

УДК 544.77

Е.Н. ЛавриненкоИнститут 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, фойгерит, фазовые трансформации, проницаемые реактивные барьеры (ПРБ)

Во второй части статьи проведен обзор публикаций по процессам формирования Fe(II)–Fe(III)-СДГ (слоевых двойных гидроксидов) в природных условиях. Особое внимание уделено исследованию структуры и свойств нового минерала фойгерита. Описаны основные механизмы фазовых трансформаций Green Rust в оксигидроксиды и оксиды железа различных кристаллографических модификаций. Обсуждается возможность использования СДГ для восстановления ряда окисленных неорганических и органических веществ и формирования на их основе ПРБ (проницаемых реактивных барьеров) для предотвращения миграции загрязняющих веществ в окружающую среду.

Часть 2. Формирование в природных условиях, фазовые трансформации и взаимодействие с компонентами окружающей среды

В первой части работы [1] рассмотрены процессы синтеза и структура Fe(II)–Fe(III)-слоевых двойных гидроксидов (СДГ, Green Rust) в лабораторных условиях. В работе показано, что направленный синтез СДГ различного анионного состава может быть использован для получения наноразмерных железо-кислородных материалов с заданными коллоидно-химическими и физико-химическими свойствами.

В то же время Fe(II)–Fe(III)-СДГ имеют огромное значение во всех ветвях биогеохимического цикла железа. На пересечении геосферы, биосферы, гидросферы и атмосферы железо может мигрировать между дисперсионной средой, где оно находится в форме катионов Fe(II), и дисперсными фазами оксидов и оксигидроксидов, где оно зафиксировано в трехвалентном состоянии [2]. Образующиеся в процессе их взаимодействия промежуточные структуры Fe(II)–Fe(III)-СДГ нестабильны и обладают высокой реакционной способностью по отношению к ряду химических соединений органической и неорганической природы.

В естественной обстановке структуры Fe(II)–Fe(III)-СДГ участвуют в редокс-процессе, когда происходит восстановление токсичных и биологически активных веществ с переходом в менее мобильную и химически активную форму за счет окисления катионов Fe(II) в структуре минералов. При этом сами СДГ окисляются до оксидов Fe(III) и таким образом участвуют в процессах само-

регулирования природных экосистем [3]. Микробиологический фактор определяет направленность окислительно-восстановительного процесса, скорость редокс-реакций, механизмы и продукты фазовых трансформаций [4].

Цель данной работы состоит в обобщении литературных данных по исследованию процессов формирования природных структур Green Rust, их фазовых трансформаций и механизмов взаимодействия в условиях окружающей среды с химическими веществами другой природы, а также по моделированию природных процессов в лабораторных условиях.

Исследование структур Fe(II)–Fe(III)-СДГ в природных условиях

Наиболее значимыми природными объектами, в которых проходит развитие структур Green Rust, являются подземные воды [5], глубоководные морские бассейны [6], заболоченные участки почв [7], глинистые породы и другие экосистемы, отличающиеся ограниченным доступом кислорода воздуха [8]. Маркирующие горизонты гидроморфных почв, где происходит формирование природных Fe(II)–Fe(III)-СДГ, характеризуются недостатком воды; ограниченным поступлением кислорода; наличием биоактивного субстрата; термальными условиями, благоприятными для активности микрофлоры; присутствием химических элементов, пригодных для изменения степени их окисления и перехода в более или менее устойчивые фазы [9].

Основной механизм формирования Green Rust в таких условиях – восстановительный. Восстановление оксидов Fe(III) природного и техногенного происхождения в бескислородных условиях проходит при участии нескольких видов микроорганизмов [5, 10–13].

Железоредактирующие бактерии в процессе восстановления Fe(III) могут растворять и выветривать оксигидроксиды и оксиды железа различных кристаллографических модификаций, такие как ферригидрит, гетит, гематит, лепидокрокит [11, 14–18]. Следует отметить, что во многих публикациях микробиологической направленности акцент делается на механизмах

восстановительной работы бактерий, а не на фазовых трансформациях объекта восстановления. Взаимодействие минералов, органических веществ и микроорганизмов в экосистемах обобщено в ряде работ, например в [19].

Примером исследования Green Rust природного происхождения может служить работа [20]. Структуры GR были обнаружены в шахтных породах Южного Уэльса, где он образует прослойки толщиной 45–60 мм, перекрытые залежами охры. Green Rust находится в форме микронных гексагональных кристаллов, в которых соотношение Fe(II)/Fe(III) составляет 2:1. Слои Green Rust содержат арагонит CaCO_3 , отсутствующий в окружающей охре, что, по мнению авторов работы [20], связано с процессами фазовых трансформаций $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$.

Дальнейшие исследования Green Rust в природной обстановке показали, что эти структуры локализуются в окислительно-восстановительных зонах перехода железа $\text{Fe(II)} \leftrightarrow \text{Fe(III)}$. Например, в работе [21] проведен анализ $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ из грунтовых вод гранитных разломов, артезианских скважин и глубоких подземных экспериментальных станций. Акцент сделан на том, что химическая активность структур СДГ требует разработки методологии отбора и консервирования образцов.

Химическая активность природных GR приводит к тому, что зачастую объектами исследования являются не первоначальные структуры слоевых двойных гидроксидов, а продукты их взаимодействия с компонентами дисперсионной среды [2]. Так, на сегодняшний день из-за отсутствия методологии работы с данными структурами миграционная модель для прогнозирования поведения компонентов грунтовых вод не содержит параметров по Green Rust [21]. Попытка включения в большую геохимическую модель системы Fe(II)–Fe(III)– SO_4 – H_2O для имитации химического состава и значения pH кислых шахтных вод проведена в работе [22], однако она в настоящее время является исключением.

Минерал фойгерит

Открытие минерала фойгерита, относящегося к группе GR, связано с исследованиями био-

геохимических процессов на заболоченных участках почв (Fougeres, Brittany, France). Минерал официально зарегистрировала 29 января 2004 г. организация Commission on New Minerals and Mineral Names of International Association of Mineralogy (IMA 2003-057) [23]. Генезис фойгерита, по мнению ряда ученых, связан с биоредукцией оксигидроксидов Fe(III) в бескислородных условиях [14, 24]. В природных экосистемах фойгерит наряду с другими структурами, относящимися к семейству Green Rust, играет важную роль в природной (естественной) очистке почв и грунтовых вод от ряда продуктов загрязнения [25, 26].

Определенные сложности в исследовании фойгерита связаны с высокой степенью его рассеянности в почвах, лабильностью частиц размером <500 нм и отсутствием надежных методов их разделения [23, 27]. По мнению авторов работы [25], использование рентгенофазового анализа (X-ray diffraction – XRD) для исследования природных образцов фойгерита неэффективно, так как в большинстве случаев данный минерал относится к фазам-включениям (менее 4–5%), находится в смеси с другими минералами и характеризуется нанометровыми размерами частиц. Общеизвестным методом для идентификации фойгерита является мёссбауэровская спектроскопия (Mössbauer spectroscopy – MS) с α ^{57}Co -излучением [25, 28–31] (рис. 1).

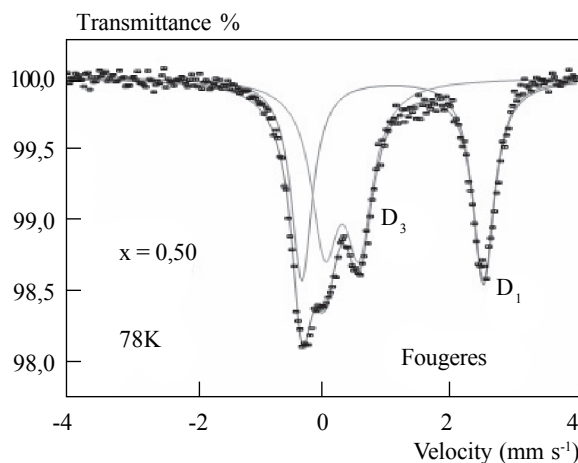
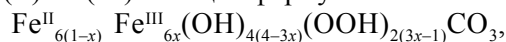


Рис. 1. Мёссбауэровский спектр образца фойгерита [30]

Сравнение MS- и RS-спектров (Raman, micro-Raman spectroscopy – рамановская и микро-рамановская спектроскопия) и XRD-дифрактограмм Green Rust, синтезированных в лабораторных условиях, и природных образцов фойгерита из осадков показало ряд существенных отличий, рассмотренных в работах [25, 30]. На основании данных XRD или MS [32] было установлено, что минерал фойгерит является частично депротонированным гидроксикарбонатом Fe(II)–Fe(III) с общей формулой:



где x находится в диапазоне от 1/3 до 2/3. Замещение катионов железа магнием Mg(II) и алюминием Al(III) связывает фойгерит с другими минералами – пироауритом и гидроталситом.

Результаты исследования структуры фойгерита приведены в работах [23, 31, 33]. В работе [23] для синтезированных структур GR, пироаурита и природного фойгерита (рис. 2) проводится сравнение спектров XANES (X-ray absorption near edge structure signal), которые характеризуют степень окисления железа и его локальное окружение. По данным XANES [23, 34], минерал отнесен к группе GR1 – GR(OH⁻) ромбоэдрической сингонии $R\bar{3}m$ с параметрами решетки $a = 0,32$ нм и $c = 2,25$ нм (рис. 3).

