

УДК 549.057 + 544.77

О.М. Лавриненко

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

ФЕРИГІДРИТ У ПРИРОДІ

Стаття є другою частиною огляду світової літератури щодо феригідриту (першу надруковано у № 4, 2011). Проведено аналіз літератури, присвяченої вивченню умов утворення та накопичення феригідриту в природних системах: ґрунтах, поверхневих і ґрунтових водах, гідротермальних виливах, еолових та гляціальних осадах, океанах. Висвітлено роль мікроорганізмів у процесах зародження, фазових перетворень та руйнування частинок феригідриту. Описано умови утворення феригідриту в навколишньому середовищі внаслідок корозійного процесу.

Вступ. На сьогоднішній день розвиток новітніх методів дослідження нанорозмірних об'єктів та комплексний підхід до вивчення природних систем призвели до того, що науковці всього світу звернули увагу на залізоокисневі дисперсні мінерали, зокрема Fe(II)-Fe(III) шаруваті подвійні гідроксиди (*Green Rust*) та феригідрит. Нестійкість цих мінералів в умовах навколишнього середовища, специфічність параметрів, необхідних для їхнього розвитку в ґрунтових водах, ґрунтах, океанічних гідротермах тощо, їх тісна асоціація з мікроорганізмами зумовлюють потребу у складному обладнанні для проведення комплексного мінералогічного, геобіохімічного, гідрогеохімічного, колоїдно-хімічного дослідження. В оглядовій роботі, представленій увазі читачів, коротко висвітлено результати сучасних всебічних досліджень феригідриту, опубліковані у світовій літературі. У першій частині [3] було проведено огляд літературних джерел, присвячених методам отримання феригідриту в лабораторних умовах, дослідженню його кристалічної структури та фазовим перетворенням на гетит, гематит і лепідокрокит.

Феригідрит — природний мінерал, який завдяки значному поширенню в навколишньому середовищі є невід'ємною складовою геота біогеохімічних процесів, що забезпечують

кругообіг заліза та асоційованих з ним елементів у природі [39]. Внаслідок високої адсорбційної здатності, хімічної та біохімічної активності феригідрит, контактуючи з компонентами навколишнього середовища, практично не може не вступати з ними у взаємодію. Отже, для вивчення його структури, мінералогічних, фізико- та колоїдно-хімічних властивостей першочергове значення мають генезис мінералу та геохімічні умови його утворення.

У природі феригідрит пов'язаний переважно з водними системами: ґрунтовими водами, гідротермами, кислими шахтовими водами, річками та океанами [63]. Нанорозмірні слабокристалізовані залізоокисневі фази, в тому числі й феригідрит, входять до складу багатьох типів ґрунтів, де вони є продуктами первинного або вторинного вивітрювання та існують як на поверхні інших мінералів, так і самостійно, у стані індивідуальних частинок та агрегатів [46]. Інколи феригідрит утворюється у складі продуктів корозії заліза та сталей [65], у системах проникних реактивних бар'єрів на основі металічного заліза, побудованих з метою запобігання міграції високомобільних і токсичних речовин у ґрунтові води [32], в інших системах водоочищення з використанням металічного заліза або його солей [45], у відходах гірничо-видобувних підприємств [38, 57] тощо. Феригідрит належить до біоактив-

© О.М. ЛАВРИНЕНКО, 2012

ISSN 0204-3548. Мінерал. журн. 2012. 34, № 2

3

них та біодосяжних речовин, тому в природі він зазвичай є продуктом бактеріального перетворення залізовмісних мінералів та іонізованого заліза зі збагачених на Fe(II) та Fe(III) природних вод або безпосередньо об'єктом мікробної деструкції. Тому під час опису екосистем, пов'язаних з утворенням та фазовими перетвореннями феригідриту, в багатьох випадках враховується також їх мікробіологічна складова [31].

У зв'язку з цим **метою даної роботи** є огляд літературних джерел, присвячених вивченню умов утворення, переносу та накопичення феригідриту в природі і специфіки його формування внаслідок корозії заліза та сталей за умов навколишнього середовища, а також ролі мікроорганізмів під час осадження біогенного феригідриту.

Феригідрит разом з іншими наномінералами та мінеральними наночастинками поширений в атмосфері, океанах, ґрунтових і поверхневих водах, на поверхні та навіть всередині живих організмів [49].

Розглядаючи глобальні цикли існування оксигідроксидів заліза, дослідники [64] підкреслили особливу роль океану як сховища нанорозмірного залізовмісного матеріалу. Накопичення феригідриту та оксигідроксидів заліза на континентальному шельфі відбувається за рахунок виносу мінеральної речовини річками з еоловим пилом та продуктами діагенезу. Основною не гідротермальною причиною їх надходження у відкритий океан є рух айсбергів, також істотна роль належить транспорту частинок з відкладів континентального шельфу та їхньої міграції з континентів у суспендованому стані через естуарії та шельфові відклади.

Цикл заліза в геологічному середовищі тісно пов'язаний з окисно-відновними реакціями, що зумовлюють утворення або руйнування слабвпорядкованих фаз феригідриту, шаруватих подвійних гідроксидів заліза (*Green Rust*), його оксигідроксидів та оксидів. Утворення біогенних залізоокисневих фаз залежить здебільшого від мікроорганізмів, а саме їх метаболічної активності, що контролює реакції та внутрішню біомінералізацію. Ці аспекти утворення тісно асоційованого з мікроорганізмами феригідриту висвітлено в роботі [31].

Роль мікроорганізмів в утворенні біогенного феригідриту. Характерними особливостями біогенних мінералів, які утворилися внаслідок життєдіяльності мікроорганізмів, є малий роз-

мір частинок (~2—500 нм) та наявність адсорбованих або структурних домішок Si, PO₄, SO₄, Mn, Al [31]. Феригідрит з розміром частинок 2—6 нм належить до типових мінералів біогенного походження.

Дослідження біомінералізації дволінійного феригідриту (2LFh) [36] показало, що вона проходить через парний біотично-абіотичний процес, у якому первинну біомінералізацію характеризують бактеріальний метаболізм, гідрогеохімія та кінетика осадження дисперсної фази, а вторинну — значення рН, за якого проходить редуктивне (відновне) розчинення феригідриту, визначне для концентрації Fe(II) у водному середовищі, а також кінетика осадження та мінеральний склад частинок.

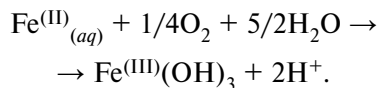
Найважливішими чинниками, що зумовлюють перебіг хімічного та мікробіологічного окиснення заліза в дисперсних фазах (мінералах) та дисперсійному середовищі (природних водах), визначено значення рН та наявність або відсутність окисника. Різні групи нейтрофільних мікроорганізмів, які швидко окиснюють Fe(II), існують у ґрунтових водах і гідротермальних джерелах [26], на дні океану поблизу місць глибоководних виливів [21] та в болотних осадах [73]. Мікроаерофільні бактерії *Gallionella spp.* та *Leptothrix spp.* асоціюються з біогенним Fh у нейтральному середовищі. У кислому середовищі швидкість окиснення Fe(II) практично не залежить від значення рН, але процес каталізують різні види залізоокиснювальних мікроорганізмів. Найбільш досліджена з них група *Acidithiobacillus spp.* (*γ-Proteobacteria*) [8]. У сильноокислих розчинах (рН 0,7—1,0) процес окиснення сульфідів за рахунок Fe(II) каталізують *Leptospirillum ferrooxidans* [68], а за значень рН 0,5 в замкненому ареолі встановлено існування та життєдіяльність архейських залізоокиснювальних бактерій *Thermoplasmales* [24].

В анаеробних умовах за нейтрального рН окиснення заліза може проходити за допомогою автотрофних бактерій, які використовують енергію світла для утримання CO₂. Цей процес може супроводжувати відновлення нітратів у межах швидкого окисно-відновного циклу Fe, в якому феригідрит, що сформувався внаслідок відновлення нітратів, у свою чергу, швидко відновлюється залізоредакційними бактеріями [67].

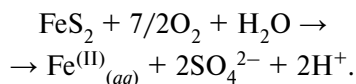
Механізм сольобілізації тривалентного заліза, яке надійшло в дисперсійне середовище,

наприклад внаслідок розчинення та вторинного осадження гетиту, визначається видом мікроорганізмів: *Shewanella* та *Geothrix* створюють на поверхні частинок хінони та/або Fe(III)-хелатори [53, 54], а *Geobacter metallireducens* необхідний прямий контакт з поверхнею феригідриту [52]. Утворення частинок феригідриту біля стінок клітин за швидкого абіотичного окиснення Fe(II) та рН 7 показано в роботі [13].

