

УДК 544.77

**Е.Н. Лавриненко**Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины  
г. Киев, бульвар Академика Вернадского, 42, Украина, 03142**Fe(II)–Fe(III)-СЛОЕВЫЕ ДВОЙНЫЕ  
ГИДРОКСИДЫ (GREEN RUST)**

*Ключевые слова:* слоевые двойные гидроксиды (Fe(II)–Fe(III)-СДГ), Green Rust, электрохимический и химический синтез, железорeducирующие бактерии

**Часть 1.****Химический и электрохимический синтез,  
роль микроорганизмов в процессах синтеза, структура**

*В первой части данной статьи сделан обзор литературных источников, посвященных исследованию химических и электрохимических методов синтеза Fe(II)–Fe(III)-слоевых двойных гидроксидов (СДГ Green Rust) в лабораторных условиях. Выделена роль микроорганизмов в формировании структур СДГ в абиотических условиях и при морской коррозии и приведены примеры моделирования природных процессов в лабораторных условиях. Рассмотрены особенности структур Green Rust первого и второго типа и описано послойное строение основных Fe(II)–Fe(III)-СДГ различного анионного состава.*

Структуры Green Rust являются слоевыми двойными гидроксидами, в кристаллическую решетку которых входят катионы Fe(II) и Fe(III). По своему химическому составу они занимают среднее положение между гидроксидом Fe(II) и оксигидроксидами Fe(III) [1]. Наличие в структуре Green Rust катионов Fe(II) придает этим соединениям уникальные восстановительные свойства. Слоевые двойные гидроксиды обладают высокой химической активностью и играют главную роль в коррозионных процессах материалов на основе железа [2, 3], в геохимических циклах ряда элементов [4] и образовании железосодержащих минералов [5].

Под действием внешних факторов — химического состава и значения pH дисперсионной среды, наличия окислителя, потенциала, присутствия некоторых специфических видов микроорганизмов Fe(II)–Fe(III)-СДГ способны трансформироваться в такие соединения: оксигидроксиды Fe(III) гетит, акаганеит, лепидокрокит и ферроксицит, соответственно  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -FeOOH; оксиды Fe(III) гематит  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и маггемит  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; смешанный оксид Fe(II) и Fe(III) — магнетит FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) и ферригидрит [6]. Практический интерес представляют магнитные и адсорбционные свойства данных структур, их способность к фазовым трансформациям в пределах одного морфологического ряда и к фазовым переходам из одного морфологического ряда в другой с изменением коллоидно-химических и физико-химических свойств. Подбор параметров синтеза и введение

© Е.Н. ЛАВРИНЕНКО, 2009

дополнительных компонентов позволяет управлять процессом фазообразования с получением химически чистых наноразмерных железо-кислородных структур определенного типа, которые могут быть использованы в качестве сырья при изготовлении ряда функциональных материалов, например, медико-биологического и технического назначения [7, 8].

Целью данной работы является обобщение современных представлений о методах синтеза наноразмерных Fe(II)–Fe(III)-слоевых двойных гидроксидов в лабораторных условиях; о моделировании природных процессов формирования Green Rust при участии микроорганизмов; о структуре и послойном строении Fe(II)–Fe(III)-СДГ в зависимости от их анионной составляющей.

### Терминология

На сегодняшний день для железо-кислородных слоевых (слоистых) двойных структур в русско- (украино-) и англоязычной литературе нет единого термина, который бы полностью характеризовал данные образования. Их название “зеленая ржавчина” (Green Rust) носит скорее исторический характер и связано, во-первых, с зеленым цветом солей Fe(II) и, во-вторых, с коррозионным процессом на поверхности стали, при котором данная структура была идентифицирована впервые [9]. С другой стороны, Green Rust были получены и описаны ранее в работе [10] при исследовании механизма образования лепидокрокита  $\gamma$ -FeOOH в водной суспензии, содержащей Fe(II), где они являются предфазами лепидокрокита в цепочке фазовых трансформаций, что и послужило основанием для их названия — *протолепидокрокиты*. Данное название не получило широкого распространения и употребляется в ограниченном числе русскоязычных публикаций, например [11–13]. В англоязычной научной литературе наряду с термином Green Rust (GR) распространено название Fe(II)–Fe(III)-*layered double hydroxides* (LDH) — Fe(II)–Fe(III)-слоевые двойные гидроксиды (СДГ). Полная характеристика структуры Green Rust, как правило, дается с включением в ее на-

звание межслоевых анионов, например гидроксидный Green Rust GR(OH), карбонатный Green Rust GR(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), сульфатный Green Rust GR(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), хлоридный Green Rust GR(Cl<sup>-</sup>) и т. д. В данной работе для описания структур мы будем использовать названия Fe(II)–Fe(III)-СДГ и Green Rust (GR).

### Особенности исследования Fe(II)–Fe(III)-СДГ

Исследование связано с определенными сложностями из-за неустойчивости данного типа структур в естественных условиях: контакт с воздухом приводит к их мгновенным фазовым трансформациям в оксигидроксиды и оксиды железа. В связи с этим особое внимание уделяется условиям и методам синтеза Green Rust, отбору проб в природных условиях, предварительной обработке образцов, их подготовке к анализу. Так, практически все исследования синтезированных химическим методом образцов GR проводят в атмосфере азота [14, 15] либо аргона [16, 17]. Во избежание фазовых трансформаций структуры Fe(II)–Fe(III)-СДГ анализируют или *in situ* непосредственно (в процессе синтеза), или *ex situ* (извлеченными из системы) после дополнительной обработки физико-химическими методами: замораживанием жидким азотом, вакуумированием, обезвоживанием в инертной атмосфере [18] и/или добавкой инертного наполнителя, например KBr, для получения ИК-спектров [19]. При электрохимических исследованиях (*in situ*) и синтезе структур на поверхности электродов стабильность фаз достигается значениями электродных потенциалов [20–23]. На устойчивость GR к фазовым трансформациям влияют физико-химические условия структурообразования, например добавка индифферентных электролитов [24, 25], регулирование значений pH [29, 30], введение окислителей разной природы [26–31].

Получение структур Fe(II)–Fe(III)-СДГ в лабораторных условиях осуществляют химическим и электрохимическим методами; для моделирования природных процессов слои СДГ формируют при участии микроорганизмов.

### Химический синтез структур Fe(II)–Fe(III)-СДГ в водной дисперсионной среде

Для химического (“мокрого”) способа получения структур Fe(II)–Fe(III)-СДГ в настоящее время практикуют два традиционных подхода: окисление водной суспензии Fe(OH)<sub>2</sub>, приготовленной из солей Fe(II), и совместное осаждение гидроксидов или основных солей Fe(II) и Fe(III) [6, 32].

В первом случае Fe(III) образуется непосредственно в системе при окислении Fe(II), во втором — вводится извне в виде растворов солей Fe(III).

На процесс формирования структур влияют химический состав дисперсионной среды, значение pH, атмосфера проведения процесса (инертные газы или кислород), природа окислителя.

Суть химического синтеза Fe(II)–Fe(III)-СДГ состоит в гидролитическом окислении Fe(II) с последующей частичной нейтрализацией суспензии в инертной атмосфере (pH ~ 7,0) [33]. Образование неустойчивой структуры ферригидрита, вступающей в химическое взаимодействие с избытком катионов Fe(II) дисперсионной среды, индуцирует гидролиз железа и трансформацию ферригидрита в Green Rust [32].

Для получения Green Rust определенного анионного состава осаждение Fe(OH)<sub>2</sub> проводят из раствора соответствующих солей Fe(II) при введении NaOH. Локальное окисление суспензии Fe(OH)<sub>2</sub> регулируют подачей кислорода при незначительном избытке растворенного Fe(II) [6].

В качестве примера получения GR(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) и GR(Cl<sup>-</sup>) окислением катионов Fe(II) можно привести работу [14]. Метод синтеза состоял в том, что 370 мл аликвотной пробы 0,1 М растворов FeSO<sub>4</sub> и FeCl<sub>2</sub> обескислороживали N<sub>2</sub> и помещали в сосуд, оснащенный магнитной мешалкой. Растворы титровали 1 М NaOH до значений pH = 7,0 (сульфатная система) и pH = 6,8 (хлоридная система). Суспензии центрифугировали в атмосфере азота, промывали водой, насыщенной N<sub>2</sub>, и растворяли в 2,5 мл 2,5 М растворов HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Избыток железа удаляли пропусканием раствора через колонку с катионообменной смолой. Окисление проводили

при скорости подачи кислорода 7,1 мл/мин. Экспериментальные данные были подтверждены теоретическими расчетами, представленными в работе [34]. Окисление прекращали при 25,9; 53,6 и 68,1% общего расхода основания. Молярное отношение компонентов в осадках сульфатной системы составило: [Fe(II)]/[Fe(III)] = 1,98±0,05 и [Fe(III)]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 1,42±0,08. Аналогичная методика окисления Fe(OH)<sub>2</sub> была опробована для систем, содержащих органические вещества, в частности при синтезе гидроксиформиатного (муравьинокислого) Green Rust [35]. Синтез проводили при осаждении лактата Fe(II) раствором NaOH в присутствии формиата натрия. Методом RS (Raman (micro-Raman) spectroscopy — рамановской (микрорамановской спектроскопии) — подтверждено образование в качестве промежуточного продукта реакции Fe(II)–Fe(III)-гидроксиформиата, GR(HCOO<sup>-</sup>). Получение структур Fe(II)–Fe(III)-СДГ различного анионного состава при окислении суспензии Fe(OH)<sub>2</sub> описано в ряде публикаций: GR(Cl<sup>-</sup>) [14, 36–39]; GR(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) [40–42]; GR(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) [43–45]. Методика получения структур СДГ при окислении сульфата, перхлората и нитрата Fe(II) приведена в работе [25].

Изменение скорости окисления влияет на процесс формирования СДГ, их структуру и свойства, что используется в лабораторной практике при моделировании природных процессов формирования Green Rust и их фазовых трансформаций.

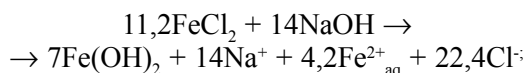
При неконтролируемом химическом окислении кислородом катионов Fe(II) в системе образуется ряд относящихся к семейству Green Rust частично окисленных метастабильных соединений, которые самопроизвольно переходят в стабильные формы оксидов или оксигидроксидов (моногидратов) Fe(III). В работе [46] эвристическим путем исследована кинетика окисления Fe(II) кислородом в водной дисперсионной среде и выведено уравнение порядка реакции окисления (1 М Fe(II)/1 мин):  $-d[Fe^{2+}]/dt = 6 \cdot 10^{-5} [Fe^{2+}] + 1,7[Fe(OH)^+] + 4,3 \cdot 10^5 [Fe(OH)_2^0]$ . Фактором, определяющим кинетику окисления железа, является значение pH водной дисперсионной среды. При pH ~ 4 в системе доминируют катионы Fe(II) и порядок реакции зависит от pH; при pH > ~5 его определяет дисперсная фаза [Fe(OH)<sub>2</sub><sup>0</sup>], окисля-

ющаяся быстрее, чем катионы  $\text{Fe}^{2+} + \text{FeOH}^+$ ; в диапазоне значений pH 5–8 концентрация  $[\text{Fe}(\text{OH})_2^0]$  постепенно увеличивается и общий порядок реакции окисления возрастает; при  $\text{pH} > \sim 8$  содержание  $[\text{Fe}(\text{OH})_2^0]$  практически не меняется и порядок окисления снова зависит от pH. Другое кинетическое уравнение, описывающее зависимость процесса окисления от значения pH дисперсионной среды,  $-d[\text{Fe}^{2+}]/dt = k[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 p\text{O}_2$ , было предложено в работе [47], где при окислении Fe(II) растворенный кислород рассматривается в качестве акцептора электронов. Несколько иной взгляд на процесс окисления железа представлен в работе [48], здесь кинетику реакции определяет не значение pH среды, а природа окислителя. В работе [49] показано, что скорость окисления  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и других индивидуальных веществ, в состав которых входит Fe(II), всегда ниже, чем при окислении их смеси. Влияние на кинетику окисления Fe(II) анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , входящих в состав большинства структур Fe(II)–Fe(III)–СДГ, исследовано в работе [24]. Показано, что процесс окисления замедляет формирование ряда смешанных аквагидроксикомплексов, содержащих Fe(II), более устойчивых к окислению, чем гидроксидные комплексы без посторонних примесей (анионов дисперсионной среды).

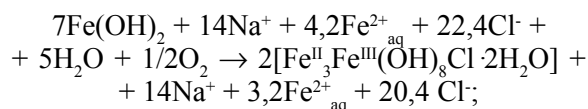
Формирование структур Fe(II)–Fe(III)–СДГ проходит не только при медленном окислении Fe(II), но и при так называемом быстром окислении, что наблюдается в разбавленных суспензиях  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и используется при имитировании условий атмосферной коррозии. Моделирование данного процесса проводили при добавлении в суспензию  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  более сильного, чем кислород, окислителя, например перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  [29]. Суспензию GR(Cl) получали при осаждении  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  из раствора  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  добавлением 0,1–0,4 М раствора NaOH при соотношении  $R' = [\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] < 1,10$  [36, 50–51] и гомогенизировали магнитной мешалкой при температуре  $25 \pm 0,5$  °С. Быстрое окисление проводили двумя методами: введением в систему 10 мл 30-процентного водного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и увеличением соотношения растворенного кислорода и Fe(II) при уменьшении исходной концентрации реагентов. Так, концентрация NaOH составляла

$4 \cdot 10^{-3}$  М (что меньше исходной в 100 раз), а концентрации  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  подбирались таким образом, чтобы соотношение  $R'$  стало равно 1,2; 3,2 и 19,3. В результате экспериментов было показано, что добавка  $\text{H}_2\text{O}_2$  приводила к совместному окислению растворенных компонентов Fe(II) и самого GR(Cl) с образованием Fe(III)–GR(Cl), а также к стабилизации структуры полученного СДГ [9]. Основные реакции, проходящие в данной системе, описаны уравнениями [29]:

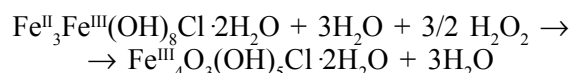
1 — осаждение  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ :



2 — формирование GR(Cl):



3 — формирование Fe(III)–GR(Cl):



Аналогичная структура СДГ была получена при окислении влажного Green Rust на поверхности железа при доступе кислорода [30]. Неизменность структуры СДГ объясняют как невозможностью одновременного прохождения процессов окисления и растворения осадка (окисление ионов Fe(II) происходит *in situ*), так и невозможностью быстрой перестройки атомов в структуре решетки при окислении  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Несмотря на широкое использование способа окисления  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  для получения Fe(II)–Fe(III)–СДГ, у него имеется ряд недостатков, основным из которых является сложность управления синтезом: на кривых зависимостей потенциала и pH от времени [17, 52, 53] линии перегибов выражены слабо, что объяснено непрерывными процессами зарождения и трансформаций фаз. По мнению ряда авторов [26, 54, 55], получение Green Rust окислением является более сложным в исполнении и менее эффективным процессом, чем метод совместного осаждения солей Fe(II) и Fe(III) в щелочной среде.

В настоящее время общепризнанным и надежным способом получения сульфатного Green Rust

считается совместное осаждение  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{FeSO}_4$  в присутствии  $\text{NaOH}$  [6, 56–58]. Синтез  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  проводят при добавлении в суспензию сульфатов железа раствора  $\text{NaOH}$ , ее гомогенизации при  $5^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона [16]. Количество  $\text{NaOH}$  вводят с учетом соотношения  $[\text{OH}^-]/([\text{Fe}(\text{II})]+[\text{Fe}(\text{III})]) = 1,5$ . Полная формула Green Rust, полученного данным способом, —  $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{SO}_4$ . Для длительного хранения и использования Green Rust в качестве стандартного образца суспензию  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  в течение часа продувают аргоном, удаляя остатки кислорода, а далее трижды промывают водой, насыщенной аргоном, и центрифугируют, отмывая излишки ионов [16]. Последующее окисление суспензии, согласно работе [16], проводят на водяной бане при  $30^\circ\text{C}$  в течение 6 ч при пропускании газовой смеси  $\text{N}_2 + 2,5\% \text{O}_2$  со скоростью  $200 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Для прерывания окисления суспензию продувают аргоном, после чего оставляют на воздухе в течение суток и лиофилизируют в течение 48 ч.