Для описания фойгерита была предложена теоретическая формула GR(OH⁻), аналогичная GR(Cl⁻), в которой межслоевое пространство гидроксидных слоев занимают ионы гидроксила [35, 36]. В лабораторных условиях данная структура получена не была, а ее природный аналог соответствовал формуле Fe(OH)_(2+x). Отличие природного фойгерита от синтезированных в лабораторных условиях Fe(II)–Fe(III)-СДГ (Green Rust) состоит в том, что в его кристаллическую решетку наряду с Fe(II) входят катионы Mg(II), которые замещают Fe(II) до соотношения Mg/Fe ~2/1. Полученное радиальное распределение катионов в структуре решетки (XANES-спектр) указывает на промежуточное положение фойгерита между GR1 и синтезированным пироауритом, а область его устойчивости находится между гидроксикарбонатами железа и магния (Fe²⁺–Fe³⁺) и (Mg²⁺–Fe³⁺) [27] (рис. 4).

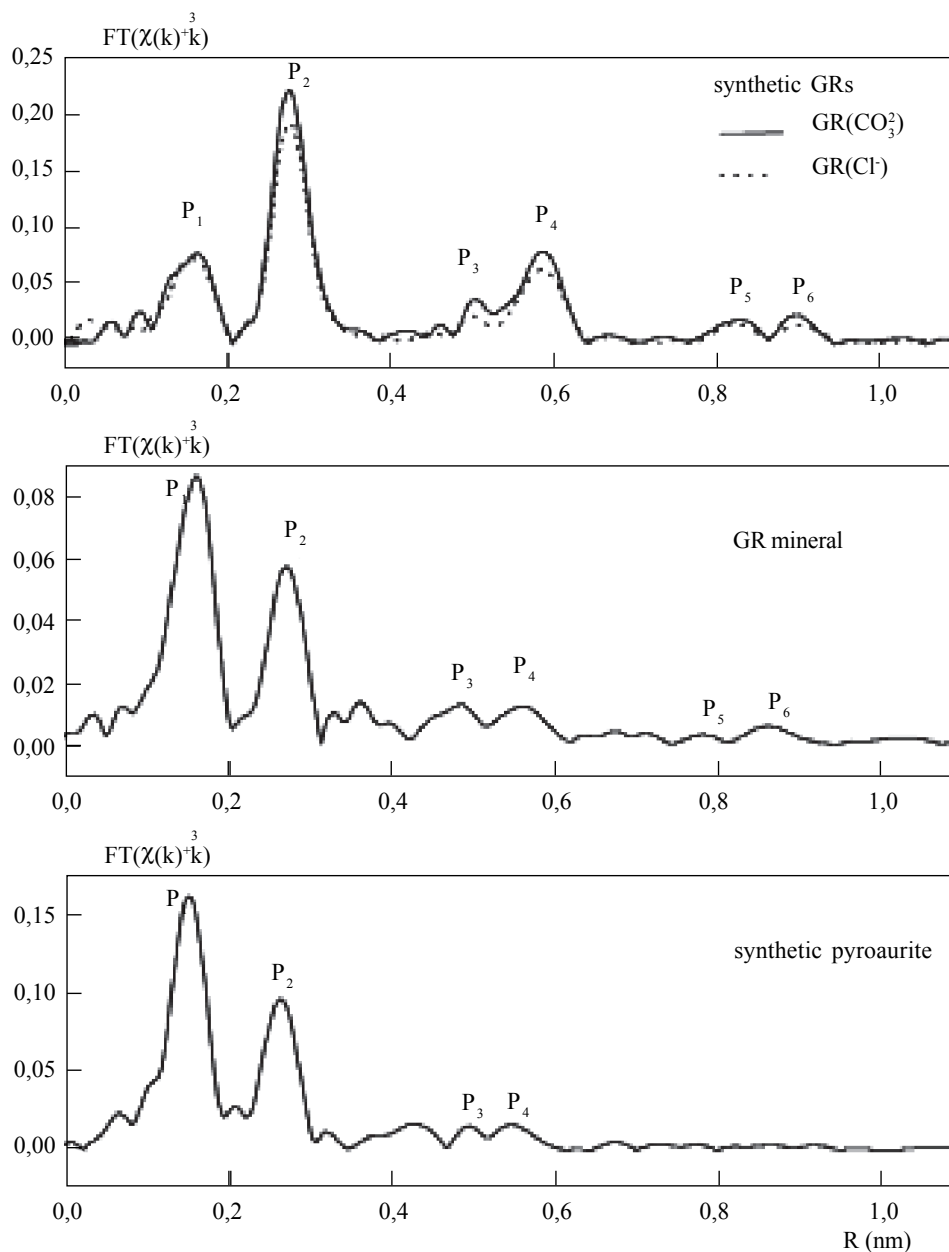


Рис. 2. Fe-K-псевдорадимальная функция распределения (PRDF) синтезированных структур Green Rust, пироаурита и природного образца фойгерита [23]

Соотношение $x = Fe(II)/Fe(III)$ в структуре большинства фойгеритов природного происхождения составляет от 1/4 до 1/3. В этом случае его расширенная структурная формула имеет вид: $[Fe^{II}_{(1-x)}Fe^{III}_xMg^{II}_y(OH)_{2+2y}]^{x+} [xA^-, mH_2O]^{x-}$, где $m\sqrt{1-x+y}$; A^- – межслоевые анионы OH^- , Cl^- ,

$1/2SO_4^{2-}$, CO_3^{2-}/HCO_3^- [27]. В то же время в образцах, полученных, например, в Дании (смесь 80% фойгерита и 20% глинистых минералов), экспериментально было установлено значение $x = 1/2$ [38].

Устойчивость гидроксидного фойгерита исследована в работе [38]. В работе [27] по-

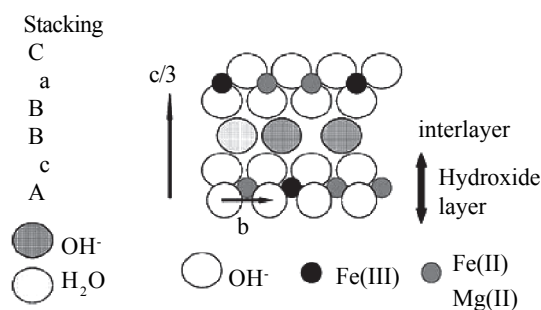


Рис. 3. Структура OH-фойгерита [23, 27]

казано, что стабильность структуры фойгерита обеспечивается максимальным содержанием Fe(III), ограниченным невозможностью ближайшего соседства двух катионов Fe(III), что может привести к дестабилизации гидроксидного слоя и образованию связи Fe—O—Fe. Минимальное содержание Fe(III) было определено при высокой растворимости гидроксидов железа Fe(II) и Mg(II). Присутствие магния стабилизирует гидроксидные

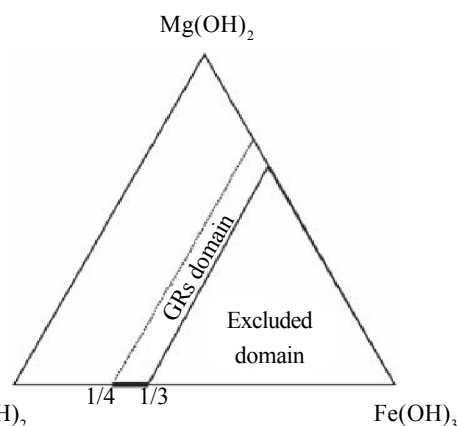


Рис. 4. Область устойчивости Green Rust (фойгерита) в системе Fe(II)–Fe(III)–Mg(II) [27]

слои, экранируя катионы железа от действия анионного междуслоя. В предельных случаях фойгерит соответствует формулам $\text{Fe}_3(\text{OH})_7$ (без магния) и $\text{Mg}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_7$ (при полном окислении Fe(II) и максимальном содержании Mg(II)).

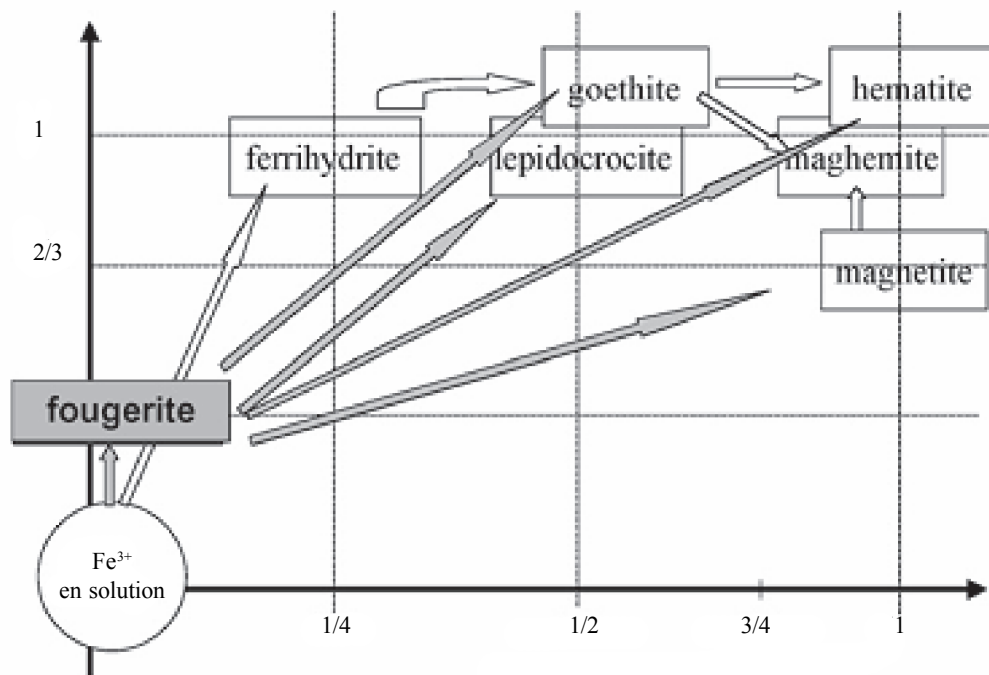


Рис. 5. Фойгерит в цепочке фазовых трансформаций при формировании структур оксидов и оксигидроксидов железа из растворов, содержащих Fe(II) [23]