Ґрунти, поверхневі та ґрунтові води. Одним з основних процесів утворення фаз феригідриту, оксигідроксидів і оксидів заліза в природі є окиснення катіонів Fe(II). Реакція, що відбувається в результаті надходження збагачених залізом ґрунтових вод на поверхню або розчиненого кисню в ґрунтові води, в загальному вигляді описана таким рівнянням [78]:



Іншим шляхом утворення слабокристалізованих залізооксидних фаз є окиснення сульфідів, наприклад піриту, що накопичується на поверхні внаслідок видобутку корисних копалин. Продукт такого процесу — висококонцентровані сильноокислі розчини (рН ≤ 2), збагачені Fe(II) та Fe(III), переводять метали у розчинний стан, в якому вони надходять до наземних та підземних водних систем [38]. Процес описує таке рівняння [78]:



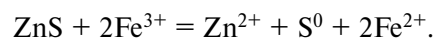
Він суттєво прискорюється завдяки змішуванню кислих дренажних і збагачених киснем поверхневих вод, також його може каталізувати дія мікроорганізмів [23].

Утворення оксидів заліза в умовах навколишнього середовища залежить від низки параметрів, зокрема температури, гідрології, значення рН, наявності розчинених іонів, природи мінералів, які входять у склад ґрунтів. Їхній вплив на кінетику осадження і морфологію оксидів та оксигідроксидів заліза є важливим для розуміння процесу формування почвогенних залізоокисневих мінералів та їх накопичення у ґрунтах [15].

Так, на процес осадження оксидів заліза у ґрунтах та кислих шахтових водах може суттєво впливати наявність сульфідних мінералів, ілюстрацією чого є дослідження ролі домішки сфалериту на фазові перетворення феригідри-

ту в кислому середовищі (рН 1,9—3,5) за умов повільного перетворення феригідриту на гетит [43]. Результати показали, що без домішки сфалериту за значень рН 3,5 у системі переважає дволінійний феригідрит [15], зменшення значення рН призводить до появи на дифрактограмі рефлексів гетиту, якщо ж рН становить 2,86—1,9, ступінь кристалічності гетиту зростає. В осаді, отриманому за значення рН 1,9, домішки 2LFh незначні, їх наявність у фазовому складі була встановлена лише теоретично [44]. У зразках, отриманих у присутності золю ZnS ($C_{\text{ZnS}} = 10 \text{ г/дм}^3$), головною фазою у складі осаду є гематит. Згідно з даними РФА, продукт фазових перетворень чистого феригідриту характеризується меншою кристалічністю, ніж структури гетиту та гематиту, отримані з додаванням у систему сфалериту.

На відміну від більшості сполук, які призупиняють фазові перетворення феригідриту на гетит або гематит під час їх адсорбції на поверхню Fh [15], сфалерит, навпаки, прискорює цей процес: частинки феригідриту адсорбуються на поверхні сфалериту, призводячи до окиснювального розчинення ZnS з одночасним відновленням Fe³⁺ на поверхні феригідриту [47]. Додавання в систему частинок ZnS призводить до того, що більше заліза, наявного у розчині, може бути включено в осадження термодинамічно стабільніших фаз гетиту та гематиту. Механізм окисно-відновної реакції в загальному вигляді описує таке рівняння [16]:



Сульфіди, що надходять до річкових пойм, теж можуть окиснюватися хімічним та мікробіологічним шляхом, переходити в фази сульфатів, оксидів, гідро- та оксигідроксидів [9]. Внаслідок ерозії та міграції ці біологічно активні та токсичні речовини потрапляють в річкові води, що може загрожувати живим організмам, в тому числі й людині.

Слід звернути увагу на те, що кількість феригідриту, який переноситься ріками у суспендованому стані, визначається кліматичними умовами. Наприклад, басейн Амазонки (тропічний клімат) являє собою гігантський колектор продуктів вивітрювання та ерозійного матеріалу — латеритів різного ступеня деструкції внаслідок проходження гідроморфних, елювіальних та підзольних процесів.

Транспорт заліза (<95 %) проходить у складі колоїдної фракції >0,2 мкм, в якій переважають частинки феригідриту розміром 2–5 нм (35–65 мас. %), асоційованого з органічною речовиною [6].

Дослідження різних горизонтів пойменних ґрунтів з метою встановлення умов зв'язування важких металів природними сполуками або їх транспорту у водні системи показало, що серед окиснених заплавних осадов As, Cu, Pb та Zn накопичуються у формі сульфатів (Pb знаходиться частково у ярозиті), а також гідратованих оксидів на поверхні та у структурі двота шестилінійного феригідриту (відповідно, 2LFh і 6LFh) [37]. В умовах окиснення такі сполуки досить стійкі, але в донних річкових осадах за безкисневих умов вони перетворюються на вторинні сульфідні (халькопірит та сфалерит у формі нанокластерів), які можуть стати реакційно здатними в присутності мікроорганізмів. Зокрема, відновлення феригідриту в морських та озерних осадах, які містять біогенний H_2S , з утворенням FeS відбувається під впливом сульфатредукуючих бактерій, при цьому біогенні сульфідні заліза відіграють роль своєрідних біомаркерів [41].

Нанорозмірні фази обводнених оксидів заліза є важливою складовою багатьох типів ґрунтів, але їх дослідження ускладнюється низьким ступенем кристалічності та присутністю інших дисперсних мінералів [45]. Розглядаючи властивості феригідриту в складі ґрунтів варто зупинитися на кількох аспектах, зокрема проблемі руйнування структури ґрунту.

Зв'язок між наявністю у ґрунтах оксидів заліза та стійкістю ґрунтових агрегатів детально розглянуто у наукових публікаціях останніх двох-трьох десятиріч. Згідно з [20], головними чинниками, які можуть підвищувати стійкість ґрунтів за рахунок частинок феригідриту, є механізм утворення Fh, ступінь його кристалічності та розмір частинок, значення рН та іонний склад ґрунтових розчинів, присутність молекул органічних речовин.

Експериментальні дослідження впливу феригідриту на стабільність ґрунтових агрегатів у присутності органічних речовин і глинистих мінералів показали [66], що Fh надає їм стійкості в умовах кислого середовища за рахунок електростатичної взаємодії з іншими мінералами ґрунтів. За низьких значень рН частинки Fh мають сумарний позитивний заряд, що призводить до утворення електростатичного

зв'язку з негативно зарядженими частинками ґрунту, внаслідок чого підвищується стійкість агрегатів. Навпаки, в лужному середовищі частинки Fh набувають негативного заряду, відштовхуються від негативно заряджених частинок ґрунту та руйнують агрегати. Для ефективної ремедіації (покращення структури) кислих ґрунтів рекомендовано додавати в них $3,36\text{--}16,80\text{ мг}\cdot\text{га}^{-1}$ частинок феригідриту на глибину $\sim 2,5$ см.

Взаємодія феригідриту з розчинною органічною речовиною ґрунтів може відбуватись за двома механізмами: адсорбції або співосадження, які регулюють хімічний склад Fh. Порівняння хімічного складу феригідриту після співосадження та адсорбції витяжки з лісового ґрунту та сульфатованого лігніну [27] показало фракціонування органічних речовин: феригідрит, асоційований з лісовим ґрунтом, адсорбує маннозу та глюкозу, а фукозу, арабінозу, ксилозу та галактозу залишаються в розчині. Під час контакту з розчином лігніну феригідрит збагачується його ароматичними складовими, але співвідношення фенольного вуглецю до ароматичного є нижчим, ніж у вихідному лігніні. Водночас розчинені органічні речовини осадов та ґрунтів впливають не тільки на хімічний склад феригідриту, але й на його кристалічну структуру. Так, контакт частинок 2LFh з екстрактом лісового гумусу призводить до зменшення їх розміру, збільшення міжплощинних відстаней і деформації кристалічної структури (розвпорядкування $Fe(O, OH)_6$ октаєдрів, які складають структуру феригідриту) [28].

Феригідрит, в числі інших дисперсних (окси)гідроксидів та оксидів заліза, належить до природних пігментів, які можуть визначати колір ґрунтів. Зміна забарвлення ґрунтів, які містять частинки Fh, зумовлена, в окремих випадках, його фазовими перетвореннями на гематит, гетит і магеміт, що було простежено для 2LFh у відносно вологому кліматі Данії [56]. Походження такого феригідриту пов'язане з фільтраційними водами, насиченими Fe(II), і асоційоване з осадами, які містять від 25 до 100 % Fh.

