв'язку між водою та поверхневими ОН місцями [22].

Уран (VI) належить до токсичних біологічно активних речовин та за окисних умов у водному середовищі знаходиться у формі уранілу (UO_2^{2+}) [64]. Дикатіон уранілу утворює розчинні комплекси з різними аніонними формами, зокрема фторидами (F^-), хлоридами (Cl^-), карбонатами (CO_3^{2-}), нітратами (NO_3^-), сульфатами (SO_4^{2-}), фосфатами ($\text{H}_x\text{PO}_4^{(3-x)-}$), силікатами ($\text{Si}(\text{OH})_4$) та ацетатами (CH_3COO^-), що сприяє зростанню мобільності урану [32]. В розчинах UO_2^{2+} може гідролізувати і, контактуючи з діоксидом вуглецю, утворювати різні карбонатні комплекси [21].

У природних системах сильна хімічна спорідненість U(VI) до Fh в діапазоні рН 5–8 виникає, наприклад, у ході змішування кислих порових розчинів рудного родовища та шахтових вод з нейтральними водами поверхневого стоку [68], унаслідок надходження у водоносні горизонти поверхневих вод, які контактують з відводами кислотних шахтових вод [29], у відвалах гірничодобувної промисловості та в сховищах радіоактивних відходів [12]. Прикладом комплексного дослідження процесу взаємодії природного феригідриту з на-

сиченими ураном (VI) шахтовими водами є дослідження [63]. Головним мінералом затоплених уранових шахт *Königstein* є колоїдний Fh (рис. 2) [63], який внаслідок низького електрокінетичного потенціалу (5–10 мВ за значень рН 6,1–6,5) швидко утворює агрегати (70–100 нм), а далі формує осадовий шар або кору на поверхні шахтових порід. Спектроскопічні дослідження довели, що зв'язування U(VI) проходить за сорбційним механізмом, а не внаслідок осадження уранвмісної фази на поверхні Fh або залучення урану до його кристалічної структури. Сульфати та силікати, присутні у шахтових водах, практично не впливають на поверхневе комплексоутворення U(VI). Десорбція уранілу проходить головним чином з утворенням ураніл-карбонатних комплексів UO_2CO_3^0 , $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. У системах з високими рівноважними концентраціями U(VI) ураніл може полімеризуватися, що спостерігається як у розчині, так і на поверхні феригідриту [24]. Старіння осаду протягом 3 діб за температури 25 °С може призвести до зменшення площі поверхні на 20 % та більше.

До найважливіших фізико-хімічних чинників, які впливають на адсорбцію урану поверхнею феригідриту, належать: значення рН та іонна сила розчину, умови надходження в систему уранілу, концентрація карбонату, парціальний тиск CO_2 . Наприклад, сорбція U(VI) на поверхні феригідриту швидко зростає за значень рН 4–6 та сильно знижується у присутності карбонатів після досягання значення рН 8 [25, 65]. У ході дослідження хімії поверхні феригідриту встановлено, що карбонати утворюють кутові бідентатні комплекси (^2C) [23], а іони уранілу — переважно бідентатні комплекси на гранях Fe-октаєдрів (^2E) [63, 65]. Спираючись на кристалографічні уявлення про структуру феригідриту, було передбачено [26], що бідентатний поверхневий комплекс $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ є головним за безкарбонатних умов. Зменшення сорбції урану Fh в сильно лужному середовищі пояснено утворенням комплексу $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ [25].

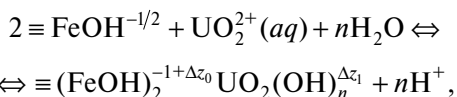
Теоретичні розрахунки процесів сорбційної взаємодії U(VI) з феригідритом наведено в низці робіт, в яких враховано, наприклад, іонну силу розчину, з яким контактує феригідрит, та співвідношення U(VI)_T і Fe(III)_T для двох бідентатних комплексів $(>\text{FeO}_2)\text{UO}_2$ та $(>\text{FeO}_2) \times \text{UO}_2\text{CO}_3^{2-}$ — модель ґрунтувалася на даних

EXAFS дослідження [65]. До інших моделей, що ілюструють сорбційну взаємодію урану з поверхнею феригідриту, належать моделі розподілу поверхневого заряду (*CD*) [24] і мультицентрового комплексоутворення (*MUSIC*) на основі конкуренційної поведінки уранілу та карбонату на поверхні феригідриту [55].

Узагальнюючи результати теоретичних досліджень, доходимо висновку, що за відносно високих значень рН та концентрації CO_3^{2-} на поверхні Fh домінує внутрішньосферний монодентатний ураніл-трис-карбонатний комплекс. У процесі гідролізу утворюються адсорбовані форми UO_2OH , які можуть взаємодіяти з CO_3^{2-} з формуванням бідентатного внутрішньосферного комплексу потрійного типу *A* $\text{UO}_2\text{CO}_3\text{OH}$, який змінює заряд поверхні частинок Fh. За таких умов не виключено утворення і потрійного типу *B* ураніл-монокарбонатного комплексу $(\text{FeO})^2-\text{COUO}_2 \times (\text{OH})_3$. Обидва типи комплексів можуть існувати за $\text{pH} \geq 7-8$, але за низького вмісту аніонів карбонату. За високих значень рН та концентрації карбонату утворюється значна кількість потрійних ураніл-карбонатних поверхневих комплексів, зокрема $(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3^{4-}$.

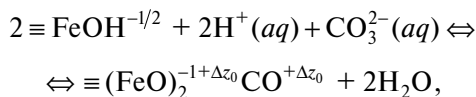
Нижче наведені головні рівняння, які описують взаємодію поверхневих комплексів феригідриту з катіонами уранілу [65].