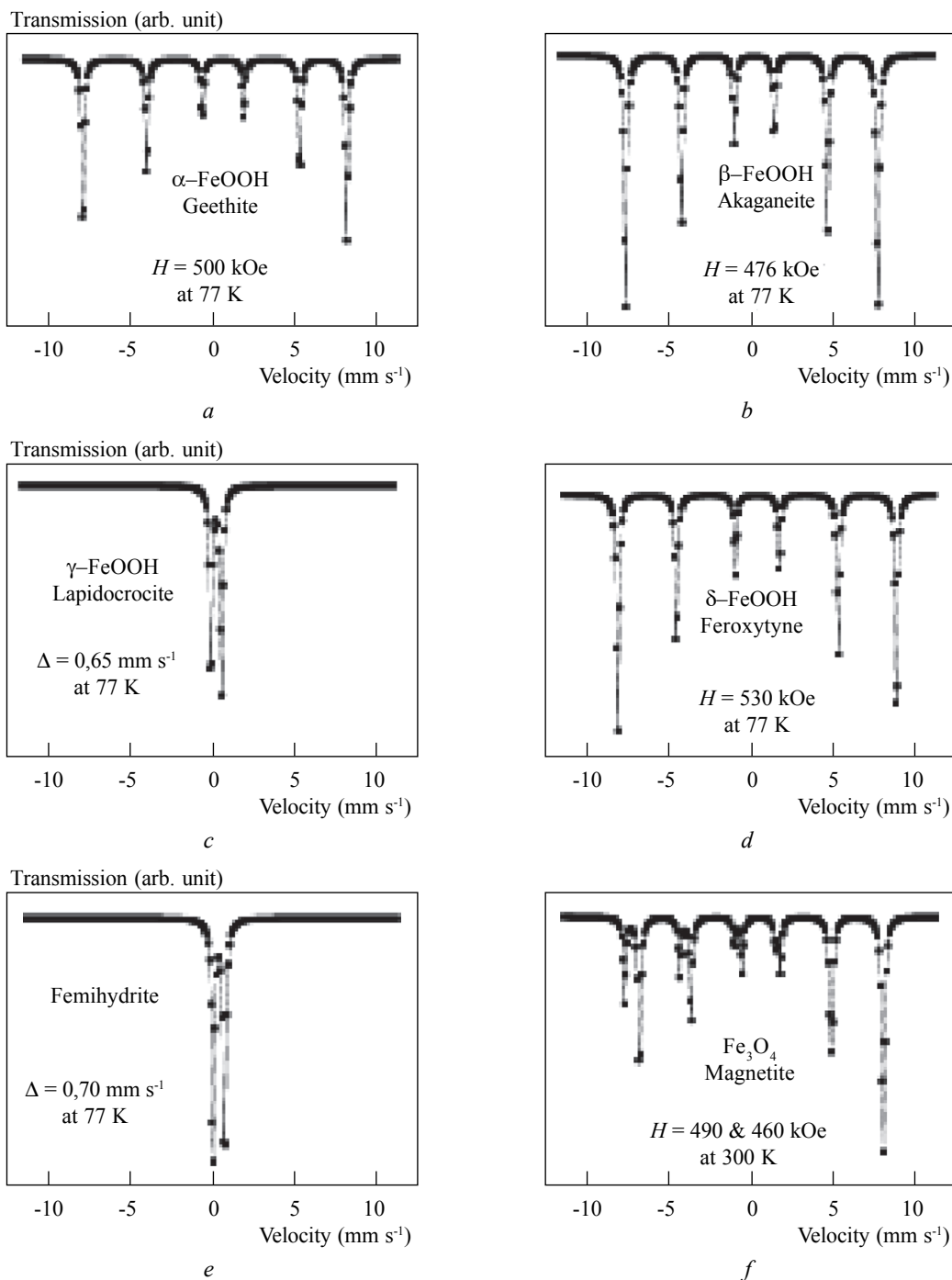


Рис. 6. МС спектры продуктов фазовых трансформаций структур Fe(II)-Fe(III) СДГ, измеренные при: а-е –77 К и f– 300 К [27].

В работе [27] проведены расчеты термодинамических функций природного фойгерита и его искусственных аналогов. В дальнейших исследованиях [39] модель для гидроксидного фойгерита была расширена для $\text{GR}(\text{Cl}^-)$, $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$, $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ и проведена оценка свободной энергии Гиббса образования хлоридного, сульфатного и карбонатно/гидроксикарбонатного фойгеритов с включением в структуру Mg. В работе [27] установлено, что стандартный химический потенциал всех синтезированных Green Rust линейно зависит от электроотрицательности межслоевого аниона. В исследовании [39] было показано, что по своей структуре и свойствам фойгеритные формы СДГ сходны с насыщенными водой структурами, полученными при совместном осаждении солей Fe(III) с Fe(II) и Mg(II).

Фазовые трансформации Fe(II)–Fe(III)–СДГ

Слоевые двойные гидроксиды железа неустойчивы и при изменении физико-химических условий переходят в ферригидрит, оксигидроксиды железа и магнетит. На рис. 5 [23] приведена общая схема трансформаций фойгерита природного происхождения. В открытых системах фазовые трансформации железо-кислородных структур проходят непрерывно в пределах отдельных морфологических рядов или с переходом из одного ряда в другой [40, 41]. Например, в работе [42] методами XRD и MS показано изменение фазового состава осадка (развитие гетита $\alpha\text{-FeOOH}$, лепидокрокита $\gamma\text{-FeOOH}$ или магнетита Fe_3O_4) при деструкции $\text{GR}_2(\text{SO}_4^{2-})$ в зависимости от условий проведения процесса фазообразования.

Главными критериями, определяющими ход фазовых трансформаций в системах СДГ, являются: окислительно-восстановительный потенциал системы (oxidation-reduction potential – ORP), химический состав и pH дисперсионной среды, температура, присутствие микроорганизмов.

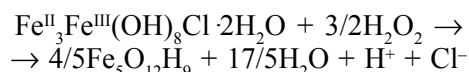
Фазовые трансформации Fe(II)–Fe(III)–СДГ исследованы во многих работах [28, 43–65].

На рис. 6 представлены MS-спектры основных продуктов фазовых трансформаций Fe(II)–Fe(III)–СДГ [28].

Система Green Rust – ферригидрит (GR–FH)

Исследование процесса формирования ферригидрита (FH) при окислении кислородом воздуха водной суспензии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в присутствии анионов HCO_3^- (pH 7,5–9,0) показало, что он является промежуточным продуктом между фазами $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ и гетита $\alpha\text{-FeOOH}$ [47]. Введение в систему ионов ортофосфата (раствора $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), адсорбирующегося на поверхности ферригидрита, препятствует его растворению.

Получение ферригидрита при окислении $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ исследовано в работе [48]. Механизм данного процесса связан с быстрым окислением гидратированных катионов Fe(II) или непосредственно самого GR [49]. Полученный в процессе фазовой трансформации СДГ ферригидрит соответствует формуле $\text{Fe}_5\text{O}_{12}\text{H}_9$ [50, 51], а реакции его образования могут быть записаны как:



Присутствие в суспензии $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ фаз гетита и ферригидрита приводит к образованию смеси сидерита FeCO_3 и магнетита Fe_3O_4 [47].

Наряду с окислением Green Rust до образования фазы ферригидрита в природных системах имеет место и обратный процесс восстановления ферригидрита и смешанных фаз *exGRs*-Fe(III) и *exGRc*-Fe(III) до катионов Fe(II) [52].

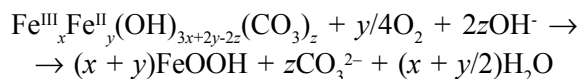
Система Green Rust – гетит

Формирование структуры гетита $\alpha\text{-FeOOH}$ при окислении Fe(II)–Fe(III)–СДГ растворенным кислородом исследовано для систем $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ [53]; $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ [49, 54], $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ [55]. Механизм такой трансформации включает в себя стадии растворения фазы GR и повторного осаждения хорошо упорядоченных структур оксигидроксидов железа [49]. Напротив, в работе [56] показано, что $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ с химической формулой $[\text{Fe}_4^{(\text{II})}\text{Fe}_2^{(\text{III})}(\text{OH})_{12}][\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, сформировавшийся при коррозионном процессе на поверхнос-

ти α -железа в $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ растворе NaHCO_3 , трансформируется в гетит $\alpha\text{-FeOOH}$ без промежуточного формирования гидроксида Fe(III) , т. е. происходит переход $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{GR}(\text{CO}_3^{2-}) \rightarrow \alpha\text{-FeOOH}$.