Несколько иной метод получения  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  предложен в работе [18], где  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и дегидратированную соль  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  растворяли в дистиллированной воде при исходном соотношении  $[\text{Fe}(\text{II})]/[\text{Fe}(\text{III})] = 3$ . По ходу перемешивания в раствор вводили  $0,3 \text{ M NaOH}$  до достижения  $[\text{OH}^-]/([\text{Fe}(\text{II})]+[\text{Fe}(\text{III})]) = 3/2$ . Через несколько минут емкость закрывали, изолируя от доступа воздуха, и оставляли на 24 ч. Конечное значение pH суспензии составило 6,9. В конечном продукте реакции  $[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_m \cdot \text{H}_2\text{O}$  соотношение  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$  изменилось на 2. Такое же соотношение компонентов было получено для  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  в работе [59].

Еще один способ синтеза  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  приведен в работах [54, 60]. Для приготовления исходной суспензии использовали раствор  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  с общим содержанием  $[\text{Fe}] = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  при молярном соотношении  $([\text{Fe}(\text{III})]/[\text{Fe}(\text{II})]+[\text{Fe}(\text{III})]) = 33\%$ . Основной  $0,57 \text{ M}$  раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  постепенно добавляли в исходную смесь; осадок отфильтровывали в инертной атмосфере.

Сравнение двух методологий получения  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  находим в работе [54]. Первый образец готовили в  $0,4 \text{ M}$  смешанном растворе  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  при пропускании азота и добавлении по каплям ( $\sim 0,55 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ )  $0,8 \text{ M}$  раствора  $\text{NaOH}$ . Суспензия Green Rust была полностью готова после 5 ч отстаивания с момента окончания титрования  $\text{NaOH}$ . Другой способ, предложенный в данной работе для сравнения, состоял в том, что в исходную  $0,4 \text{ M}$  смесь  $\text{Fe}(\text{II})+\text{Fe}(\text{III})$  сразу добавляли раствор  $\text{NaOH}$  и сосуд плотно закупоривали. Полученные образцы СДГ отличались структурой и морфологией частиц.

Все перечисленные выше процессы получения  $\text{Fe}(\text{II})\text{--Fe}(\text{III})\text{--СДГ}$  проводили при комнатной температуре. В работе [6] процесс совместного осаждения солей  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $10,8 \text{ г}$ ) и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $1000 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1} (\text{SO}_4^{2-})$ ) проводили при температуре  $60^\circ\text{C}$ : суспензию перемешивали в течение 12 мин, охлаждали до комнатной температуры, диализировали 30 суток и затем влажный осадок замораживали [54].

В публикациях особо оговаривается методология консервирования образцов Green Rust. Так, для длительного хранения и проведения ряда исследований, например XRD (X-ray diffraction), образец GR высушивали в перчаточной камере (glovebox), заполненной  $\text{N}_2$ , и помещали в стеклянный капилляр диаметром 1 мм, который закупоривали без доступа воздуха [54, 60].

Процесс окисления  $\text{Fe}(\text{II})$  контролируют потенциометрическим титрованием и построением зависимости потенциала и pH от времени ( $E_h\text{--pH}$ ). При варьировании соотношения компонентов строят диаграммы масс-баланса (mass-balance), отражающие все типы железосодержащих структур, образующихся в системе. Диаграммы масс-баланса для  $\text{Fe}(\text{II})\text{--Fe}(\text{III})\text{--СДГ}$  приведены в работах [16, 20, 26, 51, 53, 55]. Для получения того либо иного типа структур большое значение имеет соотношение компонентов:  $R = (n_{\text{OH}^-}/[n_{\text{Fe}^{\text{II}}} + n_{\text{Fe}^{\text{III}}}]$ ) и  $x = (n_{\text{Fe}^{\text{III}}}/[n_{\text{Fe}^{\text{II}}} + n_{\text{Fe}^{\text{III}}}]$ ), где  $n_{\text{OH}^-}$ ,  $n_{\text{Fe}^{\text{II}}}$ ,  $n_{\text{Fe}^{\text{III}}}$  соответствуют числу молей  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Fe}(\text{II})$  и  $\text{Fe}(\text{III})$ . Каждая дисперсная фаза, образующаяся в системе, может быть описана эквивалентной химической формулой  $\text{Fe}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_R$ . На диаграмме масс-баланса она отображается в виде соответствующей точки с координатами  $P(x, R)$  [62]. В работе [54] показано, что при одновременном образовании двух фаз на диаграмме масс-баланса они расположены на

прямой, параллельной оси  $x$ ; при этом *количественное распределение фаз* в зависимости от значения  $x_{\text{Fe(III)}}$  подчинено “правилу рычага”, которое в данном контексте указывает на обратно пропорциональную зависимость длины плеча и относительного количества фаз. При образовании трехфазной смеси компоненты на диаграмме соединены между собой в виде треугольника.

В качестве примера на рис. 1 представлена общая диаграмма масс-баланса для Fe(II)–Fe(III)–СДГ разного анионного состава — хлоридного, карбонатного, оксалатного и метаноатного (форматного) [63]. При значении  $R = 2$  в системе одновременно существуют  $\text{Fe(OH)}_2/\text{GR}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$  и  $\text{GR}(\text{HCOO}^-)$ , а их соотношение зависит от значения  $x$ . В данном примере трехкомпонентные системы представлены двумя смесями:  $\{\text{Fe(OH)}_2/$

$\text{GR}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ ,  $\text{GR}(\text{HCOO}^-)$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\}$  и  $\{\text{Fe(OH)}_2/\text{GR}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ ,  $\text{GR}(\text{HCOO}^-)$ ,  $\text{FeOOH}\}$ .

При комплексной оценке процесса фазообразования данные потенциометрии сравниваются с диаграммами масс-баланса и  $E_1$ -рН.

Потенциометрию проводят для выбранной на диаграмме масс-баланса точки, соответствующей равновесному состоянию системы. При исследовании устойчивости структур Fe(II)–Fe(III)–СДГ к растворению и фазовым трансформациям рассчитывают термодинамические функции. Примером экспериментального измерения энтальпии ( $\Delta H_{\text{sol}}$ ) Green Rust (Calorimetry) служит работа [64]. Измерение проводили в изотермическом калориметре Hart Scientific IMC-4400 при растворении ~4–7 мг гранул образцов GR, приготовленных в атмосфере аргона, в 25 мл 5 н HCl;  $T = 25 \pm 0,1$  °C.

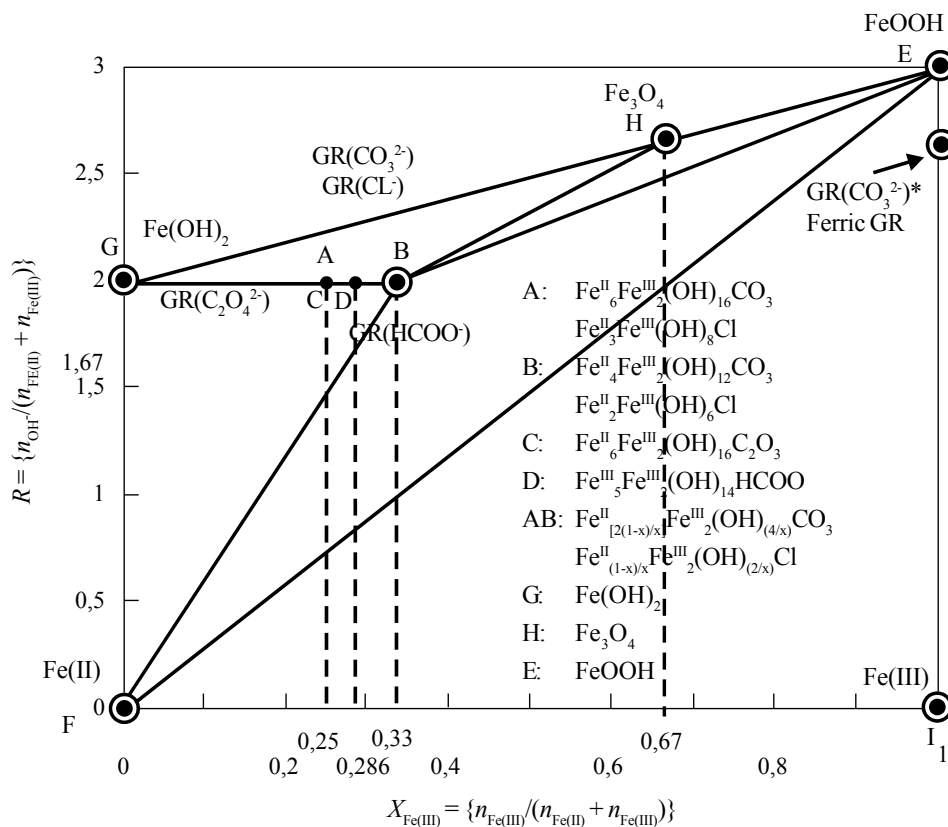


Рис. 1. Диаграмма масс-баланса в координатах  $R = \{[\text{OH}^-]/[\text{Fe}_{\text{общ}}]\}$  и  $x = \{[\text{Fe(III)}]/[\text{Fe}_{\text{общ}}]\}$  для основных железосодержащих структур включая оксигидроксиды и гидроксисоли, среди которых оксигидроксихлориды, -карбонаты, -оксалаты и -метаноаты (-форматы) [63]

Расчет термодинамических функций GR(Cl<sup>-</sup>), GR(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), GR(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) и некоторых других систем с построением диаграмм Пурбэ [20, 22, 36, 40, 43, 44, 56, 59, 60, 64, 66] позволяет оценить вероятность прохождения определенных химических реакций и устойчивость структур СДГ в тех или иных условиях, а также прогнозировать процессы фазообразования.

Примером комплексного анализа системы СДГ (GR(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)) служит работа [54]. На основании экспериментальных и теоретических данных было показано, что структура  $[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} \cdot [\text{SO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  образуется при соотношении  $R \sim 0,27 = 7 \cdot x_{\text{Fe(III)}}$ ; при соотношении  $\{[\text{Fe(II)}]/[\text{Fe(III)}]\} = 1,94$  она соответствует структурной формуле  $[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{14}] \cdot [m\text{H}_2\text{O}]$ . При  $x_{\text{Fe(III)}} < 0,25$  и  $R = 2$  структуры GR и Fe(OH)<sub>2</sub> образуются в равном количестве, а при  $x_{\text{Fe(III)}} = 0,25$  все ионы Fe(III), находящиеся в растворе, переходят в структуру Green Rust. Продолжением данных исследований стала работа [55], в которой исследовано распределение СДГ разного анионного состава. В качестве переменной выбрано соотношение  $x = n[\text{Fe(III)}]/\{n[\text{Fe(II)}] + n[\text{Fe(III)}]\}$ . Так, для GR(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) при общей концентрации  $[\text{Fe}] = 4 \cdot 10^{-1}$  М и добавке 0,8 М раствора NaOH  $x$  равен: 0; 0,1; 0,14; 0,17; 0,2; 0,25; 0,33; 0,5; 0,67; 1,0. Суспензию GR(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) готовили из раствора солей FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O и Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O при соотношении  $x = 0; 0,33; 0,4; 0,5; 1,0$  ( $[\text{Fe}] = 6,7 \cdot 10^{-2}$  М) + 0,57 М раствор Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Еще один образец GR(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) был приготовлен при ( $[\text{Fe}] = 6,7 \cdot 10^{-2}$  М) с соотношением  $x = 0,25$  при введении 0,57 М раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Другим параметром при построении диаграмм выбрано соотношение  $R = n[\text{OH}^-]/\{n[\text{Fe(II)}] + n[\text{Fe(III)}]\}$ , где  $n[\text{OH}^-]$  показывает количество молей гидроксила, введенных в систему. Кривые титрования, полученные в ходе эксперимента, аналогичны кривым, приведенным в работе [54]. Структура сульфатного Green Rust, сформировавшегося в ходе эксперимента, точно соответствует формуле  $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \sim 8\text{H}_2\text{O}$ , в то время как карбонатный Green Rust имеет переменный состав  $[\text{Fe}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+} \cdot [(x/n)\text{CO}_3^{2-} \cdot m\text{H}_2\text{O}]^{x+}$ , где значение  $x$  находится в диапазоне  $\sim 0,25 < x < 0,33$ .

Таким образом, в настоящее время отработана методика получения Fe(II)–Fe(III)–СДГ раз-

личного анионного состава при окислении суспензии Fe(OH)<sub>2</sub> кислородом и другими окислителями или при совместном осаждении солей Fe(II) и Fe(III) в инертной атмосфере и разработаны методические приемы их консервации. Комплексный анализ данных позволяет управлять процессом структурообразования с получением Green Rust определенного типа. Воспроизводимые структуры СДГ могут быть использованы в качестве стандартных образцов для дальнейших исследований или в качестве сырья для получения наноразмерных железо-кислородных соединений с уникальными физико-химическими и коллоидно-химическими свойствами.

### Электрохимический синтез структур Fe(II)–Fe(III)–СДГ

Электрохимический синтез Fe(II)–Fe(III)–СДГ проводят при изменении потенциала электрода (в потенциостатических условиях) и тока, проходящего через электрод (в гальваностатических условиях); на поверхности железного электрода и инертных подложек — золота, платины, серебра. Использование данного метода позволяет получать устойчивые структуры Green Rust определенного химического состава и моделировать окислительно-восстановительные процессы, проходящие в условиях окружающей среды. Традиционно электрохимические исследования коррозионного процесса проводятся в аэрируемом электролите с измерением потенциала разомкнутой цепи, значение которого находится между равновесными потенциалами систем Fe(II)/Fe и O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Для эксперимента используют классическую ячейку с тремя электродами и вращающимся рабочим дисковым электродом. Температура проведения процесса — порядка 25 °С, дисперсионная среда — слабощелочная.

Первый способ электрохимического формирования слоя GR основывается на электроокислении поверхности железного (стального) электрода при заданных параметрах — значении pH, составе электролита, потенциале, окислителе. Процесс контролируется методом вольтамперометрии (Voltammetry), который дает численную информацию об электрохимических реакциях [61, 63].

Методологически синтез  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  на поверхности полированного железного дискового электрода (99,5% Fe) [63] проводят в электрохимической ячейке с платиновым измерительным электродом, заполненной 0,2 М раствором электролита ( $\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$ ) при  $\text{pH} = 9,6$  и  $T = 25^\circ\text{C}$ . Потенциал выражен по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения, заполненному 0,1 М раствором  $\text{NaCl}$  ( $E = 0,28$  В). После формирования слоя GR рабочий электрод промывают деаэрированной водой, высушивают в атмосфере аргона и замораживают жидким азотом для дальнейших исследований. Варьирование значений  $\text{pH}$ , потенциала и соотношения карбонат/бикарбонат позволяет создать условия, при которых на поверхности электрода формируется исключительно фаза GR без примесей других продуктов окисления — сидерита или гетита. Стабильная структура GR с общей формулой  $[\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{12}]^{2+} \cdot [\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  была получена при потенциостатическом окислении ( $E = -0,72$  В). Электрохимический синтез GR допускает наличие в его структуре (межслоевом пространстве) двух видов анионов — карбоната и хлорида. По данным ТЕМ (transmission electron microscopy — трансмиссионной электронной микроскопии), кристаллы GR — гексагональные призмы диаметром до 1 мкм, что превышает размеры аналогичных структур, полученных в процессе окисления  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в присутствии кислорода [61]. Структурообразование проходит в две стадии: первая — в области потенциалов  $-0,75 \div -0,6$  В металл окисляется с образованием GR; вторая — при потенциале  $-0,3$  В GR окисляется до  $\text{FeOOH}$ . Механизм формирования  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ , по мнению авторов, связан с совместным осаждением комплексов  $\text{FeHCO}_3^+$ ,  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ , что согласуется с исследованиями потенциал-зависимого анодного растворения железа [38, 39]. Способность  $\text{Fe}(\text{II})$ -форм к химическому и электрохимическому окислению, совместному осаждению с веществами, содержащими  $\text{Fe}(\text{III})$ , и образованию GR, показана и в работах [51, 65]; менее вероятно, по мнению авторов, окисление  $\text{Fe}(\text{II})$  в структуре решетки  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  с интеркалированием анионов  $\text{CO}_3^{2-}$  [63].