Показово, що утворення та накопичення хімічно чистого феригідриту в природних умовах у кількості, достатній для практичного використання, дуже рідкісне через нестійкість та хімічну активність мінералу. Поодинокі нагромадження чистого Fh пов'язуються саме з

фільтрацією води, як, наприклад, зі збагачених залізом чистих охрових осадів (водосховище *Zlaté Hory (Czech Republic)*) [29]. Дослідження мінералогічних і фізико-хімічних властивостей осадів *Zlaté Hory* показали, що головна мінеральна фаза (~96 мас. %) представлена слабоокристалізованими частинками 2LFh розміром 2—6 нм, які утворюють глобулярні агрегати розміром ~150 нм з пророслими голкоподібними невпорядкованими нанокристалом гетиту. Площа поверхні таких агрегатів дорівнює $270 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Феригідрит-гетитовий осад містить SiO_2 ~3 %; Zn ~1300 мкг/г; вміст розсіяних та рідкісноземельних елементів становить ~100 мкг/г. Завдяки високій каталітичній активності Fh зі *Zlaté Hory* використовується для розкладу перекису водню та як прекурсор для термічного твердофазного синтезу стійких композитів ($\alpha\text{-Fe-FeO}$), ефективного засобу для очищення ґрунтових вод [29].

Еоловий пил, айсбергові та гляціальні осад.

Кількість заліза, що надходить в океан у розчинному стані, втричі вища від кількості, що потрапляє туди в складі частинок (феригідриту, лепідокрокиту, гетиту і гематиту) з водами рік, глетчерів та еоловим пилом [60].

Частинки залізоокисневих фаз, зокрема гетиту і феригідриту, які транспортуються з материків у стані аерозолів, відіграють меншу роль у глобальному транспорті залізоокисневих фаз, але їх надходження у відкритий океан може суттєво обмежувати ріст фітопланктону, сприяти відтоку CO_2 з атмосфери і, таким чином, змінювати клімат Землі [72]. На фізико-хімічні властивості частинок феригідриту, що мігрують у вигляді аерозолів, суттєво впливає хімічний склад і значення рН аерозольних і хмарових вод. Останнє може змінюватися від сильно кислих (<1, внаслідок присутності CO_2 , NO_x [81]) до нейтральних, утворених завдяки надходженню NH_3 та випарених з морської води частинок солей [71]). У зв'язку з тим, що зміна мінерального складу, структури та морфології частинок феригідриту може відбуватись безпосередньо під час масопереносу шляхом реакцій розчинення та вторинного осадження, було висунуто гіпотезу щодо зростання хімічної та біологічної активності частинок, які надходять в океан, порівняно з вихідним матеріалом еолового пилу [17, 19]. Перевірку цієї гіпотези проведено в роботі [72]: досліджено зміни мінерального

складу та хімічної активності залізовмісних мінералів, відібраних з пилу Сахари, як найбільшого джерела мінеральних аерозолів. Результати моделювання процесу хмаропереносу показали, що частинки чистого гетиту дійсно частково перейшли у феригідрит внаслідок реакції розчинення — переосадження. Феригідрит утворював самостійні агрегати або локалізувався на поверхні залишків гетиту. Іншим важливим процесом перетворення гематиту на феригідрит за таких умов є фотохімічні реакції.

Залізо гляціального та айсбергового походження надходить у океан внаслідок переважно фізичної ерозії у стані нерозчинних частинок, які накопичуються в льоді завдяки еоловому пилу і прибережним водам, збагаченим нерозчинним матеріалом [18]. Осади гляціального типу зазвичай містять частинки феригідриту та інших оксигідроксидів заліза, які належать до вторинних мінералів, утворених внаслідок вивітрювання сульфідів, карбонатів, олівінів, піроксенів, що потрапляють в талі води, а потім остаточно замерзають у льоді. Транспорт такого матеріалу до океану проходить у замороженій матриці, тому його фазові перетворення мінімальні. В багатьох роботах звернуто увагу на чітку кореляцію між вмістом оксигідроксидів заліза і площею поверхні осадів морських басейнів.

Як правило, залізоокисневі сполуки утворюють окрему фракцію на поверхні кварцу та глинистих мінералів, складену з індивідуальних частинок, агрегатів та/або шарів з обмеженою площею [59]. Так, дослідження фазового складу і морфології частинок з гляціальних відкладів з альпійських, арктичних та антарктичних льодовиків [64] показало, що слабоокристалізований феригідрит утворює індивідуальні сферичні чи еліпсоїдальні частинки розміром 5—10 нм та їх агрегати, які перебувають у вільному (незв'язаному) стані або закріплені на поверхні кварцу та глинистих мінералів (рис. 1). Крім того, феригідрит може заповнювати мезопори на поверхні глинистих мінералів [61]. Наявність кластерів феригідриту еолового походження розміром 5—10 нм встановлено також у зразках, відібраних з айсбергів Антарктики та глетчерів Антарктиди [63]. На рис. 2 наведено агрегати феригідриту (в еліпсах) та нанопалички гетиту (в шестикутниках), які силами електростатичного притягання зв'язані з частинками алюмосилікатів.

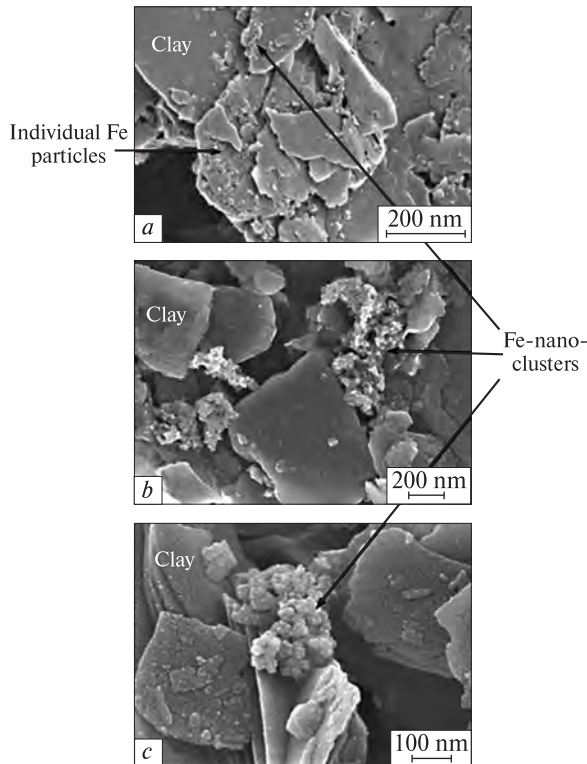


Рис. 1. FEG-SEM зображення високої роздільної здатності <2 мкм фракції гляціальних осадів з: a — Finsterwalderbreen, b — Canada Glacier, c — Les Bossons, на яких показано тісну асоціацію глинистих мінералів з кластерами (окси)гідроксидів заліза та наночастинками [64]

Fig. 1. High-resolution FEG-SEM images of the <2 μm fraction of glacial sediments from: a — Finsterwalderbreen, b — Canada Glacier, and c — Les Bossons showing the intimate association of clays and iron (oxyhydr)oxide clusters and nanoparticles [64]

Колоїднохімічний механізм фіксації частинок феригідриту глинистими мінералами та іншими алюмосилкатами може реалізуватися як за рахунок взаємодії ближнього порядку — хімічними зв'язками, що утворюються внаслідок іонізації поверхневих груп, так і взаємодії дальнього порядку — силами Ван-дер-Ваальса та електростатичним притягінням (диполь-дипольною взаємодією або взаємодією подвійних електричних шарів) [64]. В останньому випадку процес визначається знаком заряду частинок феригідриту. Водночас точка нульового заряду (ТНЗ) феригідриту дорівнює 7,8–7,9, а значення рН талих гляціальних вод знаходиться в діапазоні 6,5–8,5 [62]. Електрокінетичний потенціал частинок може знаходитися в діапазоні від +70 до –70 мВ. Поверхневий заряд частинок Fh також визначається

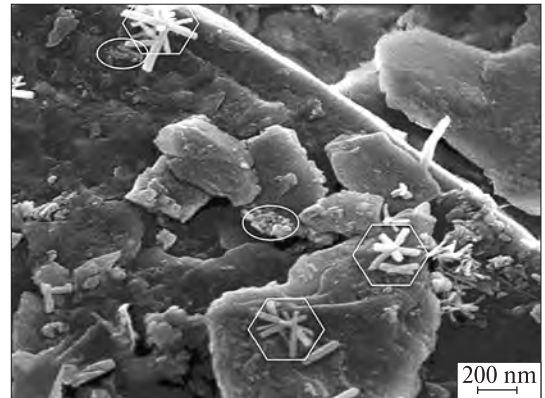


Рис. 2. Наночастинки Fe-оксигідроксидів зі зразків айсбергів, Seymour Island, Antarctica [63]

Fig. 2. Nanoparticulate Fe oxyhydroxides in iceberg sample, Seymour Island, Antarctica [63]

специфічною адсорбцією аніонів Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , присутніх у талих водах гляціального походження [12], а також адсорбцією органічних речовин або наявністю різних домішок у фазі Fh [15]. Відповідно, частинки феригідриту з позитивним ζ -потенціалом притягуються до негативно заряджених частинок (алюмо)-силікатів або відштовхуються від них за умов негативного ζ -потенціалу. Встановлено також, що частинки феригідриту утримуються на поверхні алюмосилікатів у складі гляціальних осадів протягом всієї міграції до надходження в океан. Враховуючи те, що сила водневого зв'язку становить 10–40 кДж/моль, а сила диполь-дипольної взаємодії — ~200 кДж/моль, що в 10^2 – 10^3 разів сильніше за Ван-дер-Ваальсову взаємодію, більш ймовірним визнано зв'язок феригідриту з гідроксильними групами кварцу та алюмосилікатних мінералів через поверхневе комплексоутворення або водневий зв'язок.