Методами количественного рентгенофазового анализа (Quantitative X-ray structural analysis) в сочетании с RMC (reverse Monte-Carlo) и инфракрасной спектроскопией (infrared spectroscopy) определены атомные размеры структурных элементов частиц гетита $\alpha\text{-FeOOH}$, сформировавшихся в водной дисперсионной среде при наличии анионов CO_3^{2-} и без них [57]. Результаты показали, что в присутствии карбоната связи октаэдральных структурных единиц FeO_6 , составляющих частицы гетита, в значительной степени искажены; таким образом, сделан вывод о том, что их атомный размер зависит от анионной составляющей GR.

При фазовой трансформации Fe(II)-Fe(III) -СДГ в гетит $\alpha\text{-FeOOH}$ в системе наблюдалось изменение окислительно-восстановительного потенциала (ORP), значение которого находится в пределах от $-0,45 \text{ В}$ [54, 58] до $-0,3 \text{ В}$ [55] при $\text{pH} \sim 9,5$. Формирование частиц гетита сопровождается снижением pH дисперсионной среды. Процесс фазообразования может быть описан реакцией [55]:



В таких системах были получены однородные эллипсоидальные частицы гетита с соотношением по осям 8:5 и размерами от ~ 80 до $\sim 200 \text{ нм}$ (рис. 7) [55].

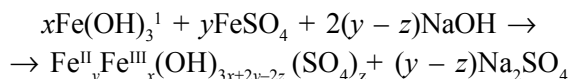
Система Green Rust – акаганеит

Фазовая трансформация GR в акаганеит $\beta\text{-FeOOH}$ была исследована в работе [59]. Основным условием прохождения данного процесса являются избыточные по сравнению со стехиометрическим значением концентрации Fe(II) и Cl^- [60].

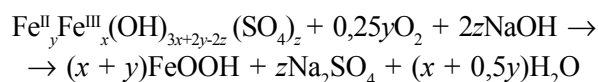
Система Green Rust – лепидокрокит

Формирование лепидокрокита $\gamma\text{-FeOOH}$ при медленном окислении GR (значение pH дисперсионной среды $\sim 7,0$) происходит в две стадии [61].

Первая стадия связана с частичным окислением Fe(II) в структуре СДГ, гидролизом и пересаживанием ионов Fe(III) в плохо окристаллизованную структуру ферригидрита с высоким водосодержанием. Ферригидрит FH быстро реагирует с катионами Fe(II) и трансформируется в Green Rust, что было показано на системах $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ и $\text{GR}(\text{Cl}^-)$:



Порядок реакции образования Green Rust лимитируется осаждением FH и концентрацией Fe(II) , минимальной для $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-}) - (2-3) \cdot 10^{-3} \text{ М}$, а для $\text{GR}(\text{Cl}^-) - (13-14) \cdot 10^{-3} \text{ М}$. Вторая стадия процесса непосредственно связана с формированием частиц лепидокрокита:



При прохождении данной реакции ионы гидроксила в структуре СДГ вытесняют анионы SO_4^{2-} и Cl^- . Оптимальное соотношение компонентов: $\text{Fe(II)/Fe(III)} = 3$; Fe(III)/A^- равно единице для $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ и двум для $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$.

С точки зрения кинетики процесса окисление $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ проходит с образованием промежуточных продуктов реакции и постепенным изменением соотношения компонентов, что не было отмечено для $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$. По-видимому, это связано со свойством всех структур GR I ($\text{GR}(\text{Cl}^-)$) существовать в диапазоне соотношений $\text{Fe}_{\text{общ}}/\text{Fe(III)}$ от $1/4$ до $1/3$, тогда как для структур GR II ($\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$) данное соотношение строго фиксировано [1].

Механизм трансформации GR в $\gamma\text{-FeOOH}$ с описанием морфологии частиц приведен в работе [62]. Показано, что в процессе окисления GR (до 33% окисленного Fe(II)) возможно формирование промежуточной фазы магнетита Fe_3O_4 , которая дополняет либо замещает кристаллы GR. Дальнейшее окисление проходит с разрушением частиц Fe_3O_4 и GR II и образованием иглообразных частиц $\gamma\text{-FeOOH}$. Авторами работы [62] высказано мнение о том, что реактивный процесс фазообразования значи-

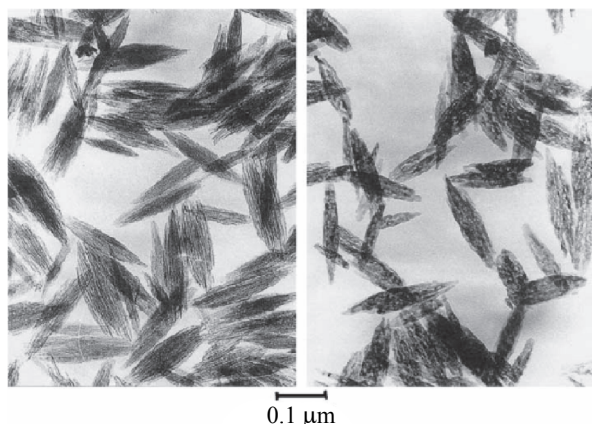


Рис. 7. Гетит, полученный при трансформации $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ 1 – без нагревания и 2 – при $T=300^\circ\text{C}$. [54]

тельно проще, чем описание механизма образования $\gamma\text{-FeOOH}$ из GR без учета промежуточных фаз.

Трансформация природного фойгерита в лепидокрокит при его контакте с дисперсионной средой, содержащей высокие концентрации CO_3^{2-} , растворенного алюминия и силикатов, исследована в работе [23].

Система Green Rust – ферроксигит

Формирование структуры ферроксигита $\delta\text{-FeOOH}$ в процессе медленного окисления растворов соли железа (II) в присутствии щелочи [63], например $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и NaOH , проводят при строго заданном соотношении $R = [\text{FeSO}_4]/[\text{NaOH}]$, находящемся в пределах 0,38–0,43 [64]. Полученная структура $\delta\text{-FeOOH}$ может быть отнесена к группе Green Rust, послойное строение кристаллической решетки которой описывается последовательностью $AcB i BaC j CbA k$, где A , B и C являются слоями OH^- ; a , b и c – слоями железа, а слои i , j и k образуются за счет избытка гидроксила и молекул воды.

Смесь слабо окристаллизованных структур ферригидрита или ферроксигита $\delta\text{-FeOOH}$ (fergic Green Rust) была получена при фазовой трансформации $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ – продукта коррозионного процесса на поверхности α -железа при поступлении в систему кислорода воздуха [56].

Система Green Rust – магнетит

Механизм образования магнетита Fe_3O_4 в исходной водной суспензии Green Rust тоже связан с растворением неустойчивых структур СДГ и их последующим переосаждением [65]. Методом synchrotron-based time-resolved energy dispersive X-ray diffraction проведена количественная оценка процесса фазообразования *in situ* и показано, что наличие в дисперсионной среде катионов $\text{Fe}(\text{II})$ при свободном доступе O_2 индуцирует трансформацию ферригидрита в Green Rust. При значении $\text{pH} = 9$ и соотношении $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$, равном 0,5 и 1, скорость формирования гексагональных частиц $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ составляет ~ 6 мин, а далее происходит их трансформация в магнетит, что подтверждено данными SEM (scanning electron microscopy – сканирующей электронной микроскопии). При снижении pH дисперсионной среды до 7 и соотношении $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$, равном 0,5, фаза $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ остается стабильной и в магнетит не трансформируется.

В работе [66] исследован процесс формирования магнетита Fe_3O_4 из структур GR и катионов $\text{Fe}(\text{II})$ в водной суспензии при $\text{pH} \sim 7,0$. Уменьшение значения pH ниже критического приводит к растворению структур GR и насы-

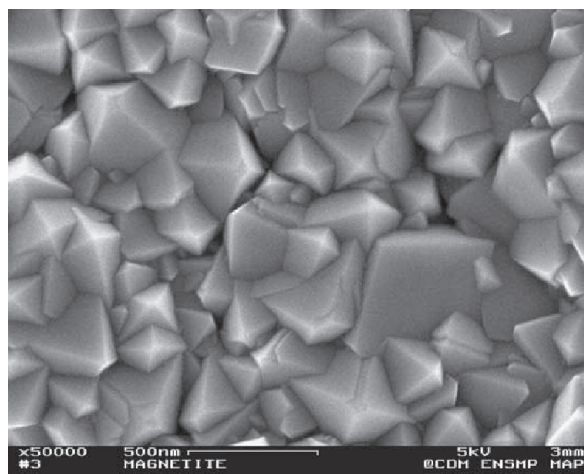


Рис. 8. Тонкий слой магнетита, осажденный на золотой подложке (SEM). Условия эксперимента: $[\text{NaCl}] = 0,4 \text{ M}$; $[\text{FeCl}_2] = 0,01 \text{ M}$; $[\text{MetIm}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $\text{pH} = 9,6$; $T = 70^\circ\text{C}$; $E_{\text{OCP}} = -0,80 \text{ В}$; $E_{\text{imposed}} = -0,46 \text{ В}$; $t = 7200 \text{ с}$ [54]

щению дисперсионной среды катионами Fe(II), которые постепенно окисляются с образованием оксигидроксидов железа. По мнению авторов, контакт GR с ненасыщенной дисперсионной средой (промыывание осадков) приводит к разрушению структур СДГ [66].