Формирование  $\text{GR}(\text{Cl}^-)$  на поверхности железа исследовано методами потенциометрии, MS (Möss-

bauer spectroscopy — мёссбауэровской спектроскопии) и XRD [51]. Электрохимическую ячейку заполняли 1 М л<sup>-1</sup> раствором  $\text{KCl}$ ; рабочий электрод — фольга  $\alpha\text{-Fe}$  (99,5%); измерительный — платиновая проволока; электрод сравнения — каломельный. Согласно экспериментальным данным, в течение первых 30 мин потенциал остается постоянным, а затем по мере окисления  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и образования  $\text{GR}(\text{Cl}^-)$  он возрастает. На втором этапе значение потенциала выходит на плато, далее он растет, что, очевидно, связано с окислением  $\text{GR}(\text{Cl}^-)$  и его трансформацией в  $\text{FeOOH}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [36]. Точная формула  $\text{GR}(\text{Cl}^-)$  имеет вид  $\text{Fe}_4(\text{OH})_8\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . При значении  $\text{pH} \sim 9,0$  и потенциале  $-0,55$  В на поверхности электрода идентифицируется  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , магнетит с примесью гетита, а при  $-0,35$  В —  $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ .

При электрохимическом окислении водных суспензий  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в присутствии ряда анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) в качестве промежуточных продуктов реакции образуется  $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ ,  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  или  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  [67]. Наличие в дисперсионной среде нескольких анионов приводит к их конкуренции в структуре СДГ. Например, при окислении  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в присутствии анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  образуется  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ , а формирование  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  отмечено только при малых концентрациях  $\text{CO}_3^{2-}$ , которых недостаточно для фазовой трансформации  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . В данном исследовании было выделено две стадии окисления структуры GR, первая из которых — вторичное (непрямое) окисление  $\text{Fe}(\text{II})$  в структуре GR без трансформации решетки, вторая — общее окисление GR с ее трансформацией в  $\text{FeOOH}$ .

Моделирование формирования СДГ в условиях конкуренции анионов показано в работе [68]. Процесс проводили в трехэлектродной ячейке: значение  $\text{pH}$  определяли стеклянным электродом, измерительный электрод — платиновый, электрод сравнения — насыщенный каломельный (все потенциалы приведены к стандартному водородному электроду); рабочий электрод — стальной E24 (98,2% Fe; 0,122% C; 0,206% Si; 0,641% Mn; 0,016% P; 0,131% S; 0,118% Cr; 0,02% Mo; 0,105% Ni и 0,451% Cu). Структуру GR синтезировали в карбонатно-бикарбонатном и в хлорид-сульфатном электролитах при соотношениях  $\{[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}]\} =$



$=1/12$ ,  $\{[Fe^{2+}]/[OH^-]\}$  соответственно 1 и 0,58. После проведения синтеза на поверхности электрода идентифицированы структуры  $GR(CO_3^{2-})$  и сидерита  $FeCO_3$ . При контакте электрода с морской водой (хлорид-сульфатный электролит) на его поверхности формируются  $GR(SO_4^{2-})$  и  $GR(Cl^-)$ .

Электрохимические исследования структурообразования на поверхности низкоуглеродистой стали в деаэрированном карбонатно-бикарбонатном буфере ( $pH = 10,3$ ) [23] позволили выделить на поляризационных кривых три отдельных участка: активный (а) — характеризуется тафелевским наклоном  $125 \pm 5$  мВ, зависящим от концентрации хлоридов, переходный от активного к пассивному (б) и пассивный (в). В активной области добавка 0,1 — 2,0 М NaCl дает только небольшой активирующий эффект (порядок реакции  $\sim 0,1$ ), что объясняют формированием на поверхности электрода железо-гидроксикарбонатных комплексов, а не  $GR(Cl^-)$ . В пассивной области на поверхности электрода образуется смесь  $FeOOH$  и  $Fe_2O_3$  [23].

Обратимость окислительно-восстановительного процесса в структуре Fe(II)–Fe(III)–СДГ показана в работе [69]. Синтез  $GR(CO_3^{2-})$  и  $GR(SO_4^{2-})$  [53, 70] проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке, заполненной насыщенными аргоном 0,4 М растворами  $NaHCO_3$  или  $Na_2SO_4$ . Рабочий электрод — железный (99,5%); измерительный — платиновая проволока; электрод сравнения — хлорсеребряный, помещенный в стеклянную пористую емкость, которая заполнена 0,1 М NaCl (+280 мВ). В систему вводили 1 М раствор  $FeCl_2$ , значение  $pH$  9,0–9,5 определяли с помощью раствора NaOH. Окисление происходило естественным путем в течение 25 мин после прекращения подачи аргона, в результате значение  $pH$  в системе  $GR(SO_4^{2-})$  уменьшалось, а в  $R(CO_3^{2-})$  — оставалось постоянным. Далее осадки GR промывали и высушивали в атмосфере аргона и доокисляли в течение 1 ч кислородом воздуха. Полученные таким образом структуры GRc–Fe(III) и GRs–Fe(III) восстанавливали электрохимическим путем в гальваноконтакте: коррозионностойкая сталь (анод) — композит из GRc–Fe(III) или GRs–Fe(III) + графит (катод), 20% и 80% соответственно, при  $I_c = -100$  мА. На хронопотенцио-

метрической кривой участок псевдоплато относится к восстановлению GR–Fe(III), а ее снижение — к окончанию процесса и образованию структур  $GR(CO_3^{2-})$  и  $GR(SO_4^{2-})$ .

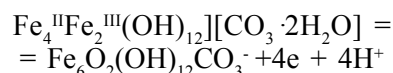
Электрохимический синтез СДГ используют при моделировании коррозионных процессов в условиях атмосферной [71] и морской коррозии [72]. В работе [73] на основании данных XRD исследовано коррозионное формирование структур на поверхности железа и железокремниевое сплава в условиях сухой и влажной атмосферы, которую создавали при помощи воды и силикагеля. Для эксперимента выбраны электроды из чистого железа (Fe) и из сплава железо + 2 масс.% кремния (Fe-Si). На поверхность электродов капали растворы 0,2 масс.% NaCl или 0,2 масс.%  $Na_2SO_4$ , увлажненную поверхность образцов покрывали слоем органического вещества и оставляли на 24 ч при доступе воздуха. Далее шприцем извлекали продукт коррозионного процесса и наносили его на полиамидную (капроновую) пленку. Вторую часть эксперимента проводили в искусственных условиях сухой и влажной атмосферной коррозии. При контакте Fe-Si с раствором NaCl на поверхности происходит образование  $GR(Cl^-)$  —  $Fe^II_3Fe^{III}(OH)_8Cl \cdot nH_2O$  [36, 51]. По данным XRD, после высушивания данного образца GR окисляется до  $FeOOH$ . При контакте Fe-Si с раствором  $Na_2SO_4$  на влажной и сухой поверхности электрода образуется только фаза  $GR(SO_4^{2-})$ . При контакте железного электрода с растворами NaCl и  $Na_2SO_4$  во всех условиях эксперимента образуются смеси Green Rust с общей формулой  $Fe^II_4Fe^{III}_2(OH)_{12} \cdot nH_2O$  [43] и  $FeOOH$ .

Второй способ электрохимического синтеза СДГ — их формирование на инертных подложках [17, 70, 74]. Такой подход позволяет проводить ряд операций с образцом (промывку, высушивание, перенесение в другие условия, дополнительную обработку), комбинировать электрохимические исследования *in situ* с другими методами, например Raman microprobe; проводить ряд исследований *ex situ* (SEM — scanning electron microscopy, EXAFS — the extended X-ray absorption fine structure, XANES — X-ray absorption near edge structure) без введения дополнительных реагентов. Принцип формирования слоя GR на инертной

подложке состоит в электрохимическом окислении растворенных компонентов, содержащих Fe(II), в присутствии соответствующих анионов, и электроосаждении железо-кислородных частиц на поверхности электрода. Как правило, материалом таких электродов служат драгоценные металлы — золото, платина, серебро. Например, в работе [17] электрод — промытый и высушенный в атмосфере аргона полированный золотой диск (99,95% Au). Состав электролитов: для получения  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  —  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{GR}(\text{Cl}^-)$  —  $\text{NaCl} + \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ M HCl}$ ;  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  —  $\text{NaHCO}_3 + \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 30\% \text{ NaOH}$ . В качестве комплексообразователя во все системы добавляли 1-метил-имидазол (99-процентный), системы хлоридного и сульфатного GR буферировали при  $\text{pH} \sim 7,0$ . Растворы готовили в деаэрированной аргоном дистиллированной воде. Электрод сравнения — хлор-серебряный, измерительный электрод — золотая проволока. Условия эксперимента подобраны по данным диаграмм Пуэрбэ [36, 43, 44, 65, 66].

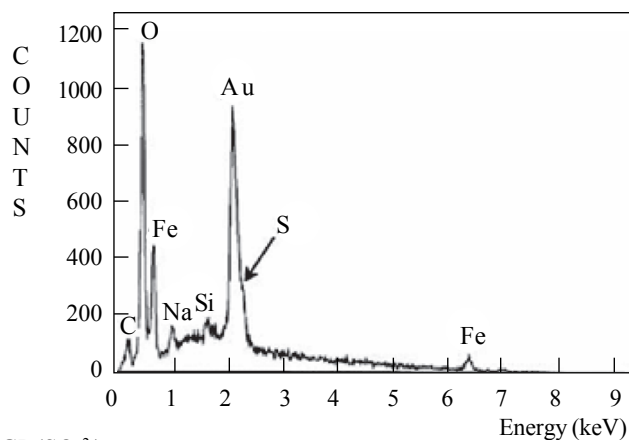
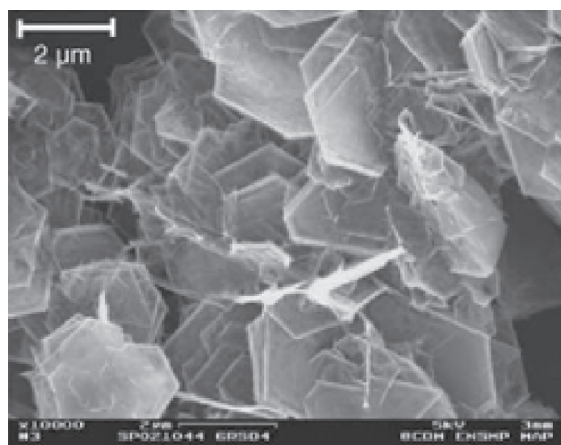
Параметры проведения электрохимического синтеза, при которых на поверхности золота образуются всегда одинаковые стабильные структуры GR, соответствующие  $\text{pH}$  8,0–9,5; потенциалу разомкнутой цепи:  $-0,4 \div -0,6 \text{ В}$ ; в гальваностатических условиях  $I_{\text{imp}}: +1 \div +50 \text{ мА}$ ; в потенциостатических —  $\Delta E: +20 \div +150 \text{ мВ}$ . Типичная зависимость потенциала от времени характеризуется его падением от  $-0,42$  до  $-0,5 \text{ В}$ , а далее — небольшим ростом до  $-0,47$  и образованием псевдоплато, связанным с зарождением и развитием фаз [75]. Электрохимически синтезированный  $\text{GR}(\text{Cl}^-)$  имеет тонкодисперсную структуру (SEM) и отличается высокой пористостью (XRD), что усложняет идентификацию отдельных частиц. Из-за малой толщины слоя  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  (0,7 нм) и наложения частиц в EDS-спектре (energy dispersive spectrometry) пик золота не обнаружен. Структура  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  образует микрометровые гексагональные пластинки, аналогичные частицам, полученным при совместном осаждении солей железа в растворе [18]. На рис. 2 [17] приведены электронные микрофотографии структур СДГ различного анионного состава, полученные на поверхности золотого электрода.

Дальнейшие исследования электрохимического синтеза слоев карбонатного и сульфатного Green Rust показали, что в его основу положены два принципа — изменения локального значения  $\text{pH}$  или изменения окислительного состояния железа:  $\text{Fe(II)}, \text{Fe(II)} + \text{Fe(III)}, \text{Fe(III)}$  [74]. Метод локального изменения  $\text{pH}$  состоит в проведении электрохимической реакции, при которой приэлектродный слой подщелачивается, например вследствие образования гидроксидов за счет восстановления растворенного кислорода, нитратов, броматов или воды [76], при этом катионы и комплексы железа образуют структуры на поверхности электрода. К недостатку данного метода синтеза относится образование сопутствующих структур оксигидратов и оксидов железа [45]. Электрохимический синтез СДГ при изменении степени окисления катионов железа дисперсионной среды осуществляют в электрохимической ячейке по методике, приведенной в работе [17]. В качестве рабочих электродов используют золотой (99,95% Au) и серебряный (99,95% Ag) диски; диапазон температур электролита  $25\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Структуры  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  получают на поверхности серебряного электрода в гальваностатических условиях ( $\text{pH} = 8,9$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  в растворе  $0,4 \text{ M NaHCO}_3/0,1 \text{ M}$  1-метил-имидазол/ $0,01 \text{ M FeCl}_2$ ). После формирования слоя диск переносят в деаэрированный раствор  $0,4 \text{ M NaHCO}_3$  при  $\text{pH} = 9,5$ . Гальваностатическое окисление проводят при  $I = 16,7 \text{ мА см}^2$ ; плато потенциала при  $-0,5 \text{ В}$  относится к стадии окисления слоя:  $\text{Fe(II)}(\text{синтез}) \rightarrow [\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{12}] \cdot [\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  (окисление)  $\rightarrow \text{Fe(III)}$ . При  $T > 50 \text{ }^\circ\text{C}$  в ходе окислительного процесса образуется единственная фаза оксигидрокарбоната  $\text{Fe(III)} \text{ Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$  (гексагональная морфология частиц); твердофазная реакция электрохимического окисления карбонатного GR в оксигидрокарбонат  $\text{Fe(III)}$  (анодный пик при  $-0,32 \text{ В}$ ) имеет вид [74]:

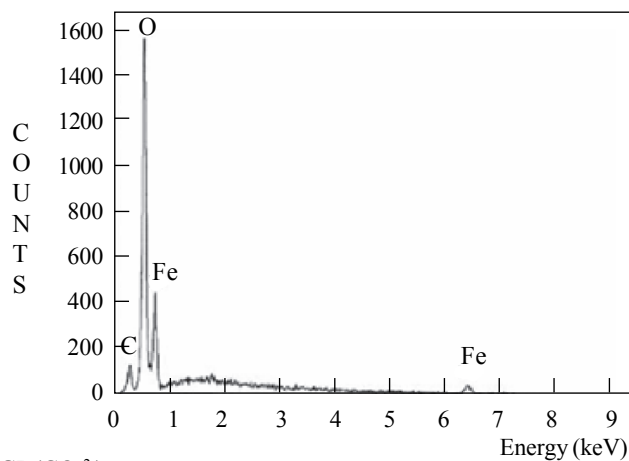
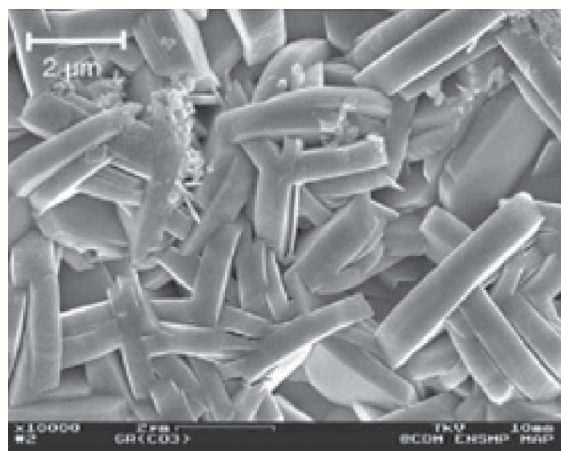


Катодное твердофазное восстановление оксигидрокарбоната  $\text{Fe(III)}$  в  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  происходит при  $-0,48 \text{ В}$ .