Реакція утворення спільної грані за умов простої координації поверхневої групи $\equiv \text{FeOH}^{-1/2}$ з адсорбованим UO_2^{2+} :



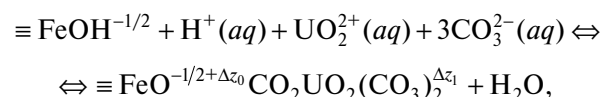
$n = 1, 2, 3 \dots$

У присутності карбонатів та зв'язування іонів CO_3^{2-} у формі $\equiv (\text{FeOH})_2\text{UO}_2(\text{OH})_n$ рівняння (1) набуває вигляду:



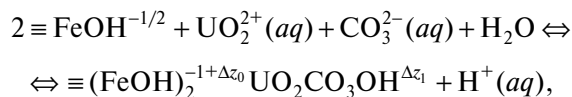
де $\Delta z_0 + \Delta z_1 = +2 - 2 = 0$ (сума зарядів адсорбованих та десорбованих компонентів).

Утворення потрійних (типу *B*) монодентатних внутрішньосферних комплексів:



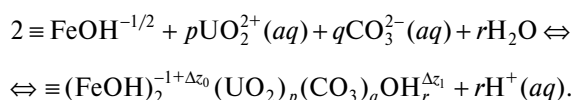
де $\Delta z_0 + \Delta z_1 = \text{сумарний заряд} = -3$ валентні одиниці.

Утворення потрійного типу *A* ураніл-монокарбонатних комплексів:



де $\Delta z_0 + \Delta z_1 = \text{сумарний заряд} = -1$ валентні одиниці.

Полімеризація комплексів:



Експериментальна перевірка моделі показала, що завдяки додаванню карбонатів адсорбція U(VI) досягає 100 % в діапазоні значень рН 6,0–10,0. У присутності 2 мМ CO_3^{2-} за значень рН > 7,0 адсорбція суттєво знижується, особливо за низького вмісту феригідриту. Додавання в систему PO_4^{3-} за низьких значень рН призводить до утворення на поверхні феригідриту потрійного комплексу $(\text{FeOH})_2\text{UO}_2\text{PO}_4^{2-}$.

Дослідження сорбції Th(IV) на поверхні дволінійного феригідриту з розчину NaClO_4 як функції від рН та іонної сили показало сто відсоткове вилучення Th за значення рН > 3,5 та незалежність сорбції від концентрації електроліту [54]. Використання моделей постійної (сталої) ємності, неелектростатичної адсорбції та дифузного подвійного шару дало змогу встановити факт утворення на поверхні феригідриту єдиного бідентатного мононуклеарного комплексу зі спільним кутом ($\equiv \text{FeO})_2\text{Th}^{2+}$, який співпадає з поверхневим комплексом, визначеним в результаті спектроскопічних досліджень. Менш вірогідним визнано утворення монодентатного комплексу FeOThOH^{2+} .

Взаємодія феригідриту зі сполуками бору. У живих організмах бор відіграє роль донора електронів, який впливає на структуру клітинних мембран і їх функціонування [44], тому його міграція у навколишньому середовищі та взаємодія із залізогідроксидними мінералами викликає підвищений інтерес.

Дослідження [44] показали, що закріплення бору на поверхні частинок Fh відбувається за рахунок зв'язування бору гідроксильними групами. Утримування бору на поверхні Fh діє як покриття, яке спричиняє підвищення на сотню градусів температури його фазового перетворення на гематит [60]. Частинки Fh з адсорбованим бором менші, порівняно з частин-

ками чистого Fh розміром 2—4 нм. Можливі координатні бору на поверхні Fh такі: тригональна (планарна) (A) та тетраедрична (B). У випадку (A) фіксація бору проходить шляхом залучення кисню борату до залізо-кисневих октаедрів, але таке впорядкування маловірогідне, тому що воно призводить до утворення містків між частинками та збільшує їхній розмір. Більш вірогідною видається модель (B), згідно з якою центральний атом бору зі структури борату закріплюється вільною неподіленою електронною парою зовнішнього кисню з октаедра феригідриту, розміщуючи бор в тетраедричній молекулярній геометрії [60].

Взаємодія феригідриту з важкими металами. Серед 3d-металів, які здатні накопичуватися в ґрунтах та транспортуватися в наземних та підземних водних системах, найнебезпечнішими для навколишнього середовища та здоров'я людини є манган, молібден, ванадій, купрум, плумбум, нікель, цинк.

Манган. У природних водах може мати ступінь окиснення II, III та IV. Внаслідок близьких значень редокс-потенціалів Mn та Fe можуть сумісно осаджуватися та накопичуватися в ґрунтах та осадах. При цьому на поверхні частинок залізогідроксидних мінералів Mn(II) окиснюється до Mn(III), а включення Mn(III) в структуру, наприклад, гетиту проходить швидше, ніж диспропорціонування Mn(III) на Mn(II) та Mn(IV). При цьому Mn(III), який вбудувався в структуру залізооксидних мінералів, стабільніший за Mn(III) в розчині та частіше зустрічається у природних умовах.

Відомо, що фазове перетворення Fh на гетит у лужному середовищі за механізмом розчинення є переосадженням та визначено наявністю іонів і молекул іншої природи, які в більшості випадків стабілізують Fh (перешкоджають розчиненню) [10]. Навпаки, в присутності Mn розчинність Fh зростає, що сприяє утворенню зародків гетиту та їх росту [9]. У таких системах морфологія кристалів феригідриту змінена. Дослідження структурних змін дисперсної фази Mn(II)-вмісного феригідриту та кінетики її кислотного розчинення показали їх залежність від часу старіння осаду [4]. Залучення мангану в структуру гетиту проходить інтенсивніше у випадку його додавання в зразки Fh з подальшим фазовим перетворенням феригідриту на гетит. Водночас додавання Mn в суспензію гетиту призводить до його адсорбції на поверхні α -FeOOH та

подальшому проникненню в його кристалічні ґратки.

Лабораторні дослідження взаємодії мангану з феригідритом [3] у процесі осадження суміші $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ та $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ з розчином NaOH за молярного співвідношення Mn/(Mn + Fe) 0,10 показали, що протягом доби Mn-Fh зразки менше окристалізувались, ніж зразки чистого Fh. Фаза добре окристалізованого гетиту з'являється лише за 20—24 год. Тобто Mn(II) уповільнює процес фазового перетворення Fh на гетит шляхом стабілізації феригідриту (перешкоджає розчиненню), але цього ефекту недостатньо для фазового перетворення феригідриту на гематит [9]. Швидкість перетворення Fh у присутності Mn(II) незначно нижча, ніж чистого Fh. Дослідження параметрів елементарної комірки показали, що в присутності Mn довжина *a* та *c* зменшується порівняно з чистим Fh, а довжина *b*, навпаки, збільшується. Показово, що аналогічне викривлення елементарної комірки було простежено і за Mn заміщення у структурі гетиту [4]. У процесі старіння суспензії чистого Fh параметри елементарної комірки мають близькі значення, за виключенням параметра *a*, який зменшується. Для манганзаміщеного Fh викривлення параметрів комірки починається після 8 год старіння суспензії, що вказує на їх залежність не тільки від Mn/Fe заміщення, а й від тривалості старіння.