Специфіку просторово орієнтованої взаємодії між феригідритом і глинистими мінералами (каоолінітом) визначає геометрія та заряд окремих площин поверхні каоолініту, а також значення рН дисперсійного середовища, в якому знаходяться частинки. Каоолініт характеризується малим зарядом граней кристала за всіх значень рН, відмінних від ТНЗ, при цьому малий позитивний заряд нижче ТНЗ пов'язаний з наявними на його поверхні алюмінільними групами, а дещо більший негативний заряд вище ТНЗ — з сіланоільними групами. Деякі види каоолініту характеризуються наявністю малого постійного негатив-

ного заряду [10], локалізованого на базисній площині та зумовленого ізоморфними заміщеннями алюмінію силіцієм.

Під час утворення феригідриту в присутності частинок каолініту (змішування частинок каолініту зі свіжогідролізованим розчином $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ за рН 3 і діаліз суміші за рН 6), феригідрит накопичується на базальній площині каолініту спочатку як окремі сферичні частинки. Потім вони зв'язуються у желеподібну сітку, а згодом формують шари на поверхні каолініту [69]. Навпаки, під час діалізу суспензії феригідриту та каолініту Fh не сорбується на поверхні каолініту і перебуває у вигляді окремих агрегатів. Внаслідок змішування суспензій каолініту та феригідриту за значення рН 9 (без діалізу) Fh утворює агрегати діаметром 25–40 нм, що не асоційовані з поверхнею каолініту. Вірогідно, відсутність взаємодії частинок феригідриту з поверхнею граней каолініту пояснюється подібними електрокінетичними властивостями цих мінералів у всьому діапазоні значень рН. Стійка асоціація феригідриту з каолінітом виникає лише під час вторинного осадження Fh з розчинів на поверхні частинок глинистого мінералу.

Слід звернути увагу й на те, що феригідрит у структурі глетчерів та айсбергів знаходиться у біологічно інертному стані, активність може виникнути лише після видалення частинок з осаду. Наночастинки, накопичені в льоді, транспортуються в айсбергах від берегів, під час їх танення біологічно досягне залізо надходить у відкритий океан і гетит та гематит насичують залізом глибоководні шари, а феригідрит — поверхневі [63]. Дослідження морських діатомових водоростей показали, що саме частинки розміром 2–16 нм слабоокристалізованого нестійкого феригідриту, на відміну від гематиту та гетиту, постачають залізо для росту клітин, що підтверджує припущення [79] про зростання біологічної активності мінералів разом зі зниженням їх термодинамічної стійкості. З іншого боку, дослідження прямого поглинання дисперсних оксидів та гідроксидів заліза міксотрофним фітопланктоном показало, що феригідрит споживає лише вид *Ochromonas sp.* [55].

Гідротерми. Найсприятливіші умови формування осадів феригідриту пов'язані з наземними, мілко- та глибоководними (океанічними) гідротермами. Джерелом мілководних гідротермальних виливів можуть бути ґрунтові

води атмосферного походження (метеорні), морські, реліктові або ювенільні (магматичні) води [58]. Внаслідок їх змішування формуються хімічний та ізотопний склад, температурний профіль і газова складова гідротермальних флюїдів. Активні гідротермальні глибоководні системи, розташовані вздовж серединно-океанічних хребтів, у котловинах острівних дуг та схилах мілин, формують флюїди з морської води, тоді як живлення наземних гідротермальних систем відбувається переважно за рахунок метеорних вод [34].

Прикладом мілководних гідротерм є виливи в районі *Champagne Hot Springs, Dominica*, які утворюються під час змішування метеорних та морських вод [48]. Температура флюїдів становить 41–71,4 °С; значення рН дорівнює 5,95–6,15; швидкість потоку $\geq 0,4$ л/хв. Порівняно з іншими осадовими породами *Карибського басейну*, гідротермальний осад збагачений на Na, Fe, As і Sb та збіднений на Mn. Максимальний вміст Fe — 38,75 %, As — 1880 мкг/г. До складу флюїдного газу входить від $V_{\text{зар}}$ %: CO_2 — 74–93; N_2 — 4–21; H_2S — 1,6–3,9; CH_4 — 0,15; HCl — 0,73; O_2 — 0,07; Ar — 0,46; сума He, H_2 і CO — від 0 до 0,003. За таких умов проходить формування 2LFh, який домінує у мінеральному складі осадів. Механізм утворення 2LFh пов'язаний зі швидким окисненням Fe(II) виливних вод киснем, розчиненим у морській воді. Морфологія частинок Fh залежить від відстані до джерел виліву: за 2 м він утворює тонкий шар на поверхні вулканічних порід, з наближенням до джерела його товщина досягає ≥ 5 см. Частинки Fh складають сферичні агрегати діаметром ~2 мкм. Згідно з даними рентгенофазового аналізу, Si, наявний у виливних розчинах, входить до кристалічних ґраток феригідриту та перешкоджає його подальшим фазовим перетворенням. Арсен, наявний у складі виливних вод, зв'язується феригідритом за сорбційним механізмом і може входити до його структури як As(III), так і As(V) за молярного співвідношення As/Fe від 0,45 до 0,72 [51].

Система глибоководних гідротерм тягнеться вздовж серединних океанічних хребтів Тихого та Атлантичного океанів. Гідротермальні флюїди збагачені Fe(II) та сульфідами і мають середню температуру 200–400 °С [76]. Змішування гарячих флюїдів з холодними водами океану та життєдіяльність мікроорганізмів призводять до формування дисперсних окси-

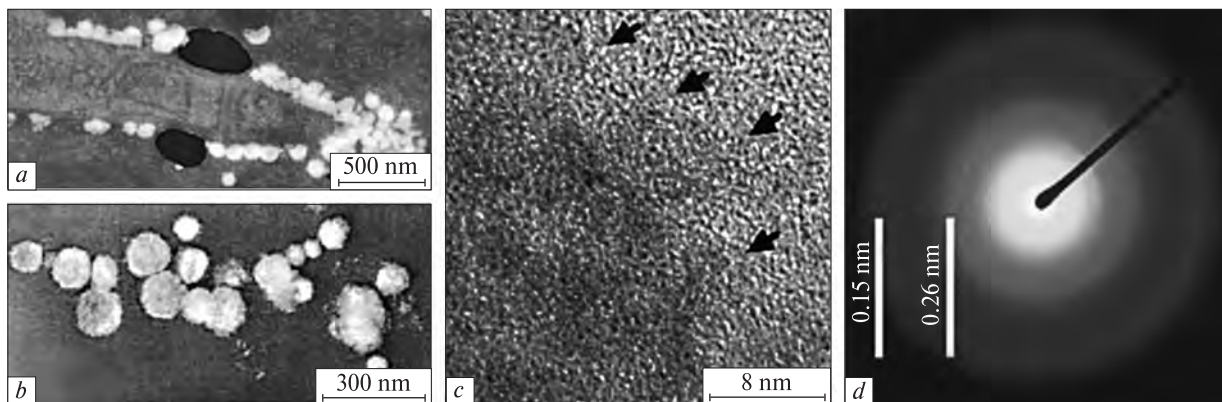


Рис. 3. Кластери 2LFh: *a* — TEM-мікрофотографія забарвленого тонкого зрізу *R. exoculata* з гідротермального джерела, кластери (світлі) контрастують з поверхнею бактерій; *b* — те саме, за більшої роздільної здатності, кластери не закріплені на стінках бактеріальних клітин; *c* — HREM зображення грані кластера з незабарвленої області, стрілками відмічені оксиди заліза; *d* — вибрана область дифрактограми кластера, дослідженого в секції скапогнатиту [35]