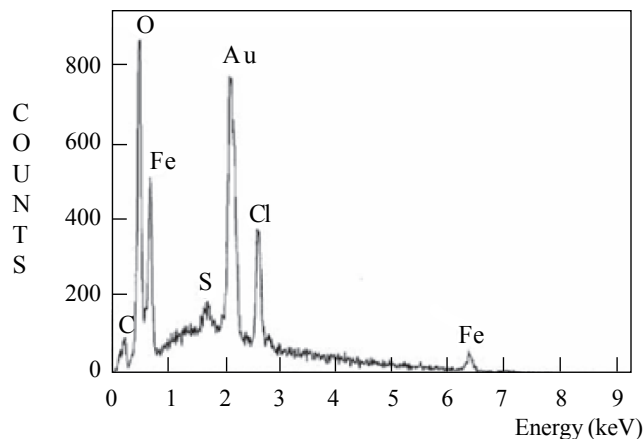
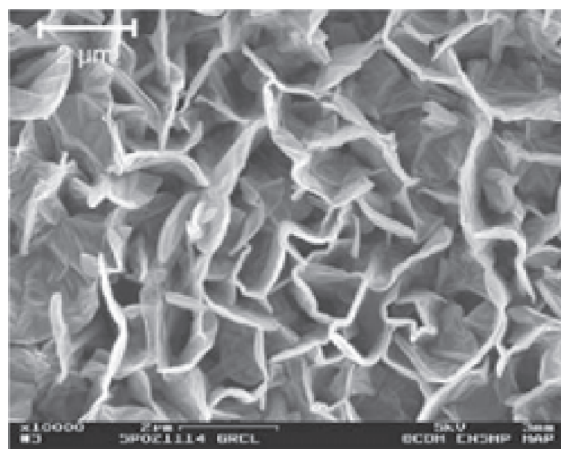
Исследование формирования слоев карбонатного и сульфатного GR в потенциостатических



a) GR(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)



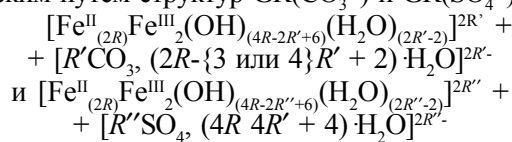
b) GR(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)



c) GR(Cl)

Рис. 2. SEM-изображения и EDS-спектры (энергодисперсионные) электроосажденных слоев GR на золотой подложке: (a) – GR(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), (b) – GR(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), (c) – GR(Cl) [17]

условиях на инертном (золотом) электроде [77] по методике, описанной в работе [17], показало, что начальный рост плотности тока связан с формированием зародышевых фаз [57], а последующее уменьшение плотности тока авторы объясняют высокой электропроводностью новообразованных структур. Плотность тока для проведения электросинтеза в бикарбонатном электролите —  $100 \text{ мС} \cdot \text{см}^{-2}$ , в сульфатном —  $50 \text{ мС} \cdot \text{см}^{-2}$ . Авторами работы [77] предложены общие формулы для синтезированных электрохимическим путем структур  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  и  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ :



Соотношение  $R = \text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$  зависит от концентрации растворенного Fe(II), поступающего на поверхность электрода; оно возрастает в катодной области значений потенциала. Значение  $R$  для  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-}) \sim 2,0-2,5$ , а для  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-}) \sim 2,0-2,2$ . При  $R$  ниже 2,0 в составе твердой фазы образуются смеси Green Rust и, соответственно, Fe(III)-оксигидрокарбонатов и Fe(III)-окси-гидроксисульфатов. Соотношения  $[\text{CO}_3^{2-}/\text{Fe(III)}] = R' \sim 1,0-1,3$ , а  $[\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe(III)}] = R'' \sim 1,1-1,4$ .

Как следует из изложенного выше материала, структура Fe(II)–Fe(III)–СДГ неустойчива и в ходе окисления (в том числе и электрохимического) подвергается фазовым трансформациям. Данное свойство может быть использовано для получения химически чистых железо-кислородных структур, например лепидокрокита. В растворах формирование  $\gamma\text{-FeOOH}$  из GR осуществляется в присутствии ряда анионов (сульфата, хлорида и бикарбоната) в диапазоне pH 5–8 [6, 14, 53, 78]. Пример электрохимического синтеза  $\gamma\text{-FeOOH}$  на золотой подложке при фазовой трансформации структур  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  и  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  приведен в работе [79]. Процесс проходит стадии формирования слоя GR на электроде [17] и его электрохимического окисления. По указанной методике золотой электрод с пленкой GR удаляют из раствора, промывают деаэрированной дистиллированной водой и помещают в электрохимическую ячейку, содержащую раствор  $0,1 \text{ М NaCl} + 0,05 \text{ М PIPES}$ , насыщенную аргоном при  $25^\circ\text{C}$ . Плотность тока при окислении  $-12,7 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ , потенциал  $-0,32 \div -0,35 \text{ В}$ ;

по окончании окисления он возрастает до значений выше  $+0,2 \text{ В}$ . По данным SEM, слои, образовавшиеся при окислении GR имеют сотовую (ячеичную) морфологию. Механизм фазовой трансформации GR в лепидокрокит включает промежуточную стадию растворения слоя GR и далее формирование из растворенных продуктов зародышей лепидокрокита по всей площади электрода [6, 53]. При этом продукты деструкции GR становятся исходным материалом для формирования зародышей лепидокрокита, что наблюдается по всей площади электрода [6, 53].

Наши исследования процессов формирования железо-кислородных структур в системах на основе железа и углерода показали: протолепидокрокиты (Green Rust) образуются в условиях ограниченного доступа кислорода, что наблюдается в диффузионном (приповерхностном) слое стального электрода [13]. Уменьшение скорости окисления продуктов анодного растворения железа — катионов Fe(II) в приэлектродном слое связано с локализацией окислительного процесса на поверхности, изменением локального значения pH и образованием первичной неустойчивой структуры  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , которая при недостатке окислителя трансформируется в GR [80]. Дальнейшее развитие Green Rust в приэлектродном слое связано с формированием структур морфологического железо-кислородного  $\gamma$ -ряда — лепидокрокита  $\gamma\text{-FeOOH}$ , маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [81].

Таким образом, электрохимический синтез структур Fe(II)–Fe(III)–СДГ проводят в гальваностатических и потенциостатических условиях на поверхности железа и сплавов на его основе или на инертных подложках при подборе определенного состава электролитов и параметров проведения процесса, что позволяет получать устойчивые однородные структуры. При контакте вращающегося дискового электрода с аэрируемой дисперсионной средой структуры протолепидокрокитов (Green Rust) развиваются в приэлектродном (диффузионном слое), что связано со специфическими условиями протекания электродного процесса.

### Роль микроорганизмов в процессе формирования структур Fe(II)–Fe(III)–СДГ

Структуры Fe(II)–Fe(III)–СДГ при участии микроорганизмов получают в лабораторных услови-

ях для моделирования природных процессов, проходящих, например, в абиотических условиях [4, 5] и при морской коррозии [2, 3]. В естественных условиях восстановление структур, содержащих Fe(III), в отсутствие доступа кислорода может проходить при участии некоторых видов микроорганизмов [82–86]. При повторном окислении СДГ другими видами микроорганизмов в системе одновременно восстанавливаются окисленные химические соединения другой природы [87]. Взаимодействие минералов, органических веществ и микроорганизмов в природных экосистемах подробно рассмотрено в работе [88].

Природа акцепторов электронов и путь генерации энергии микроорганизмами связаны с ферментативным дыханием, при котором окисление органического или неорганического донора электронов (энергетического субстрата) сопряжено с восстановлением внешнего акцептора электронов — молекулярного кислорода в аэробных условиях либо других органических или неорганических компонентов (нитратов, Fe(III), сульфатов и т. д.) в анаэробных условиях [89]. Среди основных видов бактерий, участвующих в редокс-цикле железа и некоторых комплексных геохимических процессах, следует выделить хемолитотрофные железокисляющие бактерии, способствующие образованию оксигидроксидов Fe(III) в кислых (*Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*) или в нейтральных средах (в аэробных условиях — *Gallionella ferruginea*).

Молекулярный механизм бактериального восстановления железа остается до конца не ясным, но, по мнению авторов работы [89], к данному метаболизму приспособлены две группы бактерий — неферментирующие (дышащие за счет железа) и ферментирующие железовосстанавливающие (IRB — *Iron-reducing bacteria*, DIRB — *Dissimilatory iron-reducing bacteria*). В первой группе факультативных анаэробных бактерий, таких как *Shewanella sp.*, или строго анаэробных бактерий, таких как *Geobacter sp.*, использующих для анаэробного дыхания Fe(III) в качестве конечного акцептора электронов [90], процесс восстановления может проходить по реакциям [89]:

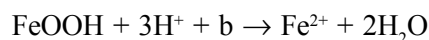
Fe(III) + органические вещества → Fe(II) + + CO<sub>2</sub> (или окисленные органические вещества)



При таких процессах IRB используют в качестве источника энергии органические вещества, например углерод, или неорганические вещества, например водород.

Для ферментирующих бактерий восстановление железа может сопровождаться ферментацией факультативно или проводиться исключительно анаэробными бактериями *Bacillus sp.* или *Clostridium sp.*, и в этом случае Fe(III) служит дополнительным конечным акцептором электронов:

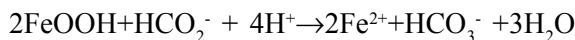
органический источник энергии + метаболит А → b + H<sup>+</sup> + ATP + метаболит B;



В работе [91] показано, что вид *Geobacter* является типичным представителем семейства восстановителей Fe(III) и преобладает в различных типах эндогенных отложений, где процесс восстановления проходит без формирования промежуточных продуктов, в то время как виды *Shewanella* [82] и *Geothrix* продуцируют дополнительные вещества, растворяющие Fe(III) с высвобождением электронов.

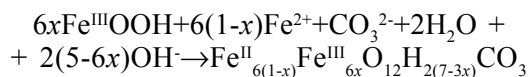
Исследование процессов формирования структур Fe(II)–Fe(III)–СДГ в природных абиотических условиях при участии микроорганизмов проведено в ряде работ [89, 92, 93]. В статье [89] исследованы комплексные процессы восстановления, растворения и выветривания дисперсных железосодержащих минералов и формирование Fe(II)–Fe(III)–СДГ (Green Rust) при участии некоторых видов микроорганизмов; методика проведения эксперимента предложена в работе [92]. Неферментирующие бактерии *Shewanella putrefaciens* были культивированы в анаэробных условиях (в атмосфере N<sub>2</sub>) при значении pH = 7,5. Акцептором электронов выбран лепидокрокит (80 mM по Fe(III)), донором электронов — метаноат (формиат) натрия 23–75 μM; для увеличения скорости транспорта электронов добавлено 100 μM антрахинон-2,6-дисульфоната (AQDS). Исследования показали зависимость потребления метаноата от образования продуктов восстановления Fe(II). При окислительно-восстановительной реакции между HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> и γ-FeOOH один моль метаноата используется для восстановления 2 молей Fe(III),

что сопровождается потреблением водорода и изменением значения pH от 7,2 до 9,0:



После 15 дней инкубационного периода в системе был использован избыток метаноата, что, по мнению авторов работы [89], связано с его частичной адсорбцией на Green Rust и/или сидерите. Бактериальное восстановление лепидокрокита с формированием GR без добавки AQDS описано в работе [92]; по своим характеристикам структура GR аналогична  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ , синтезированному химическим путем [40]. Формирование  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  при низком соотношении  $\{[\text{HCO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]\} < \sim 0,17$  культурой *Shewanella putrefaciens* исследовано в работе [93]. Полученные результаты наряду с данными по восстановлению ферригидрита с использованием *Shewanella sp.* показали главную роль IRB в формировании структур Green Rust в природных условиях [94–96].

Данное утверждение основывается на том, что DIRB участвуют в процессе восстановления Fe(III) с одновременным растворением соответствующих минералов, таким образом, они создают возможность прохождения реакций между дисперсионной средой, содержащей ионы Fe(II), и дисперсной фазой, содержащей катионы Fe(III). Продуцирование катионов Fe(II) связано с жизнедеятельностью IRB, а совместное осаждение Fe(II) со структурами оксигидратов железа FeOOH приводит к формированию Fe(II)–Fe(III)–СДГ [55]. В работе [61] показано, что восстановление DIRB лепидокрокита в природных условиях проходит при наличии в дисперсионной среде катионов Fe(II); уравнение реакции восстановления  $\gamma$ -FeOOH имеет вид:



Реакции взаимодействия компонентов Fe(II) и Fe(III) в абиотических условиях исследованы в ряде работ [17, 33, 46, 76].

Другим ареалом обитания микроорганизмов, участвующих в анаэробном восстановлении Fe(III), является морская вода. Результаты исследований коррозионного процесса в присутствии только одних сульфатредуцирующих бак-

терий SRB (*Sulfate-reducing bacterium*) приведены в работах [97–99]. Они показали, что одни виды SRB ускоряют коррозионный процесс при поглощении катодного водорода и образовании сульфидов железа, другие виды приобретают энергию, используя в качестве поставщика электронов железо [98], третьи используют водород с образованием сульфида водорода. Главной культурой в анаэробной коррозии среди SRB считается вид *Desulfovibrio species*, обладающий способностью к эффективному потреблению водорода. В работе [98] описан коррозионно-активный тип SRB (подобный *Desulfobacterium*), полученный в изолированных условиях в присутствии железа в качестве донора электронов. Он восстанавливает сульфаты непосредственно за счет металлического железа, что происходит быстрее, чем через стадию потребления свободного водорода обычными видами *Desulfovibrio*.

При моделировании природных процессов в лабораторных условиях используют комплекс специальных исследований. Например, анаэробный коррозионный тест [99] по исследованию коррозионного поведения стали API X70, погруженной в специфическую среду со штаммами термофильных сульфатредуцирующих бактерий, продолжался 32 дня при 50 °С, после его окончания были измерены значение pH, концентрации сульфатов  $\text{SO}_4^{2-}$  и сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$ . Анализ системы проводили по коррозионному потенциалу, линейному поляризационному сопротивлению и потенциодинамическим поляризационным кривым.

Исследование биопленок на поверхности корродирующих сталей в природных условиях (в морской воде) показало, что бактериальное сообщество обычно гетерогенно и коррозионный процесс проходит при участии как сульфатредуцирующих *Desulfovibrio caledoniensis* (SRB), так и железоредуцирующих *Clostridium sp. Uncultured* бактерий (DIRB) [85], так как поверхность оксидов железа является для них хорошим акцептором электронов [100]. Наличие в морской воде фазы пирита  $\text{FeS}_2$  часто приводит к активизированию деятельности SRB [101] и развитию на поверхности корродирующей стали преимущественно структур  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ , которые являются неотъемлемыми

компонентами продуктов морской коррозии [51, 67, 102]. DIRB обычно уменьшают скорость коррозии из-за высокой концентрации катионов Fe(II), связывающих  $O_2$  [103]. Поэтому определенный интерес представляет комплексный подход к исследованию влияния сульфат- и железоредуцирующих бактерий на формирование коррозионных биопленок [101, 104, 105].

Моделирование процесса формирования GR несколькими видами микроорганизмов проводили в лабораторных условиях при медленном восстановлении различных структур, содержащих Fe(III) [67]. Для исследований были взяты природные штаммы бактерий, которые далее использовались при формировании биопленок в лабораторных условиях [106–108]. В работах [68, 93, 110] исследован механизм взаимодействия SRB и DIRB при формировании структур СДГ на поверхности стали. В качестве примера можно привести работу [85], в которой исследовано бактериальное сообщество в биопленке коррозионного слоя на поверхности стали Q235 (C — 0,16; Mn — 0,53; Si — 0,30; P < 0,045; S < 0,055), погруженной на 1–2 года в морскую воду при  $T = 13,7$  °C (содержание растворенного кислорода  $8,4$  мг  $л^{-1}$ , соленость 32, pH 8,3; скорость течения  $0,1$  м  $с^{-1}$ ). В результате полигенетического анализа было показано, что в коррозионном слое присутствуют оба вида бактерий — SRB *Desulfovibrio caledoniensis* и DIRB *Clostridium sp. Uncultured*. Развитие SRB происходит в слое, прилегающем к поверхности металла, а DIRB — в среднем и внешнем слоях. Очевидно, что развитие Green Rust во внутреннем слое связано с участием обоих видов микроорганизмов (рис. 3). Изолированные SRB ускоряют коррозионный процесс, в то время как смесь анаэробных бактерий ингибирует коррозию, главный механизм которой, по мнению авторов работы [85], связан с бактериальным формированием структуры GR.