Молібден, ванадій, вольфрам. Молібден і ванадій належать до важливих для всіх живих організмів біологічних речовин: брак або надлишок цих елементів може призвести до порушення ферментативних (біокаталітичних) процесів [30, 43]. Вольфрам широко використовується в промисловості; у природних умовах він асоційований з шеелітом CaWO_4 та вольфрамітом $(\text{Fe, Mn})\text{WO}_4$. До природного середовища він надходить, наприклад, внаслідок використання зимових шин на автомобілях.

За відносно високих значень Eh молібден та вольфрам існують у гексавалентному стані WO_4^{2-} і MoO_4^{2-} та їх похідних сполуках. За значень pH > 4,4 дисоційовані форми WO_4^{2-} та MoO_4^{2-} переважають над недисоційованими, а за значення pH < 4,4 іони Mo та W утворюють кислоти $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ та $\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, в яких молібден і вольфрам координують шість атомів кисню замість чотирьох. За високих значень концентрації (> 1—10 мМ) та низьких значень pH молібден і вольфрам полімеризу-

ються з утворенням різних полімолібдатних/полівольфраматних форм [11]. Геохімічні цикли MoO_4^{2-} та WO_4^{2-} в навколишньому середовищі контролюються адсорбцією, іонним обміном або комплексоутворенням з різними біо- та геосорбентами, зокрема з феригідритом [20]. Оксиди заліза також визначені ефективними сорбентами для обох аніонів [6]. Механізм зв'язування проходить за рахунок комплексоутворення на поверхні залізооксидних мінералів шляхом утворення моно- та бідентатних комплексів. Адсорбція молібдатів сильно залежить від значення рН: в ґрунтах MoO_4^{2-} та WO_4^{2-} сорбуються переважно за низьких значень рН; за значень рН > 9 адсорбція мінімальна. В цілому, залежності адсорбції MoO_4^{2-} 2LFh тотожні залежностям, отриманим для адсорбції MoO_4^{2-} гетитом [6].

На поверхні Fh атоми молібдену оточені трьома-чотирима атомами кисню на відстані 1,73–1,75 Å без додаткової координаційної оболонки та знаходяться переважно у формі тетраедричного MoO_4^{2-} . Згідно з даними РФА, хемосорбція молібдену на поверхню Fh ефективно гальмує ріст його частинок та зберігає дисперсність продукту його фазового перетворення — гематиту за високих значень температури [69].

Дослідження адсорбції Mo та V на поверхню Fh показало залежність її інтенсивності від значення рН дисперсійного середовища та більшу спорідненість ванадію до поверхні 2LFh порівняно з Mo [7]. Для експерименту було вибрано 2LFh з площею поверхні згідно БЕТ = 193 м²/г, ТНЗ = 7,96 та розміром індивідуальних частинок ~ 3–5 нм. Сорбція аніонів Mo та V на поверхню Fh тривала 20 хв, але ванадій мав вищу адсорбційну здатність у більшому інтервалі значень рН, ніж молібден. За низьких значень рН адсорбція проходить з утворенням двох монодентатних комплексів, еквівалентних молібденовій та вольфрамовій кислотам. Сорбційні процеси нижче ТНЗ Fh проходять за вірогідним механізмом хемоадсорбції. Вище ТНЗ феригідриту виникає більша конкуренція за доступні поверхневі місця між OH^- та аніонами Mo і V розчину. За наявності в системі ванадію та фосфору атоми P (55 %) і V (45 %) займають практично однакову кількість місць на поверхні Fh. У присутності фосфору і молібдену в системі сорбується переважно фосфор (97 %).

Нікель, плюмбум, купрум. Дослідження фазового перетворення Fh за умов його сумісного осадження з Mn, Co, Ni, Cu дотепер належить до дискусійних питань: водночас як в роботі [19] показано зниження швидкості кристалізації феригідриту, яке корелює зі зростанням стабільності метал-феригідритних поверхневих комплексів, у дослідженні [14], навпаки, показано незалежність кінетики фазового перетворення Fh під час сорбції нікелю та плюмбуму від стабільності поверхневих комплексів. Ступінь кристалічності Fh за наявності нікелю знижується зі зростанням співвідношення Ni/Pb за значення рН 11, але зростає в присутності плюмбуму або малих значень концентрації нікелю за значення рН 6. Виходячи з розмірів іонів, Ni (69 пм) може утворювати з Fh тверді розчини, а Pb (119 пм) не входить у його структуру та залишається внутрішньосферним комплексом на поверхні гетиту. У ході старіння осаду частина Ni залишається в його структурі, а Pb утворює поверхневі комплекси та асоціює зі слабоокристалізованими частинками оксидгидроксида заліза.

Фізико-хімічними чинниками, які безпосередньо впливають на сорбцію Pb поверхнею Fh, є значення рН дисперсійного середовища, час контакту феригідриту з плюмбумвмісними розчинами, структура Fh та наявність у системі конкурентних іонів (Cu) та/або фульвінової кислоти. Сорбційний процес відбувається за рахунок повільної внутрішньочастинкової дифузії кількох комплексів [56]. Для обох металів (Cu, Pb), згідно з даними XAFS, тип поверхневих комплексів — внутрішньосферний бідентатний зі спільною гранню (²E). На вихідному етапі, за умов швидкої адсорбції, конкуренція плюмбуму та міді за поверхневі місця на Fh незначна. Абсолютна кількість сорбованої міді більша за кількість плюмбуму внаслідок різниці діаметрів іонів ($\text{Cu}^{2+} = 87$, а $\text{Pb}^{2+} = 143$ пм), що дає змогу міді проникати у вузькі пори феригідриту. Фульвінова кислота за вихідної концентрації 100 мг/дм³, що відповідає вмісту розчинної органічної речовини у ґрунтових розчинах, сорбується на 70–90 % протягом 20 хв залежно від методу отримання Fh, а після введення металів рівень сорбції зростає до 94 та 85 % відповідно. Водночас сорбція Cu та Pb зменшується внаслідок утворення розчинних метал-фульвінових комплексів. Фульвінова кислота створює дифузійний бар'єр між розчином та поверхневими

місцями Fh. Тривала адсорбція сильно знижує значення концентрації металів у розчині. Для кінетики процесу головними чинниками контролю є морфологія частинок Fh та температура (6–24 °C).