Электроосаждение магнетита на инертной подложке из растворов, содержащих катионы Fe(II), тоже проходит стадии формирования промежуточных структур СДГ [54]. По данным SEM, пленка полученного таким методом магнетита очень компактна и сложена множеством хорошо окристаллизованных призм со средним размером 200 нм (рис. 8).

Взаимодействие Fe(II)–Fe(III)-СДГ с компонентами дисперсионной среды

Исследование взаимодействия Fe(II)–Fe(III)-СДГ с ионами хрома, мышьяка, марганца, катионами тяжелых металлов, радионуклидами тесно связано с проблемами защиты окружающей среды [67]. Контактная среда, содержащая ионы или комплексы с высшей степенью валентности, структуры слоевых двойных гидроксидов катализируют процесс восстановления окисленных компонентов (загрязнителей) [68] с переходом самих структур GR в стабильные фазы оксигидроксидов и оксидов железа. Восстановительные свойства Fe(II)–Fe(III)-СДГ используются в новейших инновационных технологиях формирования проницаемых реактивных барьеров (Permeable reactive barriers – PRB) *in situ* с целью защиты подземных вод и почв от проникновения и миграции загрязняющих веществ [69]. PRB-материалы, к числу которых относятся Fe(II)–Fe(III)-СДГ, способны иммобилизовать растворенные вещества внутри барьера или принимать участие в их фазовых трансформациях с переводом в менее активную форму. Механизм такого взаимодействия включает сорбцию, осаждение, окислительно-восстановительную и промежуточную биологическую реакции [68]. Моделирование PRB в лабораторных условиях показало их принципиальную применимость для обезвреживания значительного числа неоргани-

ческих веществ, включая As, Cd, Cr, Cu, Hg, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Tc, U, V, NO_3^- , PO_4^{3-} и SO_4^{2-} [70]. На сегодняшний день PRB на основе железа Fe^0 используются в полном объеме для очистки природных объектов от Cr, U и Tc. Тем не менее, остается дискуссионным вопрос о возможности практического применения PRB-технологий и их длительной эффективности для ряда других химических элементов [71, 72]. В данном обзоре будут приведены сведения о PRB природного и искусственного происхождения на основе Green Rust и механизмов их действия при фиксации ряда элементов.

От природы веществ-загрязнителей в значительной степени зависит механизм фазовых трансформаций, в которые вовлечены структуры СДГ, и состав конечных продуктов фазообразовательного процесса.

Системы Fe(II)–Fe(III)-СДГ – электроположительные по отношению к железу металлы

Ионы металлов, стандартные электродные потенциалы (E^0) которых выше, чем у железа $\text{Fe}^0/\text{Fe(II)}$ ($E^0 = -0,44$ В) или компромиссного потенциала образующейся гальванопары, при контакте с Green Rust восстанавливаются до металла. В работе [73] методами EXAFS-спектроскопии (extended X-ray absorption fine structure), SEM и TEM (transmission electron microscopy – трансмиссионной электронной микроскопии) зафиксировано формирование кластеров золота при контакте раствора, содержащего Au(III), с суспензиями Green Rust и сульфидных минералов (стибинита, пирита и халькопирита). Единичные кластеры Au^0 диаметром 2,9 и 7,7 нм образуют более сложные кластеры размером в десятки и сотни нанометров. Показательно, что в системе Green Rust восстановленное золото находится в свободном состоянии, в то время как в суспензии сульфидных минералов Au(III) восстанавливается на их поверхности.

В суспензии $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ при добавлении водного раствора CuSO_4 [74] медь восстанавливается до Cu^0 в форме единичных наноразмерных зерен с гранцентрированной кубической

решеткой (ГЦК). Введение в систему 10% H_2O_2 приводит к уменьшению размера частиц Cu^0 и их окислению до смешанных оксидов. За счет частичного окисления Fe(II) в структуре слоёвых октаэдров FeO_6 сам Green Rust трансформируется в гетит $\alpha\text{-FeOOH}$. Подобный механизм структурообразования в системах на основе Fe(II)–Fe(III)–СДГ прослеживается и для других металлов, в частности серебра, золота, ртути [75, 76]. Методами XANES и XRD-спектроскопии было установлено, что добавление в суспензию $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ растворов AgCH_3COO , $\text{AuCl}_n(\text{OH})_{4-n}$, CuCl_2 и HgCl_2 в атмосфере азота (4–6% H_2 в N_2) приводит к образованию ассоциатов металлов с дисперсной фазой GR. Через 30 мин контакта процесс завершается формированием частиц магнетита Fe_3O_4 и, соответственно, наноразмерных частиц Ag^0 , Ag_2O , Au^0 , Cu^0 , Hg^0 . Локальное окружение атомов восстановленных металлов, исследованное методом EXAFS-спектроскопии, показало, что частицы имеют кристаллический порядок >5–10 нм. Размер частиц Ag^0 находится в пределах 40–100 нм, Au^0 15–30 нм, Cu^0 10 нм; размер частиц Hg^0 не был определен из-за летучести ртути. По мнению авторов работы [75], данное лабораторное исследование моделирует отдельные стадии биогеохимических циклов серебра, золота, меди и ртути, в частности их восстановление из дисперсионной среды при контакте с природными структурами Green Rust. Наши исследования показали, что введение в аэрируемую систему стального электрода с поверхностными зародышевыми структурами Green Rust раствора AgNO_3 приводит к окислению GR до фазы магнетита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и восстановлению на его поверхности слоя металлического серебра [77].

В то же время окислительно-восстановительный процесс в системах на основе Green Rust происходит не всегда. Например, сравнительный анализ механизмов взаимодействия гидросульфатного GR с водными растворами NiSO_4 и CuSO_4 показал, что катионы Cu(II) при контакте с Fe(II)–Fe(III)–СДГ восстанавливаются до Cu^0 с трансформацией Green Rust в гетит $\alpha\text{-FeOOH}$ [78]. В аналогичных условиях вос-

становления катионов Ni(II) ($E^0 = -0,25$ В) не происходит: локальная структура NiSO_4 остается неизменной.

Исследовано взаимодействие Ni(II) с железо-кислородными структурами при бактериальном восстановлении НФО до Green Rust [79]. По данным ТЕМ, в гексагональных ячейках и на поверхности больших пластин GR идентифицируются микрокристаллы магнетита, что связано с жизнедеятельностью микроорганизмов. Твердофазное распределение Ni(II) в Green Rust сосредоточено на поверхности раздела дисперсионная среда – дисперсная фаза (EDS – energy dispersive spectrometry), в то время как в структуре магнетита биогенного происхождения никель не обнаружен. В ходе процесса концентрация растворенного никеля экспоненциально уменьшалась; реакция имеет первый порядок с константой $k = -0,030$ день⁻¹; прямая корреляционная зависимость концентраций Ni(II) дисперсионной среды и Fe(II) структуры Green Rust сохраняется в течение всего восстановления Fe(III). Методами XRD, ТЕМ и XAS (X-ray absorption spectroscopy) исследовано влияние катионов никеля на трансформацию $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ [80]. Окисление суспензий $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ кислородом в присутствии Ni(II) и без него приводило к образованию фазы гетита $\alpha\text{-FeOOH}$. В системе измерялись значения pH, ORP и концентрации железа и никеля; трансформации дисперсионной фазы контролировались с использованием ICP (inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy). В исследовании показано, что в данной системе катионы никеля стабилизируют структуру гетита $\alpha\text{-FeOOH}$, препятствуя ее дальнейшим фазовым трансформациям.

Fe(II)–Fe(III)–СДГ – электроотрицательные по отношению к железу металлы

Исследование структурообразования *in situ* в суспензиях $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ и $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ в присутствии катионов Zn(II) ($E^0 = -0,76$ В) [81] показало увеличение размера элементарных ячеек Green Rust вследствие внедрения цинка в его структуру. Такой процесс сопровождается изменением зна-

чений pH дисперсионной среды от 6,5 до 6,8 в GR(SO₄²⁻) и до 9,6 в GR(CO₃²⁻), но, как и в случае с никелем, не приводит к восстановлению цинка до металла. В работе [82] показано, что при контакте поверхности стали с цинксодержащей дисперсионной средой в ходе коррозионного процесса образуется смесь оксигидроксидов и оксидов железа. Основной карбонатсодержащей фазой в такой системе является сидерит с примесью гидроцинкита Zn₅(CO₃)₂(OH)₆, смитсонита ZnCO₃, смеси карбонатов (Fe, Zn)CO₃ и кальцита CaCO₃. Наши исследования процесса формирования железо-кислородных структур при контакте стального электрода и гальванопары железо (СтЗ) – углерод (кокс) с цинксодержащей дисперсионной средой при варьировании анионного состава (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻) в широком диапазоне значений pH и концентрации электролита показали образование единственной цинксодержащей фазы – феррита цинка ZnFe₂O₄ (синтетического аналога франклинита) [40, 83–85]. Контакт суспензии GR(SO₄²⁻) с Zn(II) при изменении физико-химических условий проведения процесса (значения pH 1,5–3,5 в диапазоне температур 50–90 °С) тоже не приводит ни к формированию СДГ с включениями цинка, ни к восстановлению частиц Zn⁰ [86]. В таких условиях продуктами реакций являются ферригидрит и гидроксисульфаты железа, предфазой которых определена структура Fe₂(OH)₂(SO₄)₂. Устойчивость гидроксисульфатов железа в данной системе связана с наличием в дисперсионной среде комплекса [FeSO₄]⁺ [87]. При контакте структуры пара-гетита (para-goethite) с цинксодержащей дисперсионной средой [88] образуется смесь такого состава: ~50% плохо окристаллизованных фаз швертманита Fe₈O₈(OH)₆(SO₄) и ферригидрита; 20% яkobсита MnFe₂O₄; 25% франклинита (Zn_xFe_{3-x}O₄) и следовые количества пирита в составе 5% неидентифицированных фаз.