При наличии в системе “сталь — морская вода” одного вида бактерий (SRB) в результате реакции между поверхностными оксидами железа и сероводородом  $H_2S$  (сульфидом водорода), продуцируемым микроорганизмами, через 1–2 дня контакта образуются сульфиды железа — пирит  $FeS_2$ , пирротин  $Fe_{1-x}S$ , пирролизит  $Fe_2S$ . При более

продолжительном инкубационном периоде черный осадок сульфидов железа приобретает лаврово-зеленый цвет вследствие восстановления Fe(III) до ионов Fe(II). По данным исследований, внешний и средний слои, образованные на поверхности стали, сложены гетитом и лепидокрокитом с глобулярной и игольчатой морфологией частиц. Внутренний слой сложен  $GR(SO_4^{2-})$  в форме гексагональных пластинок и включениями сидерита  $FeCO_3$  в форме глобул. В гексагональных пластинах обнаружены следы активности обоих видов бактерий (рис. 3d).

В ходе коррозионного процесса в морской воде при участии микроорганизмов на поверхности железосодержащих материалов может развиваться несколько конкурирующих видов Fe(II)–Fe(III)–СДГ [93]. Для анаэробного катализа восстановления оксигидроксидов Fe(III) и лепидокрокита ( $\gamma$ -FeOOH) до ионов Fe(II) при различных концентрациях сульфата и формиата в качестве донора электронов использовали *Shewanella putrefaciens* (DIRB). Результаты показали, что в системе образуется два вида Green Rust —  $GR(CO_3^{2-})$  и  $GR(SO_4^{2-})$  и их соотношение зависит от концентраций бикарбонатов и сульфатов ( $R$ ). При  $R \geq 0,17$  формируется только  $GR(CO_3^{2-})$ , в то время как при  $R < 0,17$  образуется смесь  $GR(SO_4^{2-})$  и  $GR(CO_3^{2-})$  [93].

Таким образом, анализ полученных данных показал, что в специфических природных условиях при недостатке кислорода (в зонах перехода Fe(II)–Fe(III), в морской воде, грунтовых водах, почве) развитие Green Rust связано с железоредуцирующей деятельностью микроорганизмов. В одинаковых условиях образования GR имеют одинаковый состав, в анаэробных условиях доминирующей фазой является  $GR(CO_3^{2-})$ .

### Исследование структур Fe(II)–Fe(III)–СДГ (Green Rust) и их морфология

Fe(II)–Fe(III)–СДГ (Green Rust) сложены слоями гидроксидов железа, образующих октаэдры  $Fe^{II-III}(OH)_6$ , межслоевое пространство которых занято анионами и молекулами воды. В общем виде структуру Green Rust описывает формула  $[Fe^{II}_{(1-x)}Fe^{III}_x(OH)_2]^{x+} \cdot [(x/nA \cdot (m/n)H_2O)]^{x-}$  [18].



Идентификацию структур GR, исследование фазовых трансформаций, определение размеров структурных элементов проводят методом XRD (РФА — рентгенофазового анализа) [9, 14, 16–18, 22, 23, 26, 28, 30, 31, 36, 40, 43, 50–55, 60, 61, 63–65, 67–68, 70, 71, 73, 74, 79, 93, 109, 111, 113]. Более тонкие исследования валентного состояния ионов железа, химического состава, фазовых трансформаций осуществляют методом MS (мёссбауэровской спектроскопии) [93, 111]. На рис. 4 в качестве примера приведены МС-спектры хлоридного (а), карбонатного (b, c) и сульфатного (d) Green Rust [31]. Съемку спектров осуществляют при разных режимах — CEMS (conversion electron Mössbauer spectroscopy — конверсионная электронная мёссбауэровская спектроскопия) [68]; TMC (Transmission Mössbauer spectroscopy — транс-

миссионная мёссбауэровская микроскопия) [29, 31, 61, 63]; RC (Raman (micro-Raman) spectroscopy — рамановская (микрорамановская) спектроскопия) [18, 68]. Исследование морфологии частиц и их визуализацию проводят методами SEM (scanning electron microscopy — сканирующая электронная микроскопия) [17, 52, 53, 75, 79, 93, 112] и ТЕМ (transmission electron microscopy — трансмиссионная электронная микроскопия) [16, 18, 29, 54, 60, 61, 63, 113].

Рентгенофазовый анализ Green Rust, впервые выполненный в работе [9], показал существование двух типов кристаллических решеток СДГ (рис. 5) [31], получивших название GR1 и GR2. Данные исследования наряду с работами [114, 115] показали, что Green Rust имеет гексагональную решетку, в которой слои упакованы как по куби-

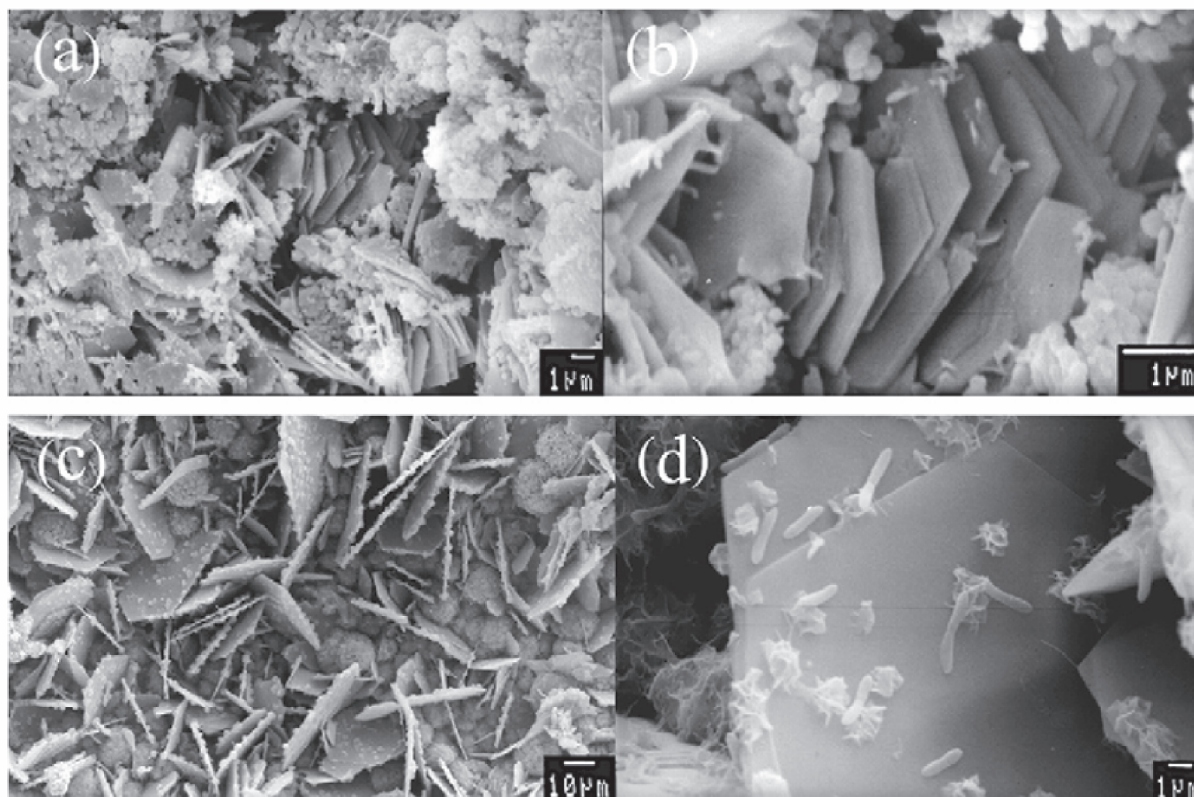


Рис. 3. SEM-изображения внутреннего слоя ржавчины, образующейся на поверхности стали, помещенной в морскую воду: (a) и (b) – в течение одного года, (c) и (d) – в течение двух лет. Структура Green Rust ( $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ ) предположительно в форме гексагональных пластинок; (d) – бактерии (сульфат- и/или железоредуцирующие), находящиеся на больших и малых пластинках [85]



ческому, так и по гексагональному закону с периодами в 9 (GRI) и 4 (GRII) слоев плотнейшей упаковки атомов кислорода. В более поздней работе [78] было подтверждено существование GRI и GR II, различающихся между собой соотношением катионов Fe(II) и Fe(III), соответственно 2:1 и 1:1. Условно им были приписаны формулы: GRI —  $[\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}_1\text{O}_x(\text{OH})_y]^{(7-2x-y)+}$  и GRII —  $[\text{Fe}^{2+}_1\text{Fe}^{3+}_1\text{O}_x(\text{OH})_y]^{(5-2x-y)+}$ .

GRI и GR II принадлежат к разным сингониям и отличаются типом кристаллических решеток [116]: пространственная группа GRI —  $R\bar{3}m$ , кристаллическая решетка — гексагональная, аналогичная решеткам гидроталсита  $[\text{Mg}^{\text{II}}_4\text{Al}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} \cdot [\text{CO}_3^{2-} \sim 3\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  [117] или пирроаурита  $[\text{Mg}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}]^{2+} \cdot [\text{CO}_3^{2-} \sim 4\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  [118]. Структура GRII относится к тригональной пространственной группе  $P\bar{3}m1$ .

Различие в строении кристаллических решеток Fe(OH)<sub>2</sub>, GRI и GRII — укладке гидроксидных слоев и организации межслоевого пространства — описано на основании данных XRD и МС в работах [31, 120]. На рис. 6 [31] изображена схема послыоного строения основных СДГ.

Структуру Fe(OH)<sub>2</sub> составляют плотно упакованные слои гидроксила, в которых расстояние между двумя соседними ионами OH  $a = 0,3263$  нм [9, 28]. Общая последовательность укладки слоев Fe(OH)<sub>2</sub> вдоль оси третьего порядка обозначается буквами *A, c, B, V, A...*, где слой *V* обозначает вакантные позиции. В позициях между *c* слоями OH (*A* и *B*) Fe(II) образует гексагональный слой с расстоянием между катионами Fe(II) 0,3262 нм. Гидроксид Fe(II) имеет тригональную решетку Браве с пространственной группой  $P\bar{3}m1$ .

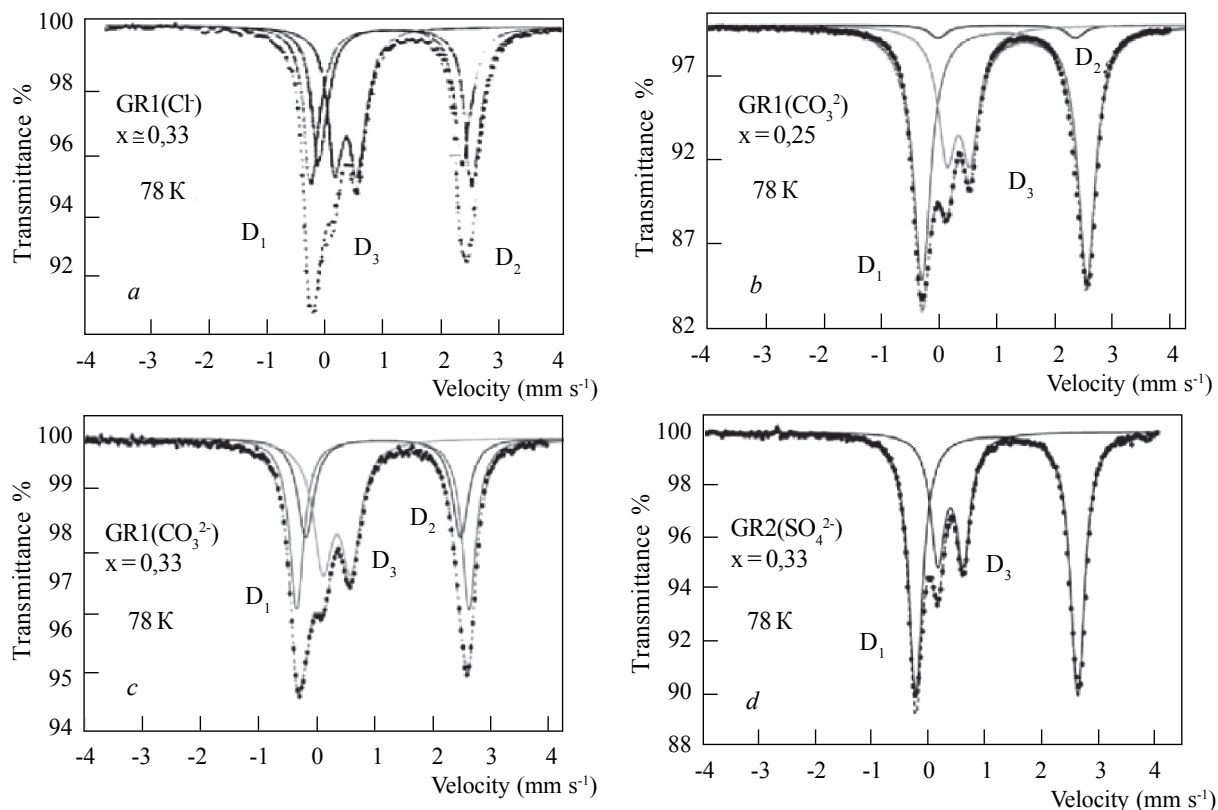


Рис. 4. Мёссбауэровские спектры, измеренные при 78 К (–195 °С) в четырех разных Green Rust: (a) – GRI(Cl⁻) при соотношении  $x = [\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}_{\text{общ}}] = 0,33$ ; (b) – GRI(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) при  $x = 0,25$ ; (c) – GRI(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) при  $x = 0,33$  и (d) – GRII(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) при  $x = 0,33$ . D1 и D2 (квадрупольный дублет) относятся к структурным элементам Fe<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O) и Fe<sup>II</sup>(анион) соответственно, в то время как D3 относится к состоянию Fe(III) [31]

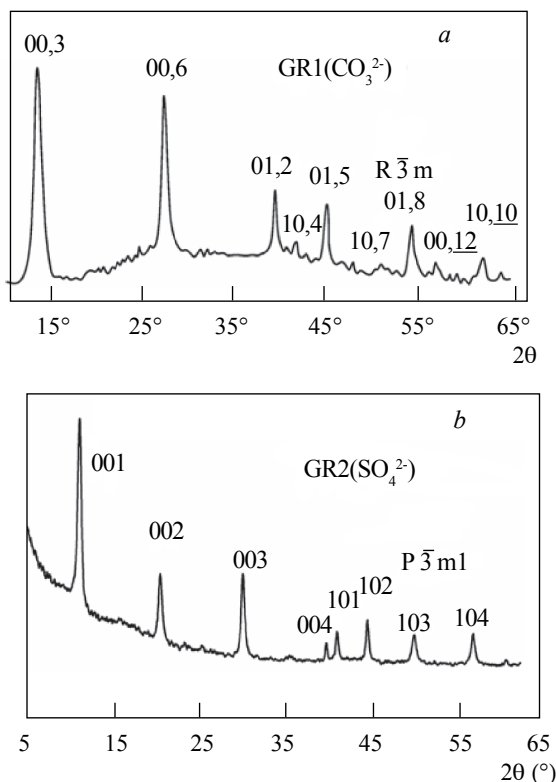


Рис. 5. Дифрактограммы GRI и GRII (излучение  $\text{CoK}_{\alpha 1}$  с  $\lambda = 0,1789$  нм): (a) – гидроксикарбонатный  $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$ ; (b) – гидроксисульфатный  $\text{GRI}(\text{SO}_4^{2-})$  [31]

Исследование структуры  $\text{GR}(\text{OH})$  проведено в работе [20]; она относится к GR первого типа и соответствует формуле  $\text{Fe}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2 \cdot [x\text{OH} \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}]^x$ . Структуры  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{GR}(\text{OH})$  различаются между собой порядком укладки слоев гидроксила ( $\text{OH}^-$ ):  $ABA\dots$  и  $ABBCCA\dots$ . При изменении соотношения катионов  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$  2; 1 и 1/2 экспериментально были получены структуры  $\text{Fe}_3(\text{OH})_7$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_5$  и  $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$  [20, 64, 119].