Дослідження сорбції Pb(II) на Fh як функції від pH (4,0–8,0), іонної сили (10^{-3} – 10^{-1} М NaNO₃) та концентрації адсорбату (10^{-8} – 10^{-3} М Pb(NO₃)₂) за методами XANES та XAS показало, що іони Pb(II) утворюють на поверхні Fh внутрішньосферні комплекси Pb₄(OH)₄^{4-(aq)} без блокування їх першої гідратної оболонки шляхом тетраедричної координації Pb(II) з поверхневими лігандами OH або O [62]. За значень pH ≥ 5,0 на поверхні утворюються переважно бідентатні комплекси зі спільною гранню (²E); відстань між атомами Fe та Pb складає ~3,34 Å. За даних XAS, під час сорбції Pb(II) на Fh (pH 4,5) визначено дві відстані Pb–Fe зв'язку: 3,34 та 3,89 Å, що припускає формування змішаних моно- та бідентатних сорбційних комплексів: ²C, ²E, ¹V. Загалом, за сталого значення pH (5,5–6,5) конфігурація сорбційних комплексів не залежить від концентрації адсорбату; за значення pH 5,0 сорбційний механізм не залежить і від методу отримання Fh, присутності інших катіонів та часу контакту.

Станум. Дослідження впливу стануму на перетворення феригідриту, проведене за допомогою методів РФА та месбауерівської спектроскопії на модельних зразках Fh, які містили від 10 до 90 % Sn, показало, що зі зростанням вмісту Sn, рефлекс відбиття площини (110) Fh зсувається в бік більших значень *d*, в той час як для площини (300) значення *d* зростає до максимуму, а потім різко зменшується [34]. Значення ізомерного зсуву δ та квадрупольного розщеплення Δ для ⁵⁷Fe у месбауерівських спектрах зростає, а ширина спектральної лінії Γ залишається сталою. У месбауерівських спектрах ¹¹⁹Sn значення δ зменшується зі зростанням вмісту Sn, а значення Δ та Γ , навпаки, збільшуються. За значення вмісту Sn > 50 % поверхня феригідриту перенасичується і на ній починають розвиватися вторинні станумвмісні структури (Sn-октаедри).

Цинк. У водних розчинах за помірних або низьких значень концентрації та pH Zn²⁺ знаходиться у формі гекса- або гептакоординованих сполук; за умов гідролізу Zn²⁺ (pH ~ 9,0) можлива фізична адсорбція Zn(OH)₂(OH)₂ на поверхні деяких мінералів з утворенням в

умовах насичення мономолекулярного поверхневого шару. Утворення полімеризованого гідроксиду цинку проходить за значення pH ≥ 6,5 та ступеня покриття поверхні ~ 50 % відносно моношару $-(Zn/(Fe + Zn) < 0,12)$. Цинк (Zn²⁺) може взаємодіяти з поверхнею Fh та FeOОН, наприклад, заміщуючи Fe³⁺ в октаедричній координації з нейтралізацією заряду за рахунок додаткового протонування поверхні. Такий процес може проходити за низьких значень pH та з його підвищенням завдяки зміні поверхневої геометрії залізооксидних мінералів. Утворення твердих розчинів за сумісного осадження, в яких Zn²⁺ заміщує Fe³⁺ в структурі Fh, потребує більш складної перебудови структури: заміна O²⁻ гідроксидом або утворення систематичних кисневих вакансій. Катіони цинку сорбуються у формі ізованих частково гідролізованих аквакомплексів, які можуть утворювати на поверхні мінералів внутрішньо- та зовнішньосферні тетра-, октаедричні та змішані координаційні комплекси з Fe³⁺.

Дослідження процесів комплексоутворення та осадження цинку на поверхні 2LFh методами XAS, XANES та EXAFS залежно від C_{Zn(II)} і типу вихідного матеріалу показало [66], що типовий поверхневий цинквмісний комплекс характеризується відстанню Zn–O ~ 1,97 Å та координаційним числом ~ 4,0, пов'язаним з тетраедричною кисневою координацією. У дисперсійному середовищі відстань Zn–O становить ~2,11 Å, координаційне число — 6 або 7. Згідно з даними XANES, у другому шарі катіонів осаджених зразків знаходиться ~4 Zn–Fe найближчих сусідів на відстані 3,44 Å, а в адсорбованих зразках близько двох Zn–Fe сусідів на такій же відстані. Схема процесу комплексоутворення Zn на поверхні Fh представлена на рис. 3 [66]. Цинквмісні внутрішньосферні бідентатні сорбційні комплекси за низької адсорбційної щільності зв'язують O-вершини з прилеглими спільними гранями Fe(O,OH)₆-октаедрів. Геометрія осаджених комплексів подібна, але присутні й полідентатні комплекси, які пов'язують O-вершини з більш ніж двома прилеглими спільними гранями поліедрів. Отриманий результат заперечує як входження Zn в структуру Fh з утворенням твердого розчину, так і утворення інших Zn–Fe осадів та пояснюється утворенням полімеризованого гідроксиду цинку з переважно тетраедричною координацією. За біль-