Fig. 3. 2LFh clusters: *a* — TEM micrograph of a stained thin section from the hydrothermal vent sp. *R. exoculata*, clusters are clearly visible in bright contrast at the surface of the bacteria; *b* — TEM micrograph from a stained thin section at higher magnification, clusters do not appear to be attached to the bacteria cell-wall in this area; *c* — HREM images from the edge of cluster for an unstained section, arrows indicate the iron oxides; *d* — selected area electron diffraction pattern from cluster observed in the scaphognatite section [35]

дів, сульфідів, сульфатів, карбонатів, гідроксидів та силікатів. Феригідрит з районів гідротермальних джерел має мікробіальну форму й утворюється, наприклад, внаслідок дії залізоокиснювальних бактерій, як *Leptothrix ochracea*, *Gallionella ferruginea* та *PVI* [76]. Цей процес на дні океану може відбуватись у планетарному масштабі. Слабоокристалізований 2LFh (рис. 3) як продукт фазоутворення глибинних гідротермальних систем характеризується співвідношенням $Fe^{3+}/\Sigma Fe \sim 0,6$ та локалізується на поверхні мікроорганізмів, пов'язаних з *Rimicaris exoculata* [35] і може бути прекурсором магнетиту біогенного походження. Слід підкреслити, що *Rimicaris exoculata* — основний вид мікроорганізмів у гідротермах Серединно-Атлантичного хребта (*Mid-Atlantic Ridge*), продуктом метаболізму якого є слабоокристалізований 2LFh. Дослідження показали, що потрійний мінеральний шар в sh. *Rimicaris exoculata* складений агрегатами наночастинок 2LFh і вміщує інші елементи: Si, Ca, Mg, S та P (переважно у формі силікатів, сульфатів та фосфатів), що сприяють стабілізації феригідриту [14]. Вірогідно, феригідрит, утворений у районах океанічних гідротерм, має переважно біогенне походження.

Накопичення феригідриту на дні океану пов'язується також з мікробіологічною деструкцією цинк- та мідевмісних сульфідних мінералів, утворених у районах підводних океа-

нічних хребтів (*Juan de Fuca Ridge*) внаслідок змішування вод гідротерм, які містять $0,007\text{--}25 \text{ мМоль}\cdot\text{кг}^{-1} \text{ Fe(II)}$ [33], з холодними насиченими розчиненим киснем водами океану. Даній екосистемі притаманні численні хімічні реакції, каталізовані мікроорганізмами [7]. Асиміляція сульфідних мінералів глибоководними мікробними організмами [22] пов'язується з гідролізом Fe(III) та полімеризацією залізоокисневої біоплівки в присутності значної кількості Fe-комплексоутворювальних лігандів, які, з одного боку, забезпечують надходження Fe(II) до поверхні оксидів, а з іншого — обмежують кристалізацію оксигідроксидів заліза у структурі біоплівки [75].

Дослідження кінетики деструкції сульфідів мікроорганізмами показало [25], що їх щільність на сульфідних мінералах океанічного дна за два місяці становить $7\text{--}50 \cdot 10^4$ клітин на мм^2 . Подальше зростання популяції спричинює початок розчинення сульфідних мінералів (піротин > пірит) і утворення пор у сульфідних агрегатах, а далі відбувається формування насиченої киснем та залізом біоплівки, на поверхні якої ідентифікуються частинки 2LFh.

Особливості процесу утворення гідротермального феригідриту в районах виходу збагачених залізом поверхневих джерел (*Йеллоустонський національний парк (США)* та *Колорадо*) з метою моделювання умов зародження пер-

винного життя, зокрема на Марсі вивчали [77]. Феригідрит є головною фазою безпосередньо біля виходу джерел, де він утворює натічні відкладення та вкриває поверхню агломератів, в ядрі яких знаходяться гетит, гематит або сидерит.

Феригідрит як продукт корозії заліза в природі. Типовими дисперсними мінералами, що утворюються на поверхні заліза та сталей за умов обмеженого надходження окисника та помірної температури є фази Fe(II)-Fe(III) шаруватих подвійних гідроксидів (*Gren Rust*), лепідокрокіту, гетиту та магнетиту [74]. Вірогідно, феригідрит як продукт корозійного процесу вперше був досліджений в роботі Sh. Miyake у 1939 р. Утворення переважно 2LFh в корозійних системах можливе лише за обмежених фізико-хімічних умов: наприклад, на поверхні сталевих труб, які контактують з чистою (питною) водою за окисних умов [15, 65]. Феригідрит входить до складу пористого шару корозійних продуктів всередині труб питного водопостачання [70] і утворюється внаслідок контакту поверхні сталевих труб з насиченою киснем водою. У відновних умовах стійкість феригідриту до фазових перетворень порівняно з оксигідроксидами заліза (лепідокрокітом та гетитом) мінімальна. Структуру та властивості Fh такої природи досліджено за допомогою комплексу сучасних фізико-хімічних методів у роботі [11].

На сьогодні до інноваційних впроваджень належать і технології створення підземних проникних реактивних бар'єрів (ПРБ), які

можуть бути ефективно застосовані для вилучення та переведення в стійку форму високомобільних шкідливих речовин, що мігрують у ґрунтових водах [30]. Принцип дії ПРБ полягає у спрямованому проведенні окисно-відновної реакції між первинними продуктами корозії заліза та сталей — Fe(II)-Fe(III) шаруватими подвійними гідроксидами (ШПГ) та окисненими формами низки хімічних елементів — As, Cr, U, Tc, Np, Se, Sb [2]. Внаслідок цього ШПГ окиснюються з утворенням магнетиту або інших мінералів, які містять у своєму складі Fe(III), а окиснені компоненти навколишнього середовища відновлюються з переходом у менш токсичний стан і, зазвичай, втрачають мобільність, осаджуючись у формі дисперсних фаз.

Феригідрит теж входить до складу продуктів корозійного процесу в системі ПРБ: він утворює тонку плівку на поверхні Fe⁰ до початку реакції з компонентами навколишнього середовища. Більше того, утворений за окисних умов та стабілізований адсорбованими Si, PO₄ та SO₄ феригідрит є повсюдною дрібнодисперсною фракцією осадів з ПРБ, яка асоціює з Si, Ca, Cr [32]. Частинки феригідриту (<0,1 мкм) осаджуються на відстані від поверхні Fe⁰. Ефективність Fe⁰-ПРБ може зберігатися протягом тривалого часу у слабоокиснених ґрунтових водних системах завдяки сприятливим умовам для утворення феригідриту. В умовах обмеженого окиснення можливе припинення процесу внаслідок утворення магнетиту на поверхні металічного заліза.

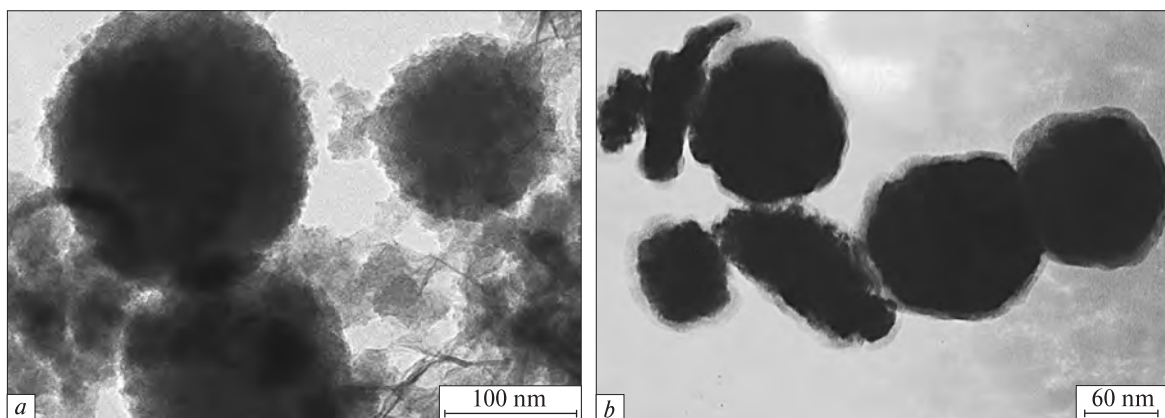


Рис. 4. Феригідрит, утворений: *a* — на поверхні металічного заліза в фільтрах для очищення води, яке контактує з розчином Na₂CO₃ та кремнієм [40]; *b* — на поверхні сталевго електрода, який контактує з киснем повітря і розчином Fe₂(SO₄)₃ [5]

Fig. 4. Ferrihydrite: *a* — that form in the filter system if the water contains sodium bicarbonate and silicon [40]; *b* — that form on the steel surface contacted with air oxygen and Fe₂(SO₄)₃ solution [5]

Формування феригідриту в системах Fe^0 -ПРБ дає змогу зв'язувати шкідливі речовини не тільки за окисно-відновним механізмом, а й за сорбційним, що суттєво розширює варіанти їх застосування. Моделювання процесу зв'язування фазою феригідриту низки металів, зокрема As, Cu, Cd та Zn в системах ПРБ підтверджено результатами експериментальних досліджень у природних умовах, а моделювання адсорбції Hg та Ni не відповідає даним експерименту [80]. Додавання в фільтраційні конструкції металічного заліза (скрапу) призводить до утворення сорбційноактивних залізоокисневих фаз, в тому числі й феригідриту (рис. 4, а), що покращує ступінь очищення води від арсену [40].