Образование структур других GRI происходит при внедрении в вакансии V либо моновалентных анионов, таких как галогениды Cl $^-$ , Br $^-$ , F $^-$ , либо двухвалентных, например  $\text{CO}_3^{2-}$ ; при этом исходная тригональная решетка  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  трансформируется в ромбоэдрическую  $R\bar{3}m$ . Общий порядок укладки слоев GRI может быть обозначен как A, c, B, i, B, a, C, j, C, b, A, k, A, где i, j, k — анионы в межслоевой позиции [31, 87]. Ближний порядок ионного взаимодействия в структурах GRI был

исследован в работе [20] на примере сферических (Cl $^-$ ) и планарных ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) анионов. Он образуется при электростатическом отталкивании катионов внутри гидроксидного слоя и анионов внутри межслоевого пространства и притяжении между ионами противоположных знаков обоих слоев и распространяется вдоль оси третьего порядка, что обеспечивает стабильность всей структуры GRI.

Структура  $\text{GR}(\text{Cl}^-)$  описана в работе [20]; общая формула соединения  $[\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8]^+ \cdot [\text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$ , параметры решетки:  $a = 0,3190_1$  и  $c = 2,385_6$  [40, 51, 60].

Тригональную структуру формируют слои  $\text{OH}^-$ , уложенные в последовательности AB BC CA. Слои Fe расположены выше и ниже слоев хлора в позиции V и  $\Delta$ , т. е. в позициях a и c, если хлор находится в позиции b. Таким образом, прослеживается последовательность укладки слоев  $\text{OH}^-$  — Fe —  $\text{OH}^-$  — Cl $^-$  —  $\text{OH}^-$  — Fe —  $\text{OH}^-$ ..., соответствующая A, c, B, b, B, a, C... [51]. Катионы Fe(II) и Fe(III) внутри гидроксидного слоя произвольно распределены между октаэдральными позициями. Межслоевое пространство состоит из ионов Cl $^-$  и атомов кислорода, относящихся к неупорядоченным молекулам воды, но расположенных по оси третьего порядка и соединенных с двумя ионами  $\text{OH}^-$ , смежными с гидроксидным слоем. Ионы хлора и молекулы воды не связаны между собой и занимают различное положение в структуре междуслоя. Для сохранения электронейтральности структуры внедрение одного аниона Cl $^-$  сопровождается окислением одного иона Fe(II). Большой диаметр иона хлора (0,362 нм) по сравнению с диаметром  $\text{O}^{2-}$  (0,280 нм) и расстоянием между слоями гидроксила (0,3262 нм) приводит к тому, что внедрение в межслоевое пространство Cl $^-$  исключает заполнение ближайшего соседнего положения другим ионом. Таким образом, шесть позиций в окружении иона Cl $^-$  внутри гексагонального слоя остаются свободными, а минимальное расстояние между соседними анионами Cl $^-$  составляет  $a \cdot \sqrt{3} = 0,438$  нм. Свободные позиции в межслоевом пространстве могут в произвольном порядке заполняться молекулами воды [20]. Степень заполнения анионами межслоевого пространства для  $\text{GR}(\text{Cl}^-)$  находится в пределах  $\sim 0,25 \leq x \leq 1/3$ , а  $y \leq (1-x)$ ; любая позиция, не за-

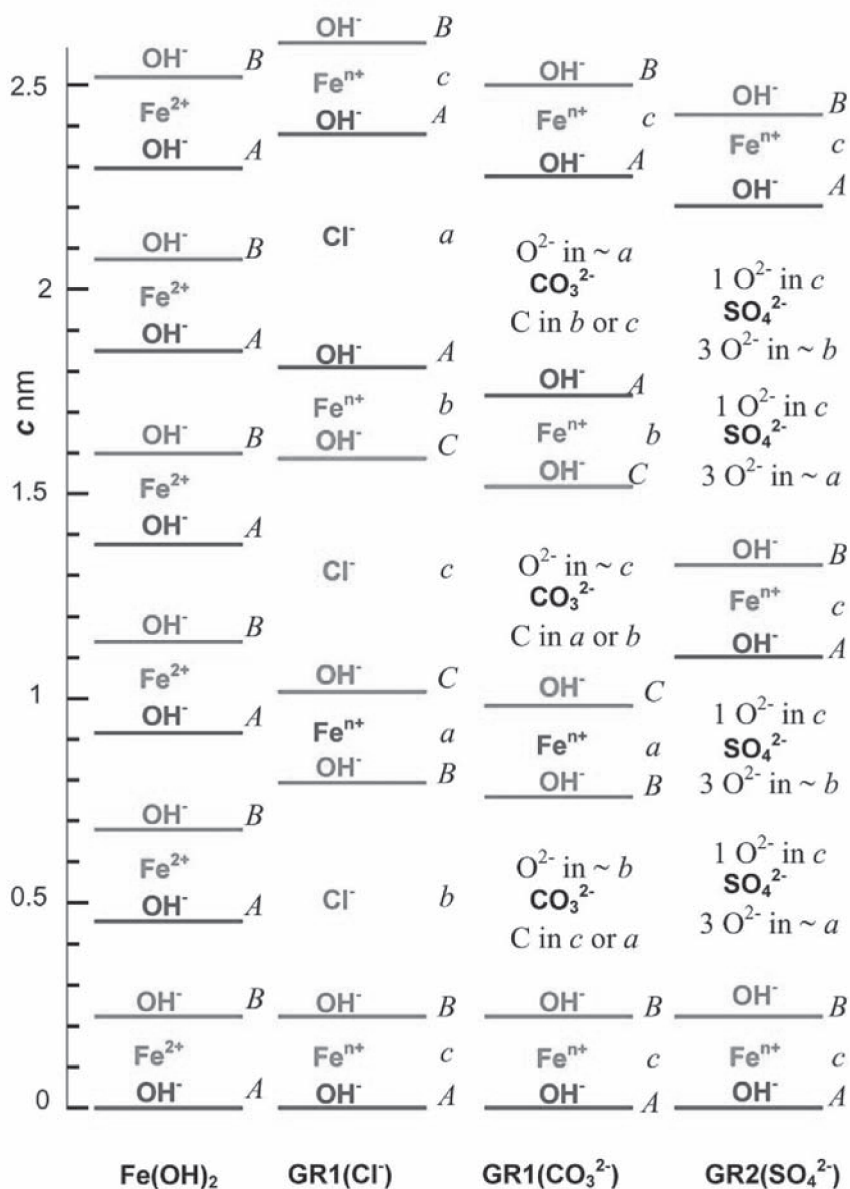


Рис. 6. Последовательность укладки вдоль оси третьего порядка с сохранением масштаба слоев катионов железа, гидроксила и межслоевого анионного пространства, где *a* – Fe(OH)<sub>2</sub>, *b* – GR(Cl<sup>-</sup>), *c* – GR1(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), *d* – GR2(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Позиции A, B, C и a, b, c показывают расположение гидроксила и других ионов в структуре гексагональной решетки [31]

нятая хлором, может быть занята молекулой воды или оставаться вакантной.

В работе [20] подробно рассмотрены различные варианты взаимного расположения ионов Fe(III) и хлора, который может находиться в *цис*- и

*транс*-конфигурациях, координируя при этом в первом случае 4 катиона железа, а во втором — 5.

В зависимости от ближайших ионов, с которыми соседствует железо, в структуре решетки GR выделяют ионы Fe(III), которые коорди-

нируются с анионами междуслоя,  $Fe^{II}(A^-)$ , где  $A^-$  — анион, с которым связаны ионы  $Fe(II)$ , и  $Fe^{II}(H_2O)$ , который не имеет связи с интеркалированными анионами, а его ближайшими соседями являются молекулы воды.

Сравнительный анализ структур  $GR(Cl^-)$  и  $GR(OH^-)$ , проведенный в работе [20], показал, что из-за большого размера иона хлора в структуре  $GR(Cl^-)$  всегда недостает одной молекулы воды, в то время как в структуре  $GR(OH^-)$  все позиции заняты  $OH^-$  или молекулами воды. По мере окисления  $GR(Cl^-)$  соотношение  $Fe(II)/Fe(III)$  уменьшается вследствие интеркалирования ионов хлора вместо молекул воды, в то время как для трансформации  $Fe(OH)_{(2+x)}$  в  $GR(OH^-)$  достаточно депротонирования молекулы воды *in situ*.

Параметры кристаллической решетки  $GR(CO_3^{2-})$ , тоже относящегося к первому типу, составляют  $a = 0,3160_5$  и  $c = 2,224_5$  [40, 60]. Конфигурация анионов  $CO_3^{2-}$  в межслоевом пространстве может быть представлена центральным ионом  $C^{4+}$ , который окружен тремя ионами  $O^{2-}$ , расположенными в вершинах равнобедренного треугольника. Общий размер аниона  $CO_3^{2-}$  незначительно меньше расстояния между соседними  $OH^-$  в  $Fe(OH)_2$ , и в гексагональном междуслое он занимает три позиции без какого-либо искажения размера решетки. Это дает возможность междуслою комплектоваться  $CO_3^{2-}$ , несущими два отрицательных заряда на 3 позиции, которые компенсируют катионы  $Fe(III)$ . Максимальное отношение  $x = [Fe^{III}]/[Fe_{общ}]$  в данном случае соответствует 2/3. В межслоевом пространстве свободных позиций больше, чем требуется анионам  $CO_3^{2-}$ . Ион  $C^{4+}$  занимает позиции  $a$  или  $c$  в том случае, если три аниона кислорода в позициях  $b$  связаны водородной связью с ионами  $OH^-$  в плоскостях выше и ниже междуслоя. Если все анионные позиции заняты карбонатом в положениях  $\nabla$  и  $\Delta$ , то структура соответствует формуле  $[Fe^{II}Fe^{III}_2(OH)_6]^{2+} \cdot [CO_3^{2-}]^2$ . При максимальном заполнении междуслоя каждый анион  $CO_3^{2-}$  ассоциируется с одним катионом  $Fe^{II}$  и двумя катионами  $Fe^{III}$ . Для сохранения симметрии предполагается, что каждый ион  $Fe^{II}$  расположен на одной оси с ионом  $C^{4+}$  выше или ниже в зависимости от расположения  $\nabla$  и  $\Delta$ .

При недостатке ионов  $CO_3^{2-}$  происходит их смещение внутри слоя; для сохранения устойчивости структуры и тригональной симметрии три вакансии, образованные одним  $CO_3^{2-}$ , заполняются тремя молекулами воды [20]. Триммеры могут незначительно перекрываться, а тройные вакансии уменьшают электростатическое отталкивание, т. е. происходит разрядка слоя.

При исследовании структуры  $GR(CO_3^{2-})$  в зависимости от отношения трехвалентного железа к общему были найдены два порядка укладки ионов  $Fe$ :  $\alpha$  при значении  $x = 1/4$  и  $\beta$  при  $x = 1/3$ ; определена периодичность для каждого из компонентов структуры и их координация.

Структура  $GR(C_2O_4^{2-})$  относится к первому типу; она имеет порядок расположения слоев, аналогичный  $GR(CO_3^{2-})$ ; параметры решетки  $a = 0,319$  и  $c = 2,34$  [109], порядок укладки — только  $a$ .

Для метаноатного Green Rust  $GRI(HCOO^-)$  был определен порядок укладки слоев  $\gamma$ , при нем из 7 ионов  $Fe$  два катиона приходятся на  $Fe(III)$ .

Особенность структуры  $GRI(HCOO^-)$  состоит в том, что каждый анион моновалентен и занимает только два места в структуре межслоевого пространства. Анион содержит один углерод, соединенный двумя связями с  $O^{2-}$  (при этом возможны шесть конфигураций), и относится наполовину к катиону железа верхнего слоя и наполовину к катиону железа нижнего слоя. Все шесть конфигураций встречаются вдоль каждого междуслоя вместе с молекулами воды [64].

К  $GRI$  относится ряд других структур, таких как йодидный и фторидный  $GR$ , их характеристика приведена в работе [120].

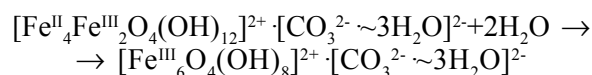
Типичным представителем  $GRII$  является  $GR(SO_4^{2-})$ , он соответствует точной формуле  $Fe^{II}_4Fe^{III}_2(OH)_{12}SO_4 \sim 8H_2O$ ; параметры элементарной ячейки  $a = 0,5524_1$  нм,  $c = 1,1011_3$  нм (что намного меньше, чем у  $GRI$  [116]),  $V = 0,29097$  нм<sup>3</sup> и  $Z = 1/2$  [27]. Слои  $OH^-$  уложены в последовательности  $A, B, A, \dots$ , как в  $Fe(OH)_2$  [27]. Основное отличие структуры  $GR(CO_3^{2-})$  от  $GR(SO_4^{2-})$ , согласно работе [128], состоит в том, что в первом случае анионный междуслой окружен двумя слоями  $Fe$ , которые компенсируют его заряд, а во втором — слой  $SO_4^{2-}$  контактирует с одним слоем  $Fe$ , за счет которого и происходит

компенсация заряда (рис. 5). Дальний порядок сульфатного GR обеспечивается за счет тетраэдрической формы анионов: все анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  расположены в позиции  $\Delta$  междуслоя ниже слоя Fe и в позиции  $\nabla$  выше Fe-слоя. Напротив, анионы  $\text{CO}_3^{2-}$  расположены в позициях  $\Delta$  и  $\nabla$  на всем протяжении структуры  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ . При этом в  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  между двумя слоями Fe находится один междуслой с анионами, а в  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  — два смежных междуслоя (рис. 5). Во всех случаях карбонат-ион координируется с катионом Fe(III), в то время как дальний порядок в  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  дает регулярную координацию с двумя катионами Fe(II) и одним катионом Fe(III).

На структуру и морфологию Fe(II)–Fe(III)–СДГ влияет ряд факторов, таких как механизм образования (способ синтеза), скорость окисления исходных компонентов системы, соотношение  $x = \text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$  в кристаллической решетке и т. д. Например, в работе [60] дается сравнительная характеристика структуры  $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ , полученного тремя способами: при катодной поляризации  $\text{Fe}^0$  в качестве промежуточного продукта коррозионного процесса, при осаждении растворенных солей Fe(II) и Fe(III) и при окислении гидроксида Fe(II) воздухом. Для  $\text{GR}(\text{Cl}^-)$  при упорядочении кристаллической решетки происходит постепенное изменение соотношения трехвалентного и общего железа: при окислении  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  на этапе формирования  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [14, 36, 37] оно составляет 3; в ходе окисления  $\text{GR}(\text{Cl}^-)$  значение  $x = [\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}]$  постепенно уменьшается до  $\sim 2,2$  [14]. Минимальное значение  $x (< 0,5)$  было получено в  $\text{GR}(\text{Cl}^-)$  при совместном осаждении солей Fe(II) и Fe(III) вследствие быстрого формирования структуры шпинели. Для больших двухвалентных анионов постепенное изменение соотношения Fe(II)/Fe(III) нехарактерно, что было проверено при окислении структур  $\text{GR}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$  и  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$  [14].