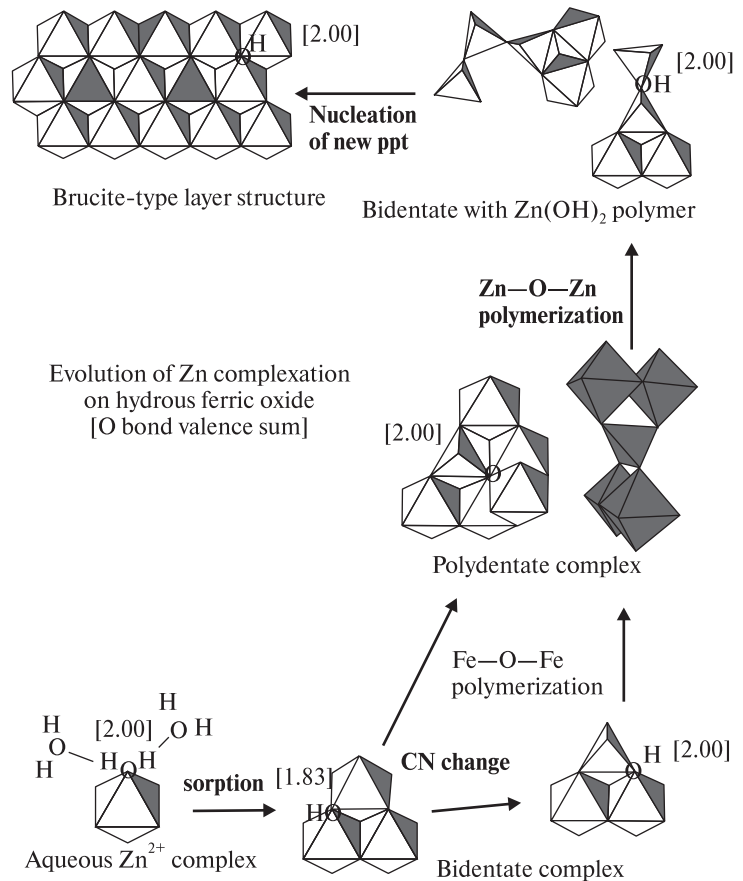


Рис. 3. Молекулярні моделі та аналіз валентних зв'язків для сорбції та сумісного осадження Zn [66]

Fig. 3. Molecular models and valence-bond analysis for Zn sorption and precipitation [66]

шого завантаження поверхні тип комплексів принципово змінюється і утворюється структура з октаедричною координацією цинку та топологією бруситового шару.

Моделювання процесу сумісного осадження катіонів Zn з Fh, проведене за даними TEM [38], показало, що індивідуальні частинки осаду мають розмір 2–6 нм, а їх агрегати досягають 50–400 нм; ~5 % атомів Zn гомогенно розподілені в структурі Fh. Представлено дві моделі зв'язування цинку: шляхом утворення твердих розчинів і поверхневої адсорбції, але зв'язування за кожним з механізмів проходить на різних сорбційних гранях Fh. Середнє координаційне число становить 4,4; згідно алгебраїчного розрахунку утворюється 20 % октаедрично- та 80 % тетраедричноскоординованого Zn, при цьому з кожних 20 % загального сорбованого Zn в структуру Fh входить лише 1 %. Під час утворення твердих розчинів з малим розміром частинок (~5 нм) збільшується загальна площа поверхні, що сприяє зростанню кількості сорбованого Zn. Таким чином, об'єднання процесів сумісного осадження та поверхневої адсорбції покращує ступінь зв'язування цинку фазою феригідриту.

Взаємодія феригідриту з органічними речовинами.

Молекули більшості природних органічних речовин (ОР) мають розміри, які не дають змоги проникати їм крізь мікропори (<2 нм) [28], дифузія в міжчастинковий простір обмежується розміром мезопор (2–10 нм). Полімери та поліелектроліти, адсорбуючись на поверхню дисперсних мінералів, змінюють її конфігурацію внаслідок поступового прямого закріплення лігандів, що призводить до зниження десорбційних властивостей. Подібний механізм характерний для сорбційної взаємодії природних ОР з залізооксидними мінералами, в тому числі й з феригідритом. Під час контакту частинок з розчинами, які не містять ОР або де її кількість обмежена, та за незначних значень концентрації неорганічних аніонів (фосфатів) хід реакції контролює дифузія або просторова реорганізація. Сорбція на мікро- або мезопористих мінералах може стабілізувати ОР, перешкодити її розкладу в ґрунтах. Формування сильних зв'язків, які знижують десорбцію, є одним з пояснень цього ефекту. З часом ОР може змінювати поверхневу конфігурацію або надходити в міжчастинковий простір. У ході дослідження

сорбційно-десорбційної взаємодії феригідриту з ОР [28] було встановлено, що з часом ОР втрачає десорбційну здатність внаслідок утворення додаткових хімічних зв'язків на поверхні через обмін лігандами, а не за рахунок дифузії у вузькі пори. Цей процес супроводжується зниженням хімічної (під час обробки NaOCl) та біологічної деструкції Fh.

Дослідження фізичних та структурних властивостей Fh, утвореного в присутності екзополісахаридів рослинного та мікробіального походження (полігалактоуронової кислоти (PGA), альгінату, ксантану) [40] показало, що внаслідок надходження полісахаридів у міжчастинкові пори Fh під час його формування полімери неминуче змінюють просторове впорядкування частинок порівняно з чистим Fh. У результаті полісахариди ефективно зменшують дифузію N₂ та CO₂ в ліофілізованих осадах Fh і, відповідно, специфічну площу поверхні та <10 нм поровість.

У нейтральному середовищі поліуронати подібно до PGA та алгінатів стабілізують Fh стерично та електростатично, що, вірогідно, збільшує його геохімічну реакційну здатність порівняно з чистим Fh, який залишається в коагульованому стані. Зменшення пористості композитів феригідриту з екзополісахаридами до 85 %, питомої площі їх поверхні до 87 % та ζ-потенціалу частинок передбачає відмінність і в геохімічній реакційній здатності чистого Fh та органічних композитів на його основі.

Висновки. 1. У попередніх частинах огляду було висвітлено результати сучасних досліджень кристалічної структури феригідриту, методи його отримання в лабораторних умовах, фазові перетворення. Показано розвиток феригідриту в природних умовах (пойменних відкладах та річках, ґрунтах, гідротермальних джерелах); транспортування в льодовиках, айсбергах, еоловому пилу; накопичення в океанах, а також його розвиток на поверхні заліза та сталей; підкреслено роль мікроорганізмів в описаних процесах.