Феригідрит утворюється також як продукт атмосферної корозії. Зокрема, фазу Fh було ідентифіковано та досліджено в складі шару іржі на конструкціях внутрішнього оздоблення архітектурних пам'ятників XV ст. [50]. Фазовий (мінеральний) склад продуктів атмосферної корозії за умов відкритого повітря визначений кліматом, в якому вона відбувається. Зокрема, на поверхні зразків вуглецевої сталі з Антарктики (полярний клімат) феригідрит складає лише незначну домішку до фази лепідокрокіту, в той час як на поверхні зразків з о-ва Пасхи (субтропічний клімат) феригідрит є головною фазою [46].

Корозія заліза та сталей у природних умовах, зазвичай, проходить за участю мікроорганізмів. Дослідження кінетики біомінералізації продуктів корозійного процесу на сталі за участю чистої культури металвідновлювальних бактерій *Shewanella putrefaciens* в анаеробних умовах показало [42], що ініційована дією мікроорганізмів зміна морфології частинок феригідриту, зменшення їх розміру, фазове перетворення візуально простежуються після 48 год контакту, суттєве зростання популяції мікроорганізмів проходить за 72 год, старіння частинок феригідриту триває до 190 год. За вісім діб повністю, до катіонів Fe^{2+} , розчиняються поверхневі фази феригідриту і гетиту. У складі продуктів корозійного процесу в аеробній зоні міститься до 30 % феригідриту [30]. Типовими мікроорганізмами за таких умов є *Gallionella ferruginea*.

Проведене нами вивчення процесів утворення нанорозмірних частинок залізооксидних та залізгидроксидних мінералів на поверхні сталі дало змогу встановити головні

чинники, які сприяють утворенню на ній зародкової фази феригідриту, а саме: 1) примусове окиснення поверхні, яка контактує з водним дисперсійним середовищем та киснем повітря [1, 4]; 2) контакт поверхні сталі з водним дисперсійним середовищем, що містить гідролізовані форми тривалентного заліза [5]. У першому випадку механізм утворення фази феригідриту пояснено швидким окисненням продуктів анодного розчинення сталі — катіонів Fe^{2+} та надходженням у зону реакції (в поверхневий приелектродний простір) продуктів катодного процесу — іонів гідроксилу, що спричиняє гідроліз $Fe(III)$ та складає сприятливі умови утворення зародкової фази, яка містить у своєму складі виключно катіони Fe^{3+} , тобто феригідриту. В іншому випадку утворення феригідриту пов'язане з кінетикою процесу: контакт поверхні сталі з катіонами Fe^{3+} розчину випереджає анодне розчинення заліза і надходження в реакційний простір катіонів Fe^{2+} , тобто в процесі утворення зародкової фази на поверхні сталі бере участь саме $Fe(III)$ в іонній або гідролізованій (завдяки катодному гідроксилу) формі [1]. На рис. 4, б представлені SEM мікрофотографії частинок феригідриту, утворені на поверхні сталі. Їхні фазові перетворення на гетит і/та гематит чи магнетит шляхом взаємодії з катіонами Fe^{2+} пов'язані з процесами дегідратації та поліконденсації [1].

Висновки. 1. Феригідрит є природним дисперсним мінералом, який відіграє ключову роль у глобальних гео- та біогеохімічних циклах заліза. В природі він наявний переважно у водному середовищі: наземних та ґрунтових водах, пойменних та болотних відкладах, морських та наземних гідротермальних виливах. Найбільшим сховищем дисперсного заліза, в тому числі й феригідриту, вважаються океани, накопичення в яких відбувається за рахунок айсбергів, гляціальних осадів, еолового пилу та виносу з континентального шельфу або з континентів. Природні процеси утворення, фазових перетворень та руйнування феригідриту тісно пов'язані з життєдіяльністю мікроорганізмів, які каталізують окисно-відновні реакції за аеробних і анаеробних умов.

2. Феригідрит не належить до типових продуктів корозійного процесу заліза та сталей у природі, але відіграє ключову роль за специфічних умов, які складаються, наприклад, в системах проникних реактивних бар'єрів та в

трубах питного водопостачання, а також на поверхні сталевих конструкцій в умовах субтропічного клімату. Визначальний чинник формування фази феригідриту на поверхні заліза — її примусове окиснення, контакт з розчинами, що містять розчинні форми тривалентного заліза або діяльність залізоокиснювальних бактерій.

У третій частині дослідження будуть висвітлені процеси та механізми зв'язування феригідритом низки токсичних і високомобільних речовин (арсеніти та арсенати, ураніл, фосфати, важкі метали, органічні молекули), що наявні у природних об'єктах або надходять у навколишнє середовище внаслідок антропогенної діяльності.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лавриненко Е.Н. Роль катионов железа дисперсионной среды при образовании железо-кислородных структур в системах на основе железа и углерода // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии : Сб. науч. тр. — 2008. — № 6 (спец. вып. 2). — С. 529—550.
2. Лавриненко Е.Н. Fe(II)-Fe(III) слоевые двойные гидроксиды (*Green Rust*). Ч. 2. Формирование в природных условиях, фазовые трансформации и взаимодействие с компонентами окружающей среды // Наноструктур. материаловедение. — 2009. — № 4. — С. 16—53.
3. Лавриненко О.М. Феригідрит : лабораторний синтез, структура та фазові перетворення // Мінерал. журн. — 2011. — 33, № 4. — С. 12—26.
4. Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Мамуня С.В. Локалізація процесів формування нанорозмерних залізо-кислородних структур в системі Fe⁰ — H₂O — O₂ // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии : Сб. науч. тр. — 2005. — 3 (2). — С. 511—519.
5. Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Мамуня С.В. Процес фазоформування в системі Fe⁰ — H₂O — O₂ в присутстві катионів заліза. 2. Система Fe⁰ — H₂O — O₂ — Fe₂(SO₄)₃ // Коллоид. журн. — 2007. — 69, № 1. — С. 88—95.
6. Allard T., Menguy N., Salomon J. et al. Revealing forms of iron in river-borne material from major tropical rivers of the Amazon Basin (Brazil) // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2004. — 68, No 14. — P. 3079—3094.
7. Bach W., Hayes J.M., Huber J.A. et al. Energy in the dark : Fuel for life in the deep ocean and beyond // *EOS.* — 2006. — 87. — P. 73—78.
8. Baker B.J., Banfield J.F. Microbial communities in acid mine drainage // *FEMS Microbiol. Ecol.* — 2003. — 44. — P. 139—152.
9. Bigham J.M., Nordstrom D.K. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate water // *Sulphate Minerals : Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance* / Ed. C.N. Alpers et al. : *Revs in Mineralogy.* — 2000. — 40. — P. 351—403.
10. Bolland M.D.A., Posner A.M., Quirk J.P. pH independent and pH dependent surface charges on kaolinite // *Clays and Clay Miner.* — 1980. — 28. — P. 412—418.
11. Borch T., Camper A.K., Biederman J.A. et al. Evaluation of Characterization Techniques for Iron Pipe Corrosion Products and Iron Oxide Thin Films // *J. Environ. Eng.* — 2008. — 10. — P. 835—844.
12. Brown G.H. Glacier meltwater hydrochemistry // *Appl. Geochem.* — 2002. — 17. — P. 855—883.
13. Châtellier X., Fortin D., West M. et al. Effect of the presence of bacterial surfaces during the synthesis of Fe-oxides by oxidation of ferrous ions // *Eur. J. Mineral.* — 2001. — 13. — P. 705—714.
14. Corbari L., Cambon-Bonavita M.-A., Long G.J. et al. Iron oxide deposits associated with the ectosymbiotic bacteria in the hydrothermal vent shrimp *Rimicaris exoculata* // *Biogeosci.* — 2008. — 5. — P. 1295—1310.
15. Cornell R.M., Schwertmann U. The iron oxides : structure, properties, reactions, occurrence and uses. — 2nd ed. — Weinheim (German) : Wiley-VCH, 2003. — 703 p.
16. Crundwell F.K. Kinetics and mechanism of oxidative dissolution of a zinc sulfide concentrate in ferric sulfate solutions // *Hydrometallurgy.* — 1987. — 17. — P. 369—384.
17. Cwiertny D.M., Baltrusaitis J., Hunter G.J. et al. Characterization and acid-mobilization study of iron-containing mineral dust source materials // *J. Geophys. Res.* — 2008. — 113. — D05202. — doi : 10.1029/2007JD009332.
18. de Baar M.J.W., de Jong J.T.M. Distribution, sources and sinks of iron in seawater // *The Biogeochemistry of Iron in Seawater* / Eds D.R. Turner, K.A. Hunter. — New York : Wiley, 2001. — P. 123—253.
19. Desboeufs K.V., Losno R., Colin J.L. Factors influencing aerosol solubility during cloud processing // *Atmos. Environ.* — 2001. — 35. — P. 3529—3537.
20. Duiker S.W., Rhoton F.E., Torrent J. et al. Iron (hydroxide) crystallinity effects on soil aggregation // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* — 2003. — 66. — P. 606—611.
21. Edwards K.J., Bach W., McCollom T.M., Rogers D.R. Neutrophilic iron-oxidizing bacteria in the ocean : their habitats, diversity, and roles in mineral deposition, rock alteration, and biomass production in the deep-sea // *Geomicrobiol. J.* — 2004. — 21. — P. 393—404.
22. Edwards K.J., Bach W., McCollom T.M. Geomicrobiology in oceanography : microbe-mineral interactions at and below the seafloor // *Trends Microbiol.* — 2005. — 13. — P. 449—456.
23. Edwards K.J., Bond P.L., Druschel G.K. et al. Geochemical and biological aspects of sulfide mineral dissolution : lessons from Iron Mountain // *California. Chem. Geol.* — 2000. — 169. — P. 383—397.
24. Edwards K.J., Bond P.L., Gihring T.M., Banfield J.F. An archaeal iron-oxidizing extreme acidophile important in acid mine drainage // *Science.* — 2000. — 287. — P. 1796—1799.