На структуру СДГ влияют и условия их окисления. На примере  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  в работе [31] показано отличие в структуре предварительно высушенного и окисленного образца и образца, обработанного раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Несмотря на то, что в обоих случаях продуктом окисления является  $[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4(\text{OH})_{12}]^{2+} \cdot [\text{CO}_3^{2-} \sim 3\text{H}_2\text{O}]^2$ , парамет-

ры решетки при сухом окислении меньше ( $a = 0,301$  нм и  $c = 2,17$  нм), чем у исходного  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  ( $a = 0,317$  нм и  $c = 2,23$  нм), и больше при быстром окислении. Согласно данным МС, при быстром окислении в структуре GR сохраняется дальний порядок расположения анионов, все позиции в структуре сохранены и изменения связаны только с окислением ионов Fe(II). Напротив, медленное окисление высушенного образца приводит к релаксации решетки, вероятно, одновременно с потерей части молекул воды. Депротонирование  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  проходит по реакции:



Таким образом, на основании теоретических и экспериментальных данных были показаны расположение и структура гидроксидных слоев и анионных междуслоев, их взаимосвязь в  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , GRI и GRII и объяснено различие в типах структур Fe(II)–Fe(III)–СДГ в зависимости от их анионной составляющей. В качестве одного из важнейших параметров, определяющих координацию анионов междуслоя, параметры решетки и водосодержание в СДГ, выделено соотношение  $x = [\text{Fe}^{\text{II}}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]_{\text{общ}}$ .

## Выводы

1. Получение воспроизводимых устойчивых химически чистых структур Fe(II)–Fe(III)–СДГ различного анионного состава проводится в лабораторных условиях химическим и электрохимическим методами при заданных параметрах процесса фазообразования.

2. Данные структуры могут представлять интерес для дальнейшего использования в качестве сырья при получении ряда новых функциональных материалов, что связано в первую очередь с наличием магнитных свойств как у самих GR [121], так и у продуктов их фазовых трансформаций [122]. При определенных условиях Fe(II)–Fe(III)–СДГ способны трансформироваться в наноразмерные железо-кислородные структуры различных кристаллографических модификаций.

3. Использование железоредуцирующих (DIRB) и сульфатредуцирующих (SRB) бакте-

рий позволяет моделировать в лабораторных условиях природную обстановку коррозионных, геохимических, гидрогеологических процессов с участием железа.

4. В зависимости от состава межслоевых анионов структуры СДГ формируют два типа кристаллических решеток. В работе показаны строение гидроксидных слоев и организация межслоевого пространства Green Rust различного анионного состава; приведены сравнительные характеристики структур  $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ ,  $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ ,  $\text{GR}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$  и  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$  и некоторых других.

У першій частині статті проведено огляд літературних джерел, присвячених дослідженню хімічних та електрохімічних методів синтезу Fe(II)–Fe(III)-шарових подвійних гідроксидів (ШПГ Green Rust) у лабораторних умовах. Виділено роль мікроорганізмів у формуванні структур ШПГ за абіотичних умов і при морській корозії та наведено приклади моделювання природних процесів у лабораторних умовах. Розглянуто особливості структур Green Rust першого й другого типів та описано будову шарів головних Fe(II)–Fe(III)-ШПГ різного аніонного складу.

**Ключові слова:** шарові подвійні гідроксиди (Fe(II)–Fe(III)-ШПГ), Green Rust, електрохімічний та хімічний синтез, залізодійовні бактерії

In the first part of the article there is a review of source materials dedicated to the investigation of chemical and electrochemical methods of synthesis of Fe(II)–Fe(III)-layered double hydroxides (Green Rust) in laboratory conditions. There has been defined the role of microbiological factor in forming LDH structures in abiotic conditions and with sea corrosion and given examples of modelling of natural processes in laboratory condition. We have considered the peculiarities of Green Rust structures of the 1<sup>st</sup> and the 2<sup>nd</sup> types and described the building of layers of the main Fe(II)–Fe(III)-LDH of different anion containing.

**Key words:** Fe(II)–Fe(III)-layered double hydroxides (LDH), Green Rust, electrochemical and chemical syntheses, dissimilatory iron-reducing bacteria (DIRB)

1. Duan X., Evans D.G. Layered double hydroxides: Structure and bonding / Springer, 2006. — V. 119. — 234 p.
2. Waseda Y., Suzuki Sh. Characterization of corrosion products on steel surfaces. — Springer, 2006. — 297 p.
3. Internal Corrosion of Water Distribution Systems (Cooperative Research Report (Denver, Colo.) / Amer. Water Works Assn., 1996. — 586 p.
4. Grassian V.H. Environmental catalysis. Taylor & Francis, 2005. — 701 p.
5. Deng Y. Formation of Aquatic Iron (III) (Hydr)oxides, Implications for Redox Cycling of Iron in Natural Waters, Ph. D. thesis, ETH, Zurich. № 9724. — 1992.
6. Cornell R.M., Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses, 2nd ed. Wiley-VCH, Weinheim, German, 2003. — 703 p.
7. Rives V. Layered double hydroxides: present and future. — Nova, 2001. — Science. — 439 p.
8. Recent advances on surface engineering of magnetic iron oxide nanoparticles and their biomedical applications / A.K. Gupta, R.R. Naregalkar, V.D. Vaidya, M. Gupta // Nanomedicine. — 2007. — V. 2, № 1. — P. 23–39.
9. Bernal J.D., Dasgupta D.R., Mackay A.L. The oxides and hydroxides of iron and their structural interrelations. — Clay Miner. — 1959. — Bull. 4. — P. 15–30.
10. Schikorr G. Uber das beim Rostvorgang auftretende Eisen (III) hydroxid // Z. anorg. Allgem. Chemie. — 1930. — Bd. 191. — P. 1–4.
11. Образование и превращение лепидокрокита / Ф.В. Чухров, Б.Б. Звягин, Л.П. Ермилова, А.И. Горшков / В кн.: Гипергенные окислы железа. Под ред. Н.В. Петровской. — М.: Наука, 1975. — С. 48–61.
12. Влияние температуры на развитие наноразмерных зародышевых железо-кислородных структур в системе  $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$  // Е.Н. Лавриненко, В.А. Прокопенко, Н.И. Лебовка, С.В. Мамуна // Коллоидный журнал. — 2008. — Т. 70, № 3. — С. 1–8.
13. Лавриненко Е.Н. Роль катионов железа дисперсионной среды при образовании железо-кислородных структур в системах на основе железа и углерода // Сб. “Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии”. — К.: ИМФ НАНУ, 2008. — Т. 6, спецвып. 2. — С. 529–550.
14. Schwertmann U., Fechter H. The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite // Clay Miner. — 1994. — № 29. — P. 87–92.
15. Analysis of Iron Oxyhydroxides and Oxides Converted from Green Rust in Aqueous Solution / Inoue K., Kwon S.-K., Kimijima K. et al. // ISIJ International. — 2007. — V. 47, № 3. — P. 453–457.
16. Influence of manganese on iron oxyhydroxides and oxides formed in aqueous solution / Inoue K., Okui M., Tanaka M. et al. // Corrosion Science. — 2008. — V. 50. — P. 811–817.
17. Electrochemical deposition of thin films of green rusts 1 and 2 on inert gold substrate / S. Peulon, L. Legrand, H. Antony, A. Chausse // Electrochemistry Communications. — 2003. — № 5. — P. 208–213.
18. Synthesis of Fe(II-III) hydroxysulphate green rust by coprecipitation / Géhin A., Ruby Ch., Abdelmoula M. et al. // Solid State Sci. — 2002. — Vol. 4, Iss. 1. — P. 61–66.
19. Electrochemical methods in corrosion research / Génin J.-M.R., Rezel D., Bauer Ph. et al. // M. Duprat (Ed.): Materials



- Science Forum. — Vol. 8. Trans. Tech. Publications, Switzerland, 1986. — P. 477.
20. *Structure and stability of the Fe(II)-Fe(III) green rust “fougerite” mineral and its potential for redicing pollutants in soil solutions / Génin J.-M.R., Refait Ph., Bourrie G. et al. // Applied Geochemistry. — 2001. — № 16. — P. 559–570.*
  21. *Electrochemical formation of a new Fe(II)-Fe(III) hydroxy-carbonate green rust: characterisation and morphology / Legrand L., Abdelmoula M., Géhin A. et al. // Electrochim. Acta. — 2001. — Vol. 46, Iss. 12. — P. 1815–1822.*
  22. *Determination of standard free enthalpy of formation of green rusts Fe(II)-Fe(III) hydroxy-sulphate, -chloride and -carbonate / Refait Ph., Bon C., Bourrie G. et al. — Clay Miner., submitted.*
  23. *Al-Kharafi F.M., Ateya B.G., Abdallah R.M. Electrochemical behavior of low carbon steel in concentrated carbonate chloride brines // Journal of Applied Electrochemistry. — 2002. — Vol. 32, № 12. — P. 1363–1370.*
  24. *Formation and crystallographical structure of hydroxy-sulphate and hydroxycarbonate green rusts synthesised by coprecipitation / Aïssa R., Francois M., Ruby Ch. et al. // Journ. of Physics and Chemistry of Solids. — 2006. — V. 67. — P. 1016–1019.*
  25. *Lewis D.G. Factors influencing the stability and properties of Green Rusts // Advances in Geoecology. Reiskirhen. — 1997. — V. 30. — P. 345–372.*
  26. *Coprecipitation of Fe(II-III) hydroxycarbonate green rust stabilized by phosphate adsorption / Bocher F., Géhin A., Ruby C. et al. // Solid State Sci. — 2004. — № 6. — P. 117–124.*
  27. *Structure of the Fe(II-III) layered double hydroxysulphate green rust two from Rietveld analysis / Simon L., Francois M., Refait Ph. et al. // Solid State Sci. — 2003. — № 5. — P. 327–334.*
  28. *Génin J.-M.R., Ruby Ch. Anion and cation distributions in Fe(II-III) hydroxysalt green rusts from XRD and Mossbauer analysis (carbonate, chloride, sulphate...); the “fougerite” mineral // Solid State Sci. — 2004. — № 6. — P. 705–718.*
  29. *Formation of “ferric green rust” and/or ferrihydrite by fast oxidation of iron (II-III) hydroxychloride green rust / Ph. Refait, O. Benali, M. Abdelmoula, J.-M.R. Génin // Corrosion Science. — 2003. — V. 45. — P. 2435–2449.*
  30. *Conversion electron Mossbauer spectroscopy and X-ray diffraction studies of the formation of carbonate-containing green rust one by corrosion of metallic iron in  $\text{NaHCO}_3$  and  $(\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl})$  solutions / Abdelmoula M., Refait Ph., Drissi S.H. et al. // Corrosion Science. — 1996. — Vol. 38, Iss. 4. — P. 623–633.*
  31. *Speciation of iron; characterization and structure of green rusts and  $\text{Fe}^{\text{II-III}}$  oxyhydrocarbonate fougerite / J.-M. R. Génin, M. Abdelmoula, Ch. Ruby, Ch. Upadhyay // C. R. Geoscience. — 2006. — V. 338. — P. 402–419.*
  32. *Schwertmann U., Cornell R.M. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. Weinheim — New York — Bazel — Cambridge, 2000. — 188 p.*
  33. *Taylor R.M. Formation and Properties of Fe(II)Fe(III) Hydroxy-Carbonate and Its Possible Significance in Soil Formation // Clay Miner. — 1980. — № 15. — P. 369–382.*
  34. *Study of FeII/FeIII ratio in the films of carbonate or sulphate green rusts obtained by potentiostatic electrosynthesis / Antony H., Labrit A., Rouchaud J.C. et al. // Electrochim. Acta. — 2008. — V. 53. — P. 7173–7181.*
  35. *Synthesis and characterisation of the Fe(II–III) hydroxy-formate green rust / P. Refait, M. Abdelmoula, J.-M.R. Génin, M. Jeannin // Hyperfine Interactions. — 2006. — Vol. 167, № 1–3. — P. 717–722.*
  36. *Refait Ph., Génin J.-M.R. The oxidation of ferrous hydroxide in chloride-containing aqueous media and pourbaix diagrams of green rust one // Corrosion Science. — 1993. — Vol. 34, Iss. 5. — P. 797–819.*
  37. *Detournay J., Derie R., Ghodsi M. Etude de l’oxydation par aeration de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  en milieu chlorure. // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1976. — V. 427. — P. 265–273.*
  38. *Feitknecht W., Keller G. Ueber die Dunkelgrünen Hydroxyverbindungen des Eisens // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1950. — V. 262. — P. 61–68.*
  39. *Mössbauer study of the kinetics of simulated corrosion process of iron in chlorinated aqueous solutions / J.-M.R. Génin, Ph. Bauer, A.A. Olowe, D. Rezel // Hyperfine Interact. — 1986. — V. 29. — P. 1355.*
  40. *The preparation and thermodynamic properties of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-carbonate (green rust 1); Pourbaix diagram of iron in carbonate-containing aqueous media / S.H. Drissi, Ph. Refait, M. Abdelmoula, J.-M.R. Génin // Corrosion Science. — 1995. — № 37. — P. 2025–2041.*
  41. *The characterisation of the coated layer at the interface carbon steel-natural salt water by impedance spectroscopy / L. Bousselmi, C. Fiaud, B. Tribollet, E. Triki // Corrosion Science. — 1997. — Vol. 39, Iss. 9. — P. 1711–1724.*
  42. *Switzer J.A. Electrochemical synthesis of ceramic films and powders // American Ceramic Society Bulletin. — 1987. — V. 66. — P. 1521–1525.*
  43. *On the stoichiometry and Pourbaix diagram of Fe(II)–Fe(III) hydroxyl-sulphate or sulphate containing green rust 2; an electrochemical and Mossbauer spectroscopy study / J.-M.R. Génin, A.A. Olowe, Ph. Refait, L. Simon // Corrosion Science. — 1996. — V. 38. — P. 1751–1762.*
  44. *The region of stability of green rust II in the electrochemical potential-pH equilibrium diagram of iron in sulphate medium / J. Detournay, L. de Miranda, R. Derie, M. Ghodsi // Corrosion Science. — 1975. — Vol. 15, Iss. 5. — P. 295–306.*
  45. *Olowe A.A., Génin J.-M.R. The mechanism of oxidation of ferrous hydroxide in sulphated aqueous media: Importance*