2. Феригідрит відіграє надзвичайно важливу роль у геохімічних циклах низки хімічних елементів і здатен переводити їхні сполуки у менш мобільний та токсичний стан. Взаємодія феригідриту з компонентами навколишнього середовища в більшості випадків призводить до уповільнення процесу його фазових перетворень.

3. Головними процесами взаємодії Fh з катіонами, аніонами, органічними та неорганічними молекулами є їх сумісне осадження, адсорбція, поверхневе комплексоутворення, іонний обмін і входження в структуру феригідриту або продуктів його фазових перетворень. Встановлення механізмів та термодинамічних параметрів реакцій взаємодії оксидів та оксигідроксидів заліза, зокрема феригідриту, з токсичними сполуками, які потрапляють у ґрунти або водні екосистеми, є надзвичайно важливим для встановлення їх геохімічного циклу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лавриненко О.М. Феригідрит : лабораторний синтез, структура та фазові перетворення // Мінерал. журн. — 2011. — 33, № 4. — С. 12–26.
2. Лавриненко О.М. Феригідрит у природі // Там само. — 2012. — 34, № 2. — С. 3–16.
3. Alvarez M., Rueda E.H., Paiva-Santos C.O., Sileo E.E. The Influence of Mn(II) and Aging Time in the Ferrihydrite to Goethite Transformation // Open Miner. J. — 2008. — 2. — P. 17–21.
4. Alvarez M., Sileo E.E., Rueda E.H. Effect of Mn(II) incorporation on the transformation of ferrihydrite to goethite // Chem. Geol. — 2005. — 216. — P. 89–97.
5. Benali O., Abdelmoula M., Refait Ph., Gnin J.-M.R. Effect of orthophosphate on the oxidation products of Fe(II)-Fe(III) hydroxycarbonate : The transformation of green rust to ferrihydrite // Geochim. et cosmochim. acta. — 2001. — 65 (11). — P. 1715–1726.
6. Bibak A., Borggaard O.K. Molybdenum adsorption by aluminium and iron oxides and humic acid // Soil Sci. — 1994. — 158. — P. 323–327.
7. Brinza L., Benning L.G., Statham P.J. Adsorption studies of Mo and V onto ferrihydrite // Miner. Mag. — 2008. — 72 (1). — P. 385–388.
8. Chao T.T., Theobald J.P.K. The significance of secondary iron and manganese oxides in geochemical exploration // Econ. Geol. — 1976. — 71. — P. 1560–1569.
9. Cornell R.M., Giovanoli R. Effect of manganese on the transformation of ferrihydrite into goethite and jacobite in alkaline media // Clays and Clay Miner. — 1987. — 35. — P. 11–20.
10. Cornell R.M., Schwertmann U. The iron oxides : structure, properties, reactions, occurrence and uses. — 2nd ed. — Weinheim, German : Wiley-VCH, 2003. — 703 p.
11. Cruywagen J.J. Protonation, oligomerization, and condensation reactions of vanadate(V), molybdate(VI), and tungstate(VI) // Adv. Inorg. Chem. — 2000. — 49. — P. 127–182.
12. Davis J.A., Meece D.E., Kohler M., Curtis G.P. Approaches to surface complexation modeling of uranium (VI) adsorption on aquifer sediments // Geochim. et cosmochim. acta. — 2004. — 68 (18). — P. 3621–3641.