25. *Edwards K.J., McCollom T.M., Konishi H., Buseck P.R.* Seafloor bioalteration of sulfide minerals : results from in situ incubation studies // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2003. — **67**. — P. 2843–2856.
26. *Emerson D., Moyer C.L.* Isolation and characterization of novel iron-oxidizing bacteria that grow at circumneutral pH // *Appl. Environ. Microbiol.* — 1997. — **63**. — P. 4784–4792.
27. *Eusterhues K., Rennert T., Knicker H. et al.* Fractionation of organic matter due to reaction with ferrihydrite : coprecipitation versus adsorption // *Environ. Sci. Technol.* — 2011. — **45**. — P. 527–533.
28. *Eusterhues K., Wagner F.E., Husler W. et al.* Characterization of Ferrihydrite-Soil Organic Matter Coprecipitates by X-ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy // *Ibid.* — 2008. — **42** (21). — P. 7891–7897.
29. *Filip J., Zboril R., Schneeweiss O. et al.* Environmental Applications of Chemically Pure Natural Ferrihydrite // *Ibid.* — 2007. — **41**. — P. 4367–4374.
30. *Flury B., Frommer J., Eggenberger U. et al.* Assessment of Long-Term Performance and Chromate Reduction Mechanisms in a Field Scale Permeable Reactive Barrier // *Ibid.* — 2009. — **43**. — P. 6786–6792.
31. *Fortin D., Langley S.* Formation and occurrence of biogenic iron-rich minerals // *Earth-Sci. Rev.* — 2005. — **72**. — P. 1–19.
32. *Furukawa Y., Kim J.-W., Watkins J., Wilkin R.T.* Formation of Ferrihydrite and associated iron corrosion products in permeable reactive barriers of zero-valent iron // *Environ. Sci. Technol.* — 2002. — **36**. — P. 5469–5475.
33. *German C.R., von Damm K.L.* Hydrothermal processes // *Treatise Geochem.* — 2004. — **6**. — P. 181–222.
34. *Giggenbach W.F.* Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin // *Earth and Planet. Sci. Lett.* — 1992. — **113** (4). — P. 495–510.
35. *Gloter A., Zbinden M., Guyot F. et al.* TEM-EELS study of natural ferrihydrite from geological-biological interactions in hydrothermal systems // *Ibid.* — 2004. — **222**. — P. 947–957.
36. *Hansel C.M., Benner S.G., Neiss J. et al.* Secondary mineralization pathways induced by dissimilatory iron reduction of ferrihydrite under advective flow // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2003. — **67** (16). — P. 2977–2992.
37. *Hochella M.F., Moore J.N., Putnis Ch.V. et al.* Direct observation of heavy metal-mineral association from the Clark Fork River Superfund Complex : Implications for metal transport and bioavailability // *Ibid.* — 2005. — **69** (7). — P. 1651–1663.
38. *Hudson-Edwards K.A., Macklin M.G., Jamieson H.E. et al.* The impact of tailings dam spills and clean-up operations on sediment and water quality in river systems : the Ríos Agrio-Guadiamar, Aznalcóllar, Spain // *Appl. Geochem.* — 2003. — **18**. — P. 221–239.
39. *Jambor J.L., Dutrizac J.E.* Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide // *Chem. Rev.* — 1998. — **98**. — P. 2549–2585.
40. *Kägi R., Wenk Ch., Hug S.* Arsenic removal using iron colloids // *Eawag News : Swiss Federal Institute of Aquatic Sci. and Technol.* — 2009. — **66e**. — P. 13–15. http://www.eawag.ch/medien/publ/eanews/news_66/en66e.pdf.
41. *Li Y.-L., Vali H., Yang J. et al.* Reduction of Iron Oxides Enhanced by a Sulfate-Reducing Bacterium and Biogenic H₂S // *Geomicrobiol. J.* — 2006. — **23**. — P. 103–117.
42. *Little B., Wagner P., Hart K. et al.* The role of biomineralization in microbiologically influenced corrosion // *Biodegradation.* — 1998. — **9**. — P. 1–10.
43. *Loan M., Parkinson G.M., Richmond W.R.* The effect of zinc sulfide on phase transformations of ferrihydrite // *Amer. Miner.* — 2005. — **90**. — P. 258–261.
44. *Loan M., St Pierre T.G., Parkinson G.M. et al.* Identifying nanoscale ferrihydrite in hydrometallurgical residues // *J. Miner. Metals and Materials Soc.* — 2002. — **54**. — P. 40–43.
45. *Makris K.C., Harris W.G., O'Connor G.A., El-Shall H.* Long-term phosphorus effects on evolving physico-chemical properties of iron and aluminum hydroxides // *J. Colloid. and Interface. Sci.* — 2005. — **287**. — P. 552–560.
46. *Marco J.F., Gracia M., Gancedo J.R. et al.* Characterization of the corrosion products formed on carbon steel after exposure to the open atmosphere in the Antarctic and Easter Island // *Cor. Sci.* — 2000. — **42**. — P. 753–771.
47. *Markus H., Fugleberg S., Valtakari D. et al.* Reduction of ferric to ferrous with sphalerite concentrate, kinetic modelling // *Hydrometallurgy.* — 2004. — **73**. — P. 269–282.
48. *McCarthy K.T., Pichler Th., Price R.E.* Geochemistry of Champagne Hot Springs shallow hydrothermal vent field and associated sediments Dominica, Lesser Antilles // *Chem. Geol.* — 2005. — **224**. — P. 55–68.
49. *Michael F., Hochella Jr., Lower S.K. et al.* Nanominerals, Mineral Nanoparticles, and Earth Systems // *Science.* — 2008. — **319**. — P. 1631–1635.
50. *Monnier J.* Indoor atmospheric corrosion of historical ferrous alloys. System characterisation, mechanisms and modelling discussion // Thèse présentée pour l'obtention du grade de Docteur en Chimie et Science des Matériaux. — Univ. Paris-EST, 2008. — P. 319.
51. *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. Technol.* — 2003. — **37**. — P. 1705–1712.
52. *Nevin K.P., Lovley D.R.* Lack of production of electron-shuttling compounds or solubilization of Fe(III) during reduction of insoluble Fe(III) oxide by *Geobacter metallireducens* // *Appl. Environ. Microbiol.* — 2000. — **66**. — P. 2248–2251.
53. *Nevin K.P., Lovley D.R.* Mechanisms of accessing insoluble Fe(III) oxide during dissimilatory Fe(III) reduction by *Geothrix fermentans* // *Ibid.* — 2002. — **68**. — P. 2294–2299.