- of the initial ratio of the reactants // *Corrosion Science*. — 1991. — Vol. 32, Iss. 9. — P. 965–984.
46. *Morgan B., Lahav O.* The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O<sub>2</sub> in aqueous solution — basic principles and a simple heuristic description // *Chemosphere*. — 2007. — V. 68. — P. 2080–2084.
  47. *Stumm W., Morgan J.J.* *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Wiley-Interscience, New York, 1996. — 1007 p.
  48. *Prasad T.P., Ramasastry V.V.* Oxidation of ferrous hydroxide suspension // *Int. J. Appl. Chem. Biotechnol.* — 1974. — № 24. — P. 769–775.
  49. *Singer P.C., Stumm W.* The solubility of ferrous iron in carbonate bearing waters // *J. Amer. Water. Works Ass.* — 1970. — V. 62. — P. 198–202.
  50. *Refait Ph., Génin J.-M.R.* The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride b-Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl in aqueous solution: The formation of akaganeite vs goethite // *Corrosion Science*. — 1997. — Vol. 39, Iss. 3. — P. 539–553.
  51. *Refait Ph., Abdelmoula M., Génin J.-M.R.* Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions // *Corrosion Science*. — 1998. — Vol. 40, Iss. 9. — P. 1547–1560.
  52. *A comparative study on the corrosion behaviour of simulated archaeological iron in Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> bearing pollutants / X. Cao, Ch. Xu, W. Ouyang, L. Yue // *Anti-Corrosion Methods and Materials*. — 2005. — Vol. 52, Iss. 4. — P. 207–213.*
  53. *Legrand L., Mazerolles L., Chausse A.* The oxidation of carbonate green rust into ferric phases: solid-state reaction or transformation via solution // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2004. — Vol. 68, № 17. — P. 3497–3507.
  54. *Coprecipitation of Fe(II) and Fe(III) cations in sulphated aqueous medium and formation of hydroxysulphate green rust / Ruby C., Génin A., Abdelmoula M. et al. // *Solid State Sci.* — 2003. — № 5. — P. 1055–1062.*
  55. *Green rust synthesis by coprecipitation of FeII-FeIII ions and mass-balance diagrams // Ruby C., Aïssa R., Génin A. et al. // *C. R. Geoscience*. — 2006. — Vol. 338, Iss. 6–7. — P. 420–432.*
  56. *Trolard F., Bourrie G.* Structure of fougérite and green rusts and a thermodynamic model for their stabilities // *Journal of Geochemical Exploration*. — 2006. — V. 88 — P. 249–251.
  57. *Hansen H.Ch.B., Borggaard O.K., Sorensen J.* Evaluation of the free energy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-sulphate (green rust) and its reduction of nitrite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1994. — Vol. 58, Iss. 12. — P. 2599–2608.
  58. *Boclair J.W., Braterman P.S.* Layered double hydroxide stability. P. 1. Relative stabilities of layered double hydroxides and their simple counterparts. *Chemistry of materials: a publication of the American Chemical Society*. — 1999. — V. 11. — P. 298–302.
  59. *Coprecipitation thermodynamics of iron(II-III) hydroxysulphate green rust from Fe(II) and Fe(III) salts / Ph. Refait, A. Génin, M. Abdelmoula, J.-M.R. Génin // *Corrosion Science*. — 2003. — Vol. 45, Iss. 4. — P. 659–676.*
  60. *Génin J.-M.R., Ruby Ch., Upadhyay Ch.* Structure and thermodynamics of ferrous, stoichiometric and ferric oxyhydroxycarbonate green rusts; redox flexibility and fougérite mineral // *Solid State Sci.* — 2006. — № 8. — P. 1330–1343.
  61. *Synthesis of green rusts by oxidation of Fe(OH)<sub>2</sub>, their products of oxidation and reduction of ferric oxyhydroxides; E<sub>h</sub>-pH Pourbaix diagrams / J.-M.R. Génin, Ch. Ruby, A. Génin, Ph. Refait // *C. R. Geoscience*. — 2006. — V. 338. — P. 433–446.*
  62. *Mass-balance and E<sub>h</sub>-pH diagrams of Fe<sup>II-III</sup> green rust in aqueous sulphated solution // C. Ruby, A. Génin, R. Aïssa, J.-M.R. Génin // *Corrosion Science*. — 2006. — V. 48. — P. 3824–3837.*
  63. *Génin J.-M.R., Ruby Ch.* Composition and anion ordering in some FeII-III hydrosalt green rusts (carbonate, oxalate, methanoate): The fougérite mineral // *Solid State Sci.* — 2008. — № 10. — P. 244–259.
  64. *Thermodynamic equilibria in aqueous suspensions of synthetic and natural Fe(II)-Fe(III) Green Rusts: Occurrences of the mineral in hydromorphic soil / Génin J.-M.R., Bourrie G., Trolard F. et al. // *Environ. Sci. Technol.* — 1998. — V. 32. — P. 1058–1068.*
  65. *Study of oxidation products formed on iron in solutions containing bicarbonate/carbonate / L. Legrand, S. Savoye, A. Chausse, R. Messina // *Electrochim. Acta*. — 2000. — Vol. 46, Iss. 1. — P. 111–117.*
  66. *A Raman and infrared study of a new carbonate green rust obtained by electrochemical way / Legrand L., Sagon G., Lecomte S. et al. // *Corrosion Science*. — 2001. — Vol. 43, Iss. 9. — P. 1739–1749.*
  67. *The anionic species competition in iron aqueous corrosion: Role of various green rust compounds / Ph. Refait, S.H. Drissi, J. Pytkiewicz, J.-M.R. Génin // *Corrosion Science*. — 1997. — Vol. 39, Iss. 9. — P. 1699–1710.*
  68. *Green rust in electrochemical and microbially influenced corrosion of steel / P. Refait, M. Abdelmoula, J.-M.R. Génin, R. Sabot // *C. R. Geoscience*. — 2006. — V. 338. — P. 476–487.*
  69. *Electrochemical reduction of ferric corrosion products and evaluation of galvanic coupling with iron / V. Lair, H. Antony, L. Legrand, A. Chausse // *Corrosion Science*. — 2006. — V. 48. — P. 2050–2063.*
  70. *Electroanalytical and kinetic investigations on the carbonate green rust-Fe(III) redox system / Legrand L., Maksoub R., Sagon G. et al. // *Journal of the Electrochemical Society*. — 2003. — V. 150, № 2. — B45–B51.*



71. *Leygraf C., Graedel T.* Atmospheric Corrosion. — Wiley Interscience. New York, 2000. — 354 p.
72. *In situ X-ray Diffraction of Corrosion Products Formed on Iron Surfaces / Takahashi Y., Matsubara E., Suzuki S. et al. // Materials Transactions. — 2005. — V. 46. — P. 637–642.*
73. *Ex-situ and ex-situ X-ray diffraction of corrosion products freshly formed on the surface of an iron-silicon alloy / Suzuki S., Matsubara E., Komatsu T. et al. // Corrosion Science. — 2007. — V. 49. — P. 1081–1096.*
74. *Thin layers of iron corrosion products electrochemically deposited on inert substrates: synthesis and behaviour / S. Peulon, H. Antony, L. Legrand, A. Chausse // Electrochim. Acta. — 2004. — V. 49. — P. 2891–2899.*
75. *Hills G.J., Schiffrin D.J., Thompson J.* Electrochemical Nucleation from Molten Salts. Part I: Diffusion Controlled Electrodeposition of Silver from Alkali Molten Nitrates // *Electrochim. Acta.* — 1974. — № 19. — P. 657–670.
76. *Hancen H.Ch.B.* Composition, stabilization and light absorption of iron(II)-iron(III) hydroxycarbonate (“Green Rust”) // *Clay Miner.* — 1989. — № 24. — P. 663–669.
77. *Vins J., Zapletal V, Hanousek F.* Preparation and properties of green rust type substances // *Coll. Czech. Chem. Commun.* — 1987. — V. 52. — P. 93–102.
78. *Misawa T., Hashimoto K., Shimodaira S.* The mechanism of formation of iron oxide and oxi-hydroxides in aqueous solutions at roomtemperature // *Corrosion Science.* — 1974. — Vol. 14, Iss. 2. — P. 131–149.
79. *Electrochemical synthesis of lepidocrocite thin films on gold substrate EQCM, IRRAS, SEM and XRD study / H. Antony, S. Peulon, L. Legrand, A. Chausse // Electrochim. Acta. — 2004. — V. 50. — P. 1015–1021.*
80. *Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Мамуня С.В.* Локализация процессов образования наноразмерных железо-кислородных структур в системе  $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$  // Сб. “Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии”. — К.: ИМФ НАНУ, 2005. — Т. 3, № 2. — С. 511–519.
81. *Лавриненко Е.Н.* Формирование нано- и микроразмерных железо-кислородных структур в системах  $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$  и  $\text{Fe}^0\text{-C-H}_2\text{O-O}_2$  // Сб. “Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии”. — К.: ИМФ НАНУ, 2007. — Т. 5, спецвып. 1. — С. 141–159.
82. *Regulation of Dissimilatory Fe(III) Reduction Activity in Shewanella putrefaciens / R.G. Arnold, M.R. Hoffmann, Th.J. Dichristina, F.W. Picardal // Applied and Environmental Microbiology. — 1990. — V. 56. — P. 2811–2817.*
83. *De Castro F., Ehrlich H.L.* Reduction of iron oxide minerals by a marine Bacillus // *Antonie Van Leeuwenhoek.* — 1970. — V. 36. — P. 317–327.
84. *Marco B., Eric E.* Roden Microbial Iron Redox Cycling in a Circumneutral-pH Groundwater Seep // *Applied and Environmental Microbiology.* — 2009. — Vol. 75, № 2. — P. 468–473.
85. *Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater / Duan J., Wu S., Zhang X. et al. // Electrochim. Acta. — 2008. — Vol. 54, Iss. 1. — P. 22–28.*
86. *Fassbinder J.W., Stanjek H., Vali H.* Occurrence of magnetic bacteria in soil // *Nature.* — 1990. — V. 343. — P. 161–163.
87. *Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments / Violante A., Huang P.M., Geoffrey M.G. (Editor). — Wiley, 2008. — 658 p.*
88. *Huang P.M., Bolla J.-M., Senesi N.* Interactions between soil particles and microorganisms: impact on the 2002: [http://books.google.ru/books?id=HPRXsqB881AC&printsec=frontcover&source=gbs\\_navlinks\\_s#v=onepage&q=&f=false](http://books.google.ru/books?id=HPRXsqB881AC&printsec=frontcover&source=gbs_navlinks_s#v=onepage&q=&f=false).
89. *Bioreduction of ferric species and biogenesis of green rusts in soils / Berthelin J., Ona-Nguema G., Stemmler S. et al. // C. R. Geoscience. — 2006. — V. 338. — P. 447–455.*
90. *Moodie A.D., Ingledew W.J.* Microbial anaerobic respiration // *Adv. Microb. Physiol.* — 1990. — V. 31. — P. 225–269.
91. *Lovley D.R., Holmes D.E., Nevin K.P.* Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction // *Adv. Microb. Physiol.* — 2004. — V. 49. — P. 219–286
92. *Iron(II, III) hydroxycarbonate green rust formation and stabilization from lepidocrocite bioreduction / Ona-Nguema G., Abdelmoula M., Jorand F. et al. // Environ. Sci. Technol. — 2002. — V. 36. — P. 16–20.*
93. *Competitive formation of hydroxycarbonate green rust I vs hydroxysulphate green rust II in Shewanella putrefaciens cultures / Ona-Nguema G., Carteret C., Benali O. et al. // Geomicrobiol. J. — 2004. — V. 21. — P. 79–90.*
94. *Formation of green rust and immobilization of nickel in response to bacterial reduction of hydroxide ferric oxide / N. Parmar, Y.A. Gorby, T.J. Beveridge, F.G. Ferris // Geomicrobiol. J. — 2001. — № 18. — P. 375–385.*
95. *Biomining of poorly crystalline Fe(III) oxides by dissimilatory metal reducing bacteria (DMRB) / Zachara J.M., Kukkadapu R.K., Fredrickson J.K. et al. // Geomicrobiol. J. — 2002. — № 19. — P. 179–207.*
96. *Controls on Fe reduction and mineral formation by a subsurface bacterium / S. Glasauer, P.G. Weidler, S. Langley, T.J. Beveridge // Geochim. Cosmochim. Acta. — 2003. — V. 67. — P. 1277–1288.*
97. *Littlele B.J., Lee J.S., Rays R.I.* The influence of marine microfouling on the corrosion behaviour of passive materials and copper alloys // *Distribution statement A Approved for Public Release: http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA476548&Location=U2&doc=GetTRDoc.pdf.*
98. *Iron corrosion by novel anaerobic microorganisms / Dinh H.T., Kuever J., Mussmann M. et al. // Nature. — 2004. — V. 427. — P. 829–832.*
99. *Influence of the sulphate reducing bacteria on API-X70 steel corrosion / Rodriguez-Hernandez M., Galvan-Martinez R., Orozco-Cruz R. et al. // Published Online:*

- 18 May 2009: <http://www3.interscience.wiley.com/journal/122386962/abstract?CRETRY=1&SRETRY=0>.
100. Lovley D.R. Iron(III) and Mn(IV) reduction, in: D.R. Lovley (Ed.), *Environmental Microbe-Metal Interactions*, ACM Press, Washington, DC, 2000, pp. 3–30 / Lovley D.R. Dissimilatory Fe(III) reduction and Mn(IV) reduction // *Microbiol. Rev.* — 1991 — V. 55. — P. 259–287.
  101. Little B.J., Wagner P.A., Lewandowski Z. Spatial relationships between bacteria and mineral surfaces // *Rev. Mineral.* — 1997. — V. 35. — P. 123–159.
  102. Formation of the Fe(II)-Fe(III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel / Refait Ph., Memet J.-B., Bon C. et al. // *Corrosion Science.* — 2003. — Vol. 45, Iss. 4. — P. 833–845.
  103. Microbial Iron Respiration Can Protect Steel from Corrosion / Dubiel M., Hsu C. H., Chien C.C. et al. // *Applied and Environmental Microbiology.* — 2002. — V. 68. — P. 1440.
  104. Lee A.K., Martin G.B., Dianne K. Newman Influence of a dual-species biofilm on the corrosion of mild steel // *Corrosion Science.* — 2006. — Vol. 48, Iss. 1. — P. 165–178.
  105. Hamilton W.A. Biofouling Microbially Influenced Corrosion as a Model System for the Study of Metal Microbe Interactions: a Unifying Electron Transfer Hypothesis. — 2003. — V. 19 — P. 65–76.
  106. Zhang T., Fang H.H.P. Phylogenetic diversity of a SRB-rich marine biofilm // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* — 2001. — V. 57. — P. 437–440.
  107. Zhang T., Fang H.H.P., Ko B.C.B. Methanogen population in a marine biofilm corrosive to mild steel // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* — 2003. — V. 63. — P. 101–106.
  108. Characterization of bacterial community associated to biofilms of corroded oil pipelines from the southeast of Mexico / Neria-Gonzalez I., Wang E.T., Ramirez F. et al. // *Anaerobe.* — 2006. — Vol. 12, Iss. 3. — P. 122–133.
  109. Refait Ph., Charton A., Génin J.-M.R. Identification, composition, thermodynamic and structural properties of a pyroaurite-like iron(II)-iron(III) hydroxyl-oxalate Green Rust // *Eur. J. Soil. State Inorg. Chem.* — 1998. — V. 35. — P. 655–666.
  110. Formation of the Fe(II-III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel associated to molecular detection of dissimilatory sulphite-reductase / Pineau S., Sabot R., Quillet L. et al. // *Corrosion Science.* — 2008. — Vol. 50, Iss. 4. — P. 1099–1111.
  111. Characterization of Different Solid Particles Transformed from Green Rust in Aqueous Solution — Using XRD, Mossbauer Spectroscopy, and XANES / Inoue K., Sekiguchi J., Fujita A. et al. // *ISIJ International.* — 2007. — Vol. 47, № 10. — P. 1452–1457.
  112. Bearcock J.M., Perkins W.T., Dinelli E. Fe(II)/Fe(III) “green rust” developed within ochreous coal mine drainage sediment in South Wales, UK // *Mineralogical Magazine.* — 2006. — V. 70, № 6. — P. 731–741.
  113. Atomic-scale structure and morphology of ferric oxyhydroxides formed by corrosion of iron in various aqueous media / S.-K. Kwon, Sh. Suzuki, M. Saito, Y. Waseda // *Corrosion Science.* — 2006. — Vol. 48, Iss. 11. — P. 3675–3691.
  114. Dasgupta D.R. Topotactic transformations in iron oxides and oxyhydroxides // *Ind. J. Physics.* — 1961. — V. 35, № 7. — P. 401–419.
  115. Dasgupta D.R., Mackay A.L.  $\beta$ -ferric oxyhydroxide and green rust // *J. Phys. Soc. Japan.* — 1959. — V. 14, № 7. — P. 932–935.
  116. Comparison of the Green Rust Two lamellar double hydroxide class with the Green Rust One pyroaurite class: Fe(II)-Fe(III) sulphate and selenate hydroxides / J.-M.R. Génin, M. Abdelmoula, Ph. Refait, L. Simon // *Hyperfine Interact.* — 1998. — V. 3. — P. 313–316.
  117. Allman R., Jepsen H.P. Structure of hydrotalcite // *Neues Jahrb. Mineral. Mountsh.* — 1969. — V. 12. — P. 544–551.
  118. Allman R. Crystal structure of pyroaurite // *Acta Crystallogr.* — 1969. — V. 24. — P. 972–977.
  119. Iron control by equilibria between hydroxyl-Green Rusts and solutions in hydromorphic soils / Bourrie G., Trolard F., Génin J.-M.R. et al. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 1999. — V. 63 — P. 3417–3427.
  120. Fougerite and Fe<sup>II-III</sup> hydroxycarbonate green rust; ordering, deprotonation and/or cation substitution; structure of hydrotalcite-like compounds and mythic ferrosic hydroxide Fe(OH)<sub>(2+x)</sub> / Génin J.-M.R., Aïssa R., Géhin A. et al. // *Solid State Sci.* — 2005. — № 7. — P. 545–572.
  121. Ferrimagnetic properties in Fe<sup>II-III</sup>(oxy)hydroxycarbonate green rusts / Rusch B.T., Génin J.-M.R., Ruby Ch. et al. // *Solid State Sci.* — 2008. — № 10. — P. 40–49.
  122. Amyn S. Teja A.S., Koh P.-Y. Synthesis, properties and applications of magnetic iron oxide nanoparticles // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials.* — 2009. — Vol. 55, Iss. 1–2. — 2009. — P. 22–45.