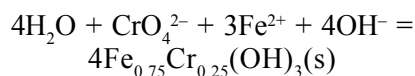
Сульфатный и додецилбензеносульфатный (DBS) интеркалированные Zn(II)–Fe(II)–Fe(III)-СДГ были получены только при совместном осаждении растворов солей Zn(II), Fe(II) и Fe(III) [89]. Комплексный анализ методами XRD, FT-IR (Fourier-transform infrared spectroscopy), low temperature nitrogen adsorption, SEM, ICP и MS

показал образование типичных СДГ в обеих системах. Однако MS-спектры, снятые при комнатной температуре, указывают на наличие в структуре сульфатсодержащего продукта катионов Fe(II) и Fe(III), а в структуре DBS-содержащего – только Fe(III). Обобщение результатов вместе с Rietveld analysis показывает, что в присутствии SO₄²⁻ происходит образование структуры GRII с расширенной формулой: [Zn_{0,435} Fe^{II}_{0,094} Fe^{III}_{0,470} (OH)₂] (SO₄²⁻)_{0,235} · 10H₂O.

Восстановление хроматов

Природные Fe(II)–Fe(III)-СДГ играют доминирующую роль в геохимическом цикле хрома, который в форме Cr(VI) по токсичности и канцерогенным свойствам относится к самым опасным загрязнителям окружающей среды [90–94]. Вопрос о восстановлении хроматов структурами СДГ освещен в научной литературе достаточно полно [95–98]; общепризнана целесообразность перевода растворенного Cr(VI) в малорастворимые дисперсные фазы, содержащие Cr(III), что существенно снижает его мобильность и вероятность последующей реоксидации [99, 100]. В то же время механизм взаимодействия структур GR и ионов Cr(VI) до настоящего момента остается дискуссионным.

В работе [101] исследованы процессы восстановления Cr(VI) при совместном осаждении с Fe(OH)₂ и Green Rust (в бескислородных условиях или при ограниченном доступе кислорода) либо в ходе окисления Fe(II) при небольшом количестве кислорода [102]. Продуктом реакции восстановления является твердый раствор Fe_xCr_{1-x}(OH)₃ [103, 104]. Реакция соосаждения может быть представлена, как в работе [101]:



Процесс восстановления Cr(VI) элементарным железом и его оксидами исследован на образцах пород водоносных горизонтов различного геохимического состава [105]. Отличия в скорости восстановления Cr(VI) обусловлены материалом водоносного горизонта, соотношением дисперсная фаза/дисперсионная среда и

формой нахождения железа в восстанавливаемом слое (оксиды эффективнее Fe^0). Конечным продуктом фазообразовательного процесса определена структура $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})(\text{OH})_3$. При контакте гальванопары железо–углерод с хромосодержащей водной дисперсионной средой связывание Cr(VI) происходит в две стадии: первая – окисление зародышевых поверхностных структур Fe(II)–Fe(III)-СДГ до лепидокрокита $\gamma\text{-FeOOH}$ и восстановление Cr(VI) до $\text{Cr}(\text{OH})_3$, вторая – совместное осаждение данных структур с формированием фазы хромита FeCr_2O_4 [106].

Взаимодействие синтезированных структур $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ и $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ с раствором бихромата калия приводит к быстрому и полному восстановлению Cr(VI) до Cr(III) [96]. Анализ дисперсных фаз методами XRD, MS, XAS и RS показал формирование плохо упорядоченных смешанных Cr(III)–Fe(III)-оксигидроксидов, структура которых сходна со структурой 2 Line Ferrihydrite [48]. Авторами работы [96] отмечено, что данные соединения наряду с фазой $\text{Cr}(\text{OH})_3$ могут существенно ограничивать миграцию Cr(III) в окружающей среде [107].

Для моделирования биогеохимических циклов Cr(VI) и Fe(II) и определения роли анионного состава СДГ в процессе восстановления хроматов были проведены кинетические исследования в водных суспензиях $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$, $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ и $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ [97]. Окислительно-восстановительный процесс проводили в потоке кислорода при ambientной температуре и фиксированных значениях pH. Скорость восстановления контролировали концентрацией $C_{\text{Fe(II)}}$ и фазовыми трансформациями структур СДГ. По интенсивности восстановления Cr(VI) СДГ образуют ряд: $\text{GR}(\text{Cl}^-) > \text{GR}(\text{CO}_3^{2-}) > \text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$. Основные продукты окисления Fe(II)–Fe(III)-СДГ – магнетит Fe_3O_4 и лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$, содержащиеся в кристаллической решетке Cr(III). По данным SEM, фазообразовательный процесс происходит в две стадии – формирование железокислородного ядра, например Fe_3O_4 , и восстановление Cr(VI) на его поверхности.

Анализ восстановительных свойств $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ синтетического и природного происхождения, проведенный в работе [108] методом рент-

геновской фотоэлектронной спектроскопии (X-ray photoelectron spectroscopy – XPS), зафиксировал восстановление Cr(VI) до Cr(III) при сохранении неизменным масс-баланса (ICP-AES – inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) Fe/Cr во всех структурах. По данным XRD, RS и MS, структура $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в процессе восстановления хрома трансформировалась в слабо окристаллизованный ферроксицит $\delta\text{-FeOOH}$, а $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ – в ферригидрит с замещенными хромом гидроксидными октаэдрами в структуре решетки.

Кинетические зависимости восстановления хроматов Fe(II)–Fe(III)-СДГ при значении $\text{pH} = 7$ приведены в работе [98]. В общем виде реакция восстановления описывается выражением $d[\text{Cr}(\text{VI})]/dt = -k[\text{Cr}(\text{VI})]\{\text{GR}\}$; в дальнейшем оно было использовано для прогнозирования восстановления Cr(VI) при различных концентрациях. Порядок реакции контролируется $C_{\text{Fe(II)}}$, площадью поверхности (включая межслоевое пространство) и типом СДГ. По масс-балансу $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ быстрее восстанавливает Cr(VI) по сравнению с $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ и $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$, а коэффициент псевдопервого порядка k_{obs} по $C_{\text{Cr(VI)}}$ находится в пределах $1,22 \cdot 10^{-3}$ – $3,7 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$. В ходе фазовых трансформаций Cr(III) замещает Fe(III) в структуре магнетита Fe_3O_4 и лепидокрокита $\gamma\text{-FeOOH}$. Мольное содержание Fe(III) в конечном продукте реакции $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ составляет от 17% до 68%.

В работе [109] на примере системы $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-}) [\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}][4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}_3^{2-}]$ также было показано, что степень восстановления Cr(VI) пропорциональна площади удельной поверхности Green Rust, соответствует псевдопервому порядку с $k_{\text{obs}} 1,2 \cdot 10^{-3}$ – $11,2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ и зависит от $C_{\text{Cr(VI)}}$ и значения pH дисперсионной среды. Изменение соотношения площади GR и $C_{\text{Cr(VI)}}$ меняет порядок реакции из-за дефицита доступных катионов Fe(II): при низких концентрациях Cr(VI) (<200 мМ) он соответствует первому, а при высоких – отклоняется от первого и приближается к постоянному значению. Влияние pH в диапазоне 5,0 – 9,0 незначительно. При трансформации структуры $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ в лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$ и магнетит Fe_3O_4 меняется соотношение $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}_{\text{общ}}$ и скорость реакции су-

щественно (в 50 раз) изменяется по сравнению с первым. Незначительное увеличение видимого стехиометрического соотношения $\text{Fe(II)}_{\text{GR}}/\text{Cr(VI)}$ относительно расчетного (3:1), по мнению авторов работы [108], связано с наличием в структуре GR других ионов, таких как кислород, протоны, межслоевые карбонаты.

Кинетические ограничения восстановления Cr(VI) магнетитом Fe_3O_4 авторы работы [110] связывают с образованием на его поверхности смешанных оксигидроксидов Fe(III)/Cr(III) , которые замедляют транспорт электронов вдоль границы раздела дисперсная фаза/дисперсионная среда. Данные спектроскопии показывают недостаток железа в хромсодержащем оксигидроксидном слое на поверхности магнетита. Формирование на поверхности Green Rust слабо-растворимого осадка смеси Cr(III)-Fe(III) -оксигидроксидов отмечено в работе [111]. В то же время на поверхности СДГ, наряду со структурами коагуляционного типа, могут образовываться структуры конденсационно-кристаллизационного типа, например гетит $\alpha\text{-FeOOH}$ с включениями хрома при фазовой трансформации в ряду $\text{Fe(OH)}_2 \rightarrow \text{GR} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH}$ [101].