54. Newman D.K., Kolter R. A role for excreted quinines in extracellular electron transfer // *Nature*. — 2002. — **405**. — P. 93–97.
55. Nodwell L.M., Price N.M. Direct use of inorganic colloidal iron by marine mixotrophic phytoplankton // *Limnol. Oceanogr.* — 2001. — **46**(4). — P. 765–777.
56. Nørnberg P., Schwertmann U., Stanjek H. et al. Mineralogy of a burned soil compared with four anomalously red Quaternary deposits in Denmark // *Clay Miner.* — 2004. — **39**. — P. 85–98.
57. Paktunc D., Dutrizac J., Gertsman V. Synthesis and phase transformations involving scorodite, ferric arsenate and arsenical ferrihydrite : Implications for arsenic mobility // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2008. — **72**. — P. 2649–2672.
58. Pichler T. Stable and radiogenic isotopes as tracers for the origin, mixing and subsurface history of fluids in shallow-water hydrothermal systems // *J. Volcanol. and Geotherm. Res.* — 2005. — **139**, No 3–4. — P. 211–226.
59. Postma D., Brockenhuus-Schack B.S. Diagenesis of iron in proglacial sand deposits of late-and post-Weichselianage // *J. Sediment. Petrol.* — 1987. — **57**. — P. 1040–1053.
60. Poulton S.W., Raiswell R. The low-temperature geochemical cycle of iron : from continental fluxes to marine sediment deposition // *Amer. J. Sci.* — 2002. — **302**. — P. 774–805.
61. Poulton S.W., Raiswell R. Chemical and physical characteristics of iron oxides in riverine and glacial meltwater sediments // *Chem. Geol.* — 2005. — **218**. — P. 203–221.
62. Raiswell R. Chemical models of solute acquisition in glacial meltwaters // *J. Glaciol.* — 1984. — **30**. — P. 49–57.
63. Raiswell R., Benning L.G., Tranter M., Tulaczyk S. Bioavailable iron in the Southern Ocean : the significance of the iceberg conveyor belt // *Geochem. Transactions.* — 2008, 9 : 7 (9 crop.) <http://www.geochemicaltransactions.com/content/9/1/7>.
64. Raiswell R., Tranter M., Benning L.G. et al. Contributions from glacially derived sediment to the global iron(oxyhydr)oxide cycle : Implications for iron delivery to the oceans // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2006. — **70**. — P. 2765–2780.
65. Rajaković-Ognjanović V.N., Grgur B.N. Corroded scale analysis from water distribution pipes // *Hemijaska Industrija.* — 2011. — **65** (5). — P. 507–515.
66. Rhoton F.E., Römkens 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.
67. Roden E.E., Sobolev D., Glazer B., Luther III G.W. Potential for microscale bacterial Fe redox cycling at the aerobic-anaerobic interface // *Geomicrobiol. J.* — 2004. — **21**. — P. 379–391.
68. Sakaguchi T., Burgess J.G., Matsunaga T. Magnetite formation by a sulphate-reducing bacterium // *Nature.* — 1993. — **365**. — P. 47–49.
69. Saleh A.M., Jones A.A. The crystallinity and surface characteristics of synthetic ferrihydrite and its relationship to kaolinite surfaces // *Clay Miner.* — 1984. — **19** (5). — P. 745–755.
70. Sarin P., Snoeyink V.L., Lytle D.A. Iron corrosion scales : model for scale growth, iron release and colored water formation // *J. Environ. Eng.* — 2004. — **130** (4). — P. 365–373.
71. Seinfeld J.H., Pandis S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics : From Air Pollution to Climate Change.* — New York : John Wiley & Sons Inc., 2006. — 1232 p.
72. Shi Z., Krom M.D., Bonneville S. Formation of Iron Nanoparticles and Increase in Iron Reactivity in Mineral Dust during Simulated Cloud Processing // *Environ. Sci. Technol.* — 2009. — **43**. — P. 6592–6596.
73. Sobolev D., Roden E.E. Characterization of a neutrophilic, chemolithoautotrophic Fe(II)-h-proteobacterium from fresh-water wetland sediments // *Geomicrobiol. J.* — 2004. — **21**. — P. 1–10.
74. Suzuki Sh., Matsubara E., Komatsu T. et al. Ex-situ and in-situ X-ray diffractions of corrosion products freshly formed on the surface of an iron-silicon alloy // *Cor. Sci.* — 2007. — **49**. — P. 1081–1096.
75. Toner B.M., Santelli C.M., Marcus M.A. et al. Biogenic iron oxyhydroxide formation at mid-ocean ridge hydrothermal vents : Juan de Fuca Ridge // <http://escholarship.ucop.edu/uc/item/0j93t943>.
76. Von Damm K. Controls on the chemistry and temporal variability of seafloor hydrothermal fluids // *Seafloor Hydrothermal Systems, Physical, Chemical, Biological and Geological Interactions / Eds. S. Humphris, R. Zierenberg, L. Mullineaux, R. Thomson.* — Washington : Amer. Geophys. Union, 1995. — P. 222–247.
77. Wadé L., Agresti D.G., Wdowiak T.J. et al. A Mössbauer investigation of iron-rich terrestrial hydrothermal vent systems : Lessons for Mars exploration // *J. Geophys. Res.* — 1999. — **104** (E4). — P. 8489–8507.
78. Waychunas G.A., Kim Ch.S., Banfield J.F. Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments : unique properties and contaminant scavenging mechanisms // *J. Nanoparticle Res.* — 2005. — **7**. — P. 409–433.
79. Wells M.L., Zorkin N.G., Lewis A.G. The role of colloidal chemistry in providing a source of iron to phytoplankton // *J. Mar. Res.* — 1983. — **41**. — P. 731–746.
80. Wilkin R.T., McNeil M.S. Laboratory evaluation of zero-valent iron to treat water impacted by acid mine drainage // *Chemosphere.* — 2003. — **53**. — P. 715–725.
81. Zhu X., Prospero J.M., Millero F.J. et al. The solubility of ferric ion in marine mineral aerosol solutions at ambient relative humidities // *Mar. Chem.* — 1992. — **38**. — P. 91–107.

Надійшла 12.12.2011

Е.Н. Лавриненко

ФЕРРИГИДРИТ В ПРИРОДЕ

Статья является второй частью обзора мировой литературы по ферригидриту (первая опубликована в №4, 2011). Проведен анализ литературы, посвященной изучению условий образования и накопления ферригидрита в природных системах: почвах, поверхностных и подземных водах, гидротермальных источниках, эоловых и гляциальных осадках, океанах. Показана роль микроорганизмов в процессах зарождения, фазовых трансформаций и разрушения частиц ферригидрита. Описаны условия образования ферригидрита в окружающей среде при коррозионном процессе.

О.М. Lavrynenko

FERRIHYDRITE IN NATURE

In the first part of the review the main attention paid to studying ferrihydrite synthesis in laboratory conditions where it is carried out by different methods, describing 2LFh and 6LFh structural models, ferric and ferrous iron coordination in the lattice, general formula, as well as properties and mechanisms of phase transformation into

the goethite, lepidocrocite and hematite phases. At the same time, ferrihydrite is a natural nanosized mineral that plays a key role in general geochemical cycles of iron and disperse iron oxides and hydroxides. The formation of ferrihydrite in the environment usually occurs in water media on the Earth surface or under the ground, as well as in the atmosphere, but the biggest storage of Fh nanoparticles is considered to be the oceans. The accumulation of ferrihydrite and iron oxyhydroxide particles on the continental shelf associates with riverine and glacial sediments, aeolian mineral dust and diagenesis transformations of sediments, but the most important non hydrothermal way of the iron delivery to the oceans is linked with icebergs and shelf sediments. Most processes of the phase formation and its transformation into other phases are not possible without bacterial activity. So, the first and the second ways of biomineralization due to the couple biotic-abiotic process involves the nucleation, growth, dissolution, re-precipitation of iron-oxygen disperse minerals, including the ferrihydrite. The goal of the present review is to describe the ferrihydrite formation processes in environmental conditions such as soils, stream sediments, groundwaters, hydrothermal deep-sea vents, acid mine drainage, oceans. The corrosion mechanism of Fh formation was shown on the examples of permeable reactive barriers, water distribution pipes and the steel surface.