13. *Dixit S., Hering J.G.* Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals : Implications for arsenic mobility // *Environ. Sci. and Technol.* — 2003. — **37** (18). — P. 4182—4189.
14. *Ford R.G., Kemner K.M., Bertsch P.M.* Influence of sorbate-sorbent interactions on the crystallization kinetics of nickel- and lead-ferrhydrite coprecipitates // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 1999. — **63** (1). — P. 39—48.
15. *Frau F., Addari D., Atzei D. et al.* Influence of Major Anion on As(V) Adsorption by Synthetic 2-line Ferrhydrite. Kinetic Investigation and XPS Study of the Competitive Effect of Bicarbonate // *Water, Air, and Soil Pollut.* — 2010. — **205**. — P. 25—41.
16. *Fuller C.C., Davis J.A., Waychunas G.* Surface-Chemistry of Ferrhydrite. 2. Kinetics of Arsenate Adsorption and Coprecipitation // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 1993. — **57** (10). — P. 2271—2282.
17. *Galvez N., Barron V., Torrent J.* Effect of phosphate on the crystallization of hematite, goethite, and lepidocrocite from ferrhydrite // *Clays and Clay Miner.* — 1999. — **47** (3). — P. 304—311.
18. *Gilbert B., Ono R.K., Ching K.A., Kim Ch.S.* The effects of nanoparticle aggregation processes on aggregate structure and metal uptake // *J. Colloid and Interface Sci.* — 2009. — **339**. — P. 285—295.
19. *Giovanoli R., Cornell R.M.* Crystallization of metal substituted ferrhydrites // *Z. Pflanzenern. und Bodenkd.* — 1992. — **155**. — P. 455—460.
20. *Goldberg S.* Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* — 2002. — **66**. — P. 413—421.
21. *Guillaumont R., Fanghanel T., Neck V. et al.* Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium / Eds F.J. Mompean, M. Illemassene, C. Domenech-Orti, K. Ben Said. — Amsterdam : Elsevier B.V., 2003. — 970 p.
22. *Hausner D.B., Bhandari N., Pierre-Louis A.-M. et al.* Ferrhydrite reactivity toward carbon dioxide // *J. Colloid and Interface Sci.* — 2009. — **337** (2). — P. 492—500.
23. *Hiemstra T., Rahnemaie R., Van Riemsdijk W.H.* Surface complexation of carbonate on goethite : IR spectroscopy, structure and charge distribution // *Ibid.* — 2004. — **278**. — P. 282—290.
24. *Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., Rossberg A., Ulrich K.-U.* A surface structural model for ferrhydrite II : Adsorption of uranyl and carbonate // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2009. — **73**. — P. 4437—4451.
25. *Ho C.H., Miller N.H.* Adsorption of uranyl species from bicarbonate solution onto hematite particles // *J. Colloid and Interface Sci.* — 1986. — **110**. — P. 165—171.
26. *Hsi C.-K.D., Langmuir D.* Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides : Application of the surface complexation site-binding model // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 1985. — **49**. — P. 1931—1941.
27. *Jain A., Raven K.P., Loeppert R.H.* Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrhydrite : Surface Charge Reduction and Net OH-Release Stoichiometry // *Environ. Sci. and Technol.* — 1999. — **33** (8). — P. 1179—1184.
28. *Kaiser K., Mikutta R., Guggenberger G.* Increased Stability of Organic Matter Sorbed to Ferrhydrite and Goethite on Aging // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* — 2007. — **71** (3). — P. 711—719.
29. *Kimball B.A., Callender E., Axtmann E.V.* Effects of colloids on metal transport in a river receiving acid mine drainage, upper Arkansas River, Colorado, USA // *Appl. Geochem.* — 1995. — **10**. — P. 285—306.
30. *Kisker C., Schindelin H., Rees D.C.* Molybdenum-cofactor-containing enzymes : Structure and mechanism // *Annu. Rev. Biochem.* — 1997. — **66**. — P. 233—267.
31. *Lavrynenko O.M.* Nanosized iron oxide and hydroxide minerals as products of the phase formation in iron — carbon — water — oxygen systems // *Nanostudies.* — 2011. — No 4. — P. 5—40.
32. *Logue B.A., Smith R.W., Westall J.C.* U(VI) adsorption on natural iron-coated sands : comparison of approaches for modeling adsorption on heterogeneous environmental materials // *Appl. Geochem.* — 2004. — **19** (12). — P. 1937—1951.
33. *Lovley D.R.* Environmental Microbe-Metal Interactions. — Washington, DC : Amer. Soc. for Microbiol. ASM, 2000. — 405 p.
34. *Mabe D.R., Khasanov A.M., Stevens J.G.* A novel investigation of tin-doped ferrhydrite nanoparticles // *Hyperfine Interact.* — 2005. — **165**. — P. 209—213.
35. *Makris K.C., Harris W.G., O'Connor G.A., El-Shall H.* Long-term phosphorus effects on evolving physicochemical properties of iron and aluminum hydroxides // *J. Colloid and Interface Sci.* — 2005. — **287**. — P. 552—560.
36. *Manceau A.* The mechanism of anion adsorption on iron oxides — evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free Fe(O, OH)₆ edges // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 1995. — **59**. — P. 3647—3653.
37. *Manning B.A., Fendorf S.E., Goldberg S.* Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite : Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes // *Environ. Sci. and Technol.* — 1998. — **32**. — P. 2383—2388.
38. *Martin S., Zhu Ch., Rule J. et al.* A high-resolution TEM-AEM, pH titration, and modeling study of Zn²⁺ coprecipitation with ferrhydrite // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2005. — **69** (6). — P. 1543—1553.
39. *Mikutta Ch., Frommer J., Voegelin A. et al.* Effect of citrate on the local Fe coordination in ferrhydrite, arsenate binding, and ternary arsenate complex formation // *Ibid.* — 2010. — **74**. — P. 5574—5592.
40. *Mikutta Ch., Mikutta R., Bonneville S. et al.* Synthetic coprecipitates of exopolysaccharides and ferrhydrite. Pt. I : Characterization // *Ibid.* — 2008. — **72**. — P. 1111—1127.
41. *Morin G., Juillot F., Casiot C. et al.* Bacterial formation of tooeite and mixed arsenic (III) or arsenic (V)-iron (III) gels in the Carnoules acid mine drainage, France : A XANES, XRD, and SEM study // *Environ. Sci. and Technol.* — 2003. — **37**. — P. 1705—1712.