Гетерогенная реакция между Fe(II) в $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ и хроматами, растворенными в NaHCO_3 при 25°C и значении $\text{pH} \sim 9,3\text{--}9,6$, исследована методами FT-IR, XRD, SEM и XPS и титрованием Fe(II) [97]. Кинетические данные интерпретировали с использованием базовой модели формирования монослоев Cr(III) . Механизм взаимодействия в системе, по мнению авторов работы [97], связан с адсорбцией на поверхности $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ слоя Cr(III) , нарастание которого приводит к пассивации и затуханию процесса восстановления. Количество слоев Cr(III) зависит от молярных концентраций Fe(II) в структуре решетки, Cr(VI) и других компонентов на поверхности дисперсной фазы.

Авторами работы [112] показано, что хроматы замещают сульфаты в структуре $\text{GR}(\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-})$ и восстанавливаются в виде слабо-растворимых хромсодержащих агрегатов в междуслое и на поверхности раздела дисперсная фаза (GR) – дисперсионная среда. Менее устойчивая зона реакции $\text{GR}(\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-})$ разлагается с форми-

рованием плотного аморфного осадка хромсодержащего гетита, который трансформируется в ассоциаты с остальным $\text{GR}(\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-})$, дополняется материалом аморфной фазы и деструктурирует окисленный GR. Хроматы, восстановленные до Cr(III) , адсорбируются на поверхности СДГ и оксигидроксидов железа и хрома. Исследование методами EXAFS и ТЕМ локальной структуры и морфологии продуктов окисления СДГ – гетита $\alpha\text{-FeOOH}$ и лепидокрокита $\gamma\text{-FeOOH}$ показало, что в присутствии хрома связи структуральных октаэдров FeO_6 в лепидокроките $\gamma\text{-FeOOH}$ искажены, что нехарактерно для структуры гетита $\alpha\text{-FeOOH}$ [112]. По данным EXAFS-спектров, распределение хром- и железосодержащих структурных единиц в $\text{Fe(II)-Fe(III)-СДГ}$ гетерогенное.

На основании данных потенциометрического и спектрофотометрического исследований систем $\text{Cr(VI)-Fe(III)-H}_2\text{O}$ и $\text{Fe(III)-H}_2\text{O}$ была рассчитана термодинамическая константа комплекса FeCrO_4^+ ($\log^{b}_{11} = 7,77 \pm 0,02$), использованная при анализе ионного взаимодействия и равновесия компонентов Cr(VI) и Fe(III) [113]. Продуктом окислительно-восстановительного процесса определена структура $\text{FeOHCrO}_4 \cdot 2\text{Fe(OH)}_3$ с произведением растворимости $\text{p}K_{\text{sp}} = 99,8 \pm 0,2$. Дальнейшие исследования авторов работы [114] связаны с идентификацией растворенных и твердофазных компонентов системы $\text{Cr(VI)-Fe(III)-H}_2\text{O}$. В зависимости от значения pH дисперсионной среды в системе могут образовываться фазы: FeOHCrO_4 ($\text{pH} 1,5\text{--}2,5$; $\text{p}K_{\text{sp}} = 22,50 \pm 0,07$); $\text{FeOHCrO}_4 \cdot 2\text{Fe(OH)}_3$ ($\text{pH} 2,5\text{--}3,5$) и Fe(OH)_3 ($\text{pH} > 3,5$). По данным XPS, на поверхности оксигидроксидов железа хроматы образуют два типа комплексов: первый относится к структуре CrOOH , второй непосредственно связан с железом.

Согласно экспериментальным данным и теоретическим расчетам, проведенным с использованием компьютерных программ Mineql Plus, Geochemist Workbench и Visual Minteq, в работе [115] получены термодинамические диаграммы состояния и зависимости потенциала от pH для водных растворов Cr(VI) в присутствии железа. Механизм связывания хрома включает в

себя поверхностные реакции между анионами Cr(VI) в растворе и редокс-парой Fe(II)/Fe(III) на поверхности, а также учитывает вхождение Cr(III) в структуру образующегося магнетита.

Исследуя восстановление хроматов в природных условиях, нельзя не принимать во внимание вклад железоредуцирующих бактерий. В данном контексте их роль сводится к бактериальной трансформации инертных оксидов Fe(III) в структуры Fe(II)–Fe(III)–СДГ различного анионного состава, которые участвуют в абиотическом связывании поливалентных ионов. Как правило, восстановление хрома в условиях окружающей среды проходит по двойному химико-биологическому механизму. Новейшие данные, полученные с помощью XAS, X-ray microprobe mapping и X-ray microscopy studies [116], дают общее представление о динамике биогеохимического взаимодействия между ростом микроорганизмов, растворением минералов, редокс-трансформацией хрома и железа и процессом биоминерализации.

В работе [117] показаны тесная взаимосвязь микробиологического и геохимического факторов и их влияние друг на друга в природных системах. Сравнительный анализ эффективности обоих процессов при восстановлении хроматов в условиях окружающей среды показал, что неорганические восстановители (катионы Fe(II) или водородные сульфиды) могут конкурировать в эффективности с биологическими системами [118]. В анаэробных условиях при значении pH среды >5,5 вклад ионов Fe(II) является доминирующим, а водородные сульфиды играют главную роль при pH < 5,5. На основании обширного экспериментального материала авторы работы [118] показывают, что биологический путь восстановления хроматов малоэффективен в анаэробных системах: два вида бактерий, способных использовать Cr(VI) в качестве акцептора электронов при дыхании, не проявили энзиматической (ферментативной) способности к его восстановлению. В то же время в аэробной среде при восстановлении Cr(VI) бактерии принципиально применимы. Авторы

работы [119], напротив, считают, что ферментативное восстановление Cr(VI) может играть доминирующую роль в анаэробной обстановке при условии минимального содержания органических веществ. В таких условиях порядок реакции биологического восстановления может достигать 10^{-4} М·час⁻¹.

В работе [120] показано влияние DIRB (*Shewanella alga BrY*) на кинетику восстановления Cr(VI) в суспензиях СДГ, полученных при восстановлении оксидов Fe(III). Наибольшей реакционной способностью обладает GR(CO₃²⁻), в системе которого из дисперсионной среды в течение 5 мин извлекается 66,0±2,8% Cr(VI) (76 мг·дм⁻³).

При высоких концентрациях сульфатов (5,2 мМ), хлоридов (10 мМ), фосфатов (1 мМ) или силикатов (0,75 мМ) наблюдается снижение реакционной способности GR (восстанавливается до 40% хроматов). Молярное соотношение Cr/Fe в дисперсной фазе при связывании Cr(VI) соответствует для систем: GR(CO₃²⁻) – 0,185±0,041; GR(SO₄²⁻) – 0,146±0,013; GR(SiO₂²⁻) – 0,092±0,010; GR(PO₄³⁻) – 0,075±0,012 и GR(Cl⁻) – 0,062±0,012.

В природных условиях DIRB восстанавливают не только оксиды Fe(III), но и сульфидные минералы. В работе [121] показана перспективность использования аморфных железо-сульфидных минералов типа (FeS_{1-x}) для восстановления больших количеств Cr(VI) с формированием стабильной дисперсной фазы [Cr, Fe](OH)₃. Моделирование процесса проводили в атмосфере N₂ в перчаточной камере в суспензиях сульфидов железа при значениях pH 5,0; 7,0 и 8,0 в диапазоне концентраций Cr(VI) от 50 до 5000 мкМ. Конечные растворы анализировали методами ICP-AES, IC и колориметрии; дисперсную фазу – методами XRD, TEM, EDS и XANES. Сульфиды железа полностью удалялись из дисперсионной среды при восстановлении Cr(VI) на 85–100%. Механизм процесса связан со взаимодействием хроматов CrO₄²⁻ дисперсионной среды с сульфидными дисперсной фазы, приводящим к образованию фазы [Cr_{0,75}Fe_{0,25}](OH)₃, которая в ходе редокс-реакции трансформируется в фазу (Cr_{0,25}Fe_{0,75})(OH)₃.

Марганецсодержащие системы

Фазовые трансформации структуры $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ при наличии в дисперсионной среде ионов марганца приводят к увеличению в составе осадка количества фазы магнетита Fe_3O_4 [122]. Восстановление Mn(VII) и включение продуктов восстановления в структуру магнетита при прохождении редокс-реакции в системах на основе СДГ отмечено в работах [48, 123]. Проведенные нами исследования [124] показали, что при формировании железо-кислородных структур на поверхности стального электрода, контактирующего с аэрируемым раствором KMnO_4 , в системе развиваются две непересекающиеся ветви фазовых трансформаций: железо-кислородного γ -ряда протолепидокрокитов (Green Rust) \rightarrow лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow$ магнетит Fe_3O_4 и восстановление Mn(VII) до Mn(III) и Mn(II) , которые образуют структуры гаусманита Mn_3O_4 , пирохроита Mn(OH)_2 и манганита MnOOH . В данной системе структура феррита марганца MnFe_2O_4 получена не была.

Связывание радиоактивных элементов системами на основе железа

На сегодняшний день опасным загрязнителем грунтовых вод и почвы являются радиоактивные отходы, в частности соединения урана и технеция [125]. Технологии проницаемых реактивных барьеров (ПРБ) [126], например на основе железа, позволяют существенно ограничить миграцию урана [127–129] и обеспечить экологическую безопасность окружающей среды. В качестве материала ПРБ на основе железа применяют Fe^0 [130–133]; железосодержащие минералы (оксиды [132–134], сидерит [135] и сульфиды [136]); обогащенный железом песок [137], рентгеноаморфные оксигидроксиды железа [138]. Активным компонентом данных систем являются $\text{Fe(II)}\text{--}\text{Fe(III)}\text{-СДГ}$, в связи с чем ряд работ посвящен исследованию кинетики и механизма восстановления U(VI) и Tc(VII) структурами Green Rust [134, 139–141].

Уран

Восстановление U(VI) элементарным железом Fe^0 [130, 142] проходит либо при адсорбции на поверхности металла или продуктов его коррозии (магнетита и СДГ), либо в процессе формирования железо-кислородных структур, содержащих U(IV) . Величина адсорбции урана зависит от значения pH, концентрации и состава исходного электролита, степени развития коррозионных слоев в начале реакции, а его восстановление на поверхности Fe^0 проходит по реакции псевдопервого порядка и не зависит от толщины адсорбированного слоя, который может включать до 40 000 монослоев. По данным SEM-EDX (energy dispersive X-ray analysis) [131], связывание U(VI) проходит при совместном осаждении с продуктами коррозионного процесса и ассоциации урана со слоями железо-кислородных структур на поверхности Fe^0 , при этом отдельная урансодержащая фаза не образуется (XRD).

Количественная оценка восстановления UO_2^{2+} адсорбцией на железе (Fe^0) и материалами на основе торфа, оксидов железа и углерода (Sercona Bone-Char), показала практически 100-процентную эффективность Fe^0 при $C_{\text{Уисх}} = 76 \text{ мМ}$ (или $18,000 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$) [132]. Только малая часть ($< 4\%$) UO_2^{2+} адсорбируется на коррозионных продуктах и десорбируется при выщелачивании растворами карбонатов. В то же время окисление самой восстанавливающей системы может привести к реоксидации урансодержащих соединений и их повторному поступлению в окружающую среду.

Состав, структуру и морфологию урансодержащей пленки на поверхности Fe^0 исследовали в работе [143] методами XPS, XRD, SEM, Rutherford backscattering spectrometry и near-edge X-ray absorption fine structure. Ее составляют слабо окристаллизованные оксиды железа U(VI) с внедренными молекулами воды, сходные с частично дегидратированным минералом шёпитом (скупитом) $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. С точки зрения топографии, поверхность пленки ровная, с небольшим количеством хаотично расположенных неровностей и трещин. При нагревании

пленки в вакууме уран восстанавливается с переходом в кристаллический оксид UO_2 . Контакт нагретого образца с воздухом реоксидирует U(IV) до U(VI) на поверхности пленки, а в массе он остается в форме кристаллического UO_2 .

В работе [144] проведено исследование ассоциации урана с железо-кислородными структурами на поверхности углеродистой стали Ст1010 при ее контакте с раствором $UO_2(NO_3)_2$. Урансодержащие компоненты ассоциируются с лепидокрокитом γ -FeOOH и анионами гидроксила, а при развитии СДГ образуют сильную аксиальную связь U–O. По данным FT-IR, Rutherford backscattering spectroscopy, energy-dispersive spectroscopy mapping analysis, урансодержащие соединения, распределенные внутри тонкого коррозионного слоя, сконцентрированы в областях с большим содержанием Fe(II)–Fe(III)-СДГ.

Связывание урана геологическим материалом разной природы исследовали в условиях изменения значения pH добавлением пирита, введением комплексообразователя железа (EDTA) или восстановителя Fe(III)–(TiCl₃), что позволило достичь полного восстановления урана до U(IV) при исходной концентрации U(VI) выше US EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (MCL = 30 мг · л⁻¹) [131]. В то же время использование в качестве сорбционного материала сидерита FeCO₃ [135] возможно только при высоких значениях pH и переходе урана в карбонатные комплексы $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ и $UO_2(CO_3)_3^{4-}$. Но и в этом случае на поверхности сидерита (XPS) идентифицированы структуры, содержащие U(IV) и U(VI), т. е. процесс восстановления не был завершен.

Эффективность взаимодействия растворенного U(VI) с сульфидными минералами галенитом PbS и пиритом FeS₂ (46,6% Fe, 53,4% S) в бескислородных условиях строго зависит от значения pH [136]. Максимальное связывание (>98%) уранила получено в диапазоне pH 4,8–5,5. По данным AES (Auger electron spectroscopy), сорбированный уран распределен на поверхности минералов неравномерно: на галените PbS – в форме наноразмерных частиц оксидов урана, а на пирите FeS₂ (46,6 % Fe, 53,4 % S) он ассоциируется с серой и железом на окисленных

участках минерала. При значении pH > 6 количество неокисленного уранила на поверхности пирита увеличивается. По данным XPS, в системе происходят окисление обоих сульфидов с формированием полисульфидов и частичное восстановление урана до смеси оксидов с соотношением U(VI)/U(IV) ~ 2. FT-IR поверхностного уранила показал формирование структур U₃O₈, что подтверждает частичное восстановление U(VI) на поверхности сульфидных минералов.

В качестве сорбционного материала для связывания урана может применяться обогащенный железом песок. Исследования проводили в диапазоне концентраций U(VI) 0,1–100 мкМ, значений pH 3–7,6 и с общим содержанием свободных несиликатных соединений железа 3,1–12,3 мкМ · г⁻¹ [137]. Экспериментальные данные использованы при создании четырех моделей, примененных на практике для описания адсорбции урана в условиях, когда сорбент образует множество комплексов.

При совместном с ураном осаждении структур Fe(II)–Fe(III)-СДГ или аморфных гидроксидов железа происходит их фазовая трансформация в устойчивые оксигидроксиды или оксиды железа. Кинетические исследования соосаждения U(VI) с Fe(OH)₃ в нитратной среде [145] показали образование комплексов U(VI) на поверхности Fe(OH)₃ (>FeOOH) на первой стадии процесса и трансформацию Fe(OH)₃ в гетит α -FeOOH или гематит α -Fe₂O₃ со включением в кристаллическую решетку $UO_2(OH)_{2(s)}$ – на второй. Адсорбция урана на оксигидроксидах железа коррелирует со значениями pH дисперсионной среды в диапазоне 4,0–9,6 при концентрациях реагирующих веществ: $C_{U(VI)}$ (8,40 · 10⁻⁷–2,10 · 10⁻³ М · л⁻¹; 0,2–500 мг · л⁻¹), $C_{S(VI)}$ (0–0,07 М · л⁻¹; 0–2240 мг · л⁻¹) и $C_{C(IV)}$ (0–0,0195 М · л⁻¹; 0–234 мг · л⁻¹) [138]. Полученные данные использованы для моделирования процесса адсорбции (реакционно-транспортная модель – site complexation model).

Ассоциация урана с продуктами коррозионного процесса на поверхности стали, по данным EXAFS, зависит от модификации железо-кислородных структур [134], например U(IV) в форме оксигидроксида уранила ассоциируется

с гетитом $\alpha\text{-FeOOH}$, маггемитом $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и магнетитом Fe_3O_4 и как бидентатный внешнесферный комплекс связывается с ферригидритом FH и лепидокрокитом $\gamma\text{-FeOOH}$. Растворимость урана в разбавленных кислотах (HCl) зависит от связи урана с железо-кислородными структурами. Так, в форме оксигидроксидных компонентов $[\text{UO}_2(\text{OH})_2]$ он быстро растворяется, опережая медленное растворение железа, а растворение внешнесферных комплексов происходит одновременно с ионизацией железа. При контакте с ионами уранила GRII происходит его трансформация в магнетит Fe_3O_4 с частичным окислением Fe(II) в структуре (соотношение Fe(II)/(Fe(II)+Fe(III)) уменьшается от 0,73 в GR до 0,62 в Fe_3O_4), что сопровождается восстановлением U(VI) до U(IV). Восстановительный процесс проходит при участии поверхностных комплексов ($\equiv\text{Fe}^{\text{III}}\text{OFe}^{\text{II}}$)⁺ (или $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}\text{OFe}^{\text{II}}(\text{OH})_n^+$) и $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}\text{OFe}^{\text{II}}\text{OH}^0$ (или $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}\text{OFe}^{\text{II}}(\text{OH})_{n-1}\text{OH}^0$), которые, вероятно, координируют движение электронов от железа к урану [146].

Моделирование процесса восстановления урана в бескислородных условиях в широком диапазоне давления $\text{H}_2(\text{г})$ показало [147], что U(VI) сорбируется на поверхности магнетита Fe_3O_4 и переходит в рентгеноаморфный оксид UO_2 . Сорбция и окклюзия U(VI) гематитом $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и гетитом $\alpha\text{-FeOOH}$ исследована в работе [148]. Механизм адсорбции урана швертманитом $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и гетитом $\alpha\text{-FeOOH}$ в обогащенной сульфатами кислой дисперсионной среде исследован методом EXAFS [149] при исходной концентрации U(VI) $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (pH 6,5) – $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (pH 4,2). Образцы получали при добавлении в суспензию $0,01 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ или $0,01 \text{ M NaClO}_4$ в атмосфере N_2 . По данным EXAFS, в кислых и нейтральных растворах U(VI) формирует на $\alpha\text{-FeOOH}$ внешнесферные моноядерные бидентатные поверхностные комплексы с расстоянием U(VI)–Fe(III) $\sim 3,45 \text{ \AA}$, а при адсорбции на швертманите он