42. *Morton W.E., Dunnette D.A.* Arsenic in the Environment. Pt. 2 : Human Health and Ecosystem Effects / Ed. J.O. Nriagu. — New York : Wiley, 1994. — P. 17—34.
43. *Mukherjee B., Patra B., Mahapatra S. et al.* Vanadium — an element of atypical biological significance // *Toxicol. Let.* — 2004. — **150**. — P. 135—143.
44. *Nielsen F.H.* Biochemical and physiologic consequences of boron deprivation in Humans // *Environ. Health Perspect.* — 1994. — **102** (suppl. 7). — P. 59—63.
45. *Oremland R.S., Stolz J.F.* The ecology of arsenic // *Science.* — 2003. — **300**. — P. 939—943.
46. *Paktunc D., Dutrizac J., Gertsman V.* Synthesis and phase transformations involving corodite, ferric arsenate and arsenical ferrihydrite : Implications for arsenic mobility // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2008. — **72**. — P. 2649—2672.
47. *Parry R.* Agricultural phosphorus and water quality : A U.S. Environmental Protection Agency perspective // *J. Environ. Qual.* — 1998. — **27**. — P. 258—261.
48. *Pierce M., Moore C.* Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution // *Environ. Sci. and Technol.* — 1980. — **14**. — P. 214—216.
49. *Rancourt D.G., Fortin F., Pichler T. et al.* Mineralogy of a natural As-rich hydrous ferric oxide coprecipitate formed by mixing of hydrothermal fluid and seawater : Implications regarding surface complexation and color banding in ferrihydrite deposits // *Amer. Miner.* — 2001. — **86**. — P. 834—851.
50. *Raven K.P., Jain A., Loepfert R.* Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite : Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes // *Environ. Sci. and Technol.* — 1998. — **32** (3). — P. 344—349.
51. *Rhoton F.E., Bigham J.M.* Phosphate Adsorption by Ferrihydrite-Amended Soils // *J. Environ. Qual.* — 2005. — **34**. — P. 890—896.
52. *Rhoton F.E., Rmkens M.J.M., Bigham J.M. et al.* Ferrihydrite influence on infiltration, runoff, and soil loss // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* — 2003. — **67**. — P. 1220—1226.
53. *Riveros P.A., Dutrizac J.E., Spencer P.* Arsenic disposal practices in the metallurgical industry // *Can. Met. Quart.* — 2001. — **40** (4). — P. 395—420.
54. *Rojo I., Seco F., Rovira M. et al.* Thorium sorption onto magnetite and ferrihydrite in acidic conditions // *J. Nucl. Mater.* — 2009. — **385** (2). — P. 474—478.
55. *Rossberg A., Ulrich K.-U., Weiss S. et al.* Identification of Uranyl Surface Complexes on Ferrihydrite : Advanced EXAFS Data Analysis and CD-MUSIC Modeling // *Environ. Sci. and Technol.* — 2009. — **43**. — P. 1400—1406.
56. *Scheinost A.C., Abend S., Pandya K.I., Sparks D.L.* Kinetic Controls on Cu and Pb Sorption by Ferrihydrite // *Ibid.* — 2001. — **35**. — P. 1090—1096.
57. *Sherman D.M., Randall S.R.* Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides : Structural mechanism from ab initio molecular geometrics and EXAFS spectroscopy // *Geochim. et cosmochim. acta.* — **67**. — P. 4223—4230.
58. *Stevens J.G., Khasanov A.M., Grasette White M.S.* Ferrihydrite Modification by Boron Doping // *Hyperfine Interact.* — 2003. — **151/152**. — P. 283—290.
59. *Stevens J.G., Khasanov A.M., Mabe D.R.* Mössbauer and X-Ray Diffraction Investigations of a Series of B-Doped Ferrihydrites // *Ibid.* — 2005. — **161**. — P. 83—92.
60. *Stipp S.L.S., Hansen M., Kristensen R. et al.* Behavior of Fe-oxides relevant to contaminant uptake in the environment // *Chem. Geol.* — 2002. — **190**. — P. 321—337.
61. *Sun X.H., Doner H.E.* An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR // *Soil Sci.* — 1996. — **161**. — P. 865—872.
62. *Trivedi P., Dyer J.A., Sparks D.L.* Lead Sorption onto Ferrihydrite. 1. A Macroscopic and Spectroscopic Assessment // *Environ. Sci. and Technol.* — 2003. — **37**. — P. 908—914.
63. *Ulrich K.-U., Rossberg A., Foerstendorf H. et al.* Molecular characterization of uranium (VI) sorption complexes on iron(III)-rich acid mine water colloids // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2006. — **70**. — P. 5469—5487.
64. *Vandenhove H., Van Hees M., Wannijn J. et al.* Can we predict uranium bioavailability based on soil parameters? Pt 2 : soil solution uranium concentration is not a good bioavailability index // *Environ. Pollut.* — 2007. — **145** (2). — P. 577—586.
65. *Waite T.D., Davis J.A., Payne T.E. et al.* Uranium (VI) adsorption to ferrihydrite : Application of a surface complexation model // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 1994. — **58**. — P. 5465—5478.
66. *Waychunas G.A., Fuller C.C., Davis J.A.* Surface complexation and precipitate geometry for aqueous Zn(II) sorption on ferrihydrite I : X-ray absorption extended structure spectroscopy analysis // *Ibid.* — 2002. — **66** (7). — P. 1119—1137.
67. *Waychunas G.A., Rea B.A., Fuller C.C., Davis J.A.* Surface Chemistry of Ferrihydrite : Pt 1. EXAFS Studies of the Geometry of Coprecipitated and Adsorbed Arsenate // *Ibid.* — 1993. — **57**. — P. 2251—2269.
68. *Zänker H., Richter W., Hüttig G.* Scavenging and immobilization of trace contaminants by colloids in the waters of abandoned ore mines // *Colloids Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects.* — 2003. — **217**. — P. 21—31.
69. *Zhao J., Feng Z., Huggins F.E. et al.* Role of molybdenum at the iron oxide surface // *J. Catal.* — 1994. — **148**. — P. 194—197.
70. *Zobrist J., Dowdle P.R., Davis J., Oremland R.* Mobilization of arsenite by dissimilatory reduction of adsorbed arsenate // *Environ. Sci. and Technol.* — 2000. — **34** (22). — P. 4747—4753.

Надійшла 10.12.2012

Е.Н. Лавриненко

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕРРИГИДРИТА С ВЕЩЕСТВАМИ-ЗАГРЯЗНИТЕЛЯМИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

В третьей части обзора приведены результаты анализа литературных источников, посвященных исследованию взаимодействия ферригидрита с микроэлементами, тяжелыми металлами, органическими молеку-

лами и другими токсичными веществами, которые существуют в природной среде изначально или поступили в нее в результате деятельности человека. Основными механизмами их связывания с фазой ферригидрита служат адсорбция, поверхностное комплексообразование и совместное осаждение.

O.M. Lavrynenko

INTERACTION OF FERRIHYDRITE WITH SUBSTANCES-CONTAMINANTS OF THE ENVIRONMENT

The first part of review was devoted to studying the methods of ferrihydrite synthesis in laboratory conditions, its crystalline peculiarities, and phase transformation into goethite, lepidocrocite and hematite structures. The processes of the nucleation and growing of ferrihydrite particles under natural and anthropogenic conditions were shown in the second part of the review. The main storage of ferrihydrite nanoparticles is considered to be oceans, but the other important places of ferrihydrite formation are located in continental shelf, aeolian mineral dust, aquifers, rivers, hydrothermal vents at alias. Ferrihydrite plays a key role not only in general geochemical cycles of

iron and disperse iron oxides and hydroxides, but in general geochemical cycles of different chemical species due to its sorption properties and chemical activity. The third part of the review is devoted to description of the mechanisms of bonding ferrihydrite with different chemical species, such as arsenate and arsenite, uranyl, phosphate, heavy metals, organic molecules. The coordination of ferrihydrite surface complexes depends on the chemical nature of species and can change under sorption, but the most typical surface geometry includes the bidentate binuclear and bidentate mononuclear, and monodentate mononuclear complexes. The interaction of ferrihydrite with different species, such as anions, cations and neutral organic and inorganic molecules, usually leads to slowing down the processes of its phase transformation and changing phase composition and physicochemical properties of the final products of the reactions — iron oxides, oxyhydroxides, and spinel ferrites. The microorganisms assist the processes of bonding species with ferrihydrite surface and its phase transformation under oxic and anoxic conditions in biotic-abiotic systems. The optimal condition for bonding of As, U, P, Zn, Cu, Pb, Mo, Sn et al. with ferrihydrite was found and the possibility of the usage of ferrihydrite as a natural sorbent for extraction of different pollutants from water media was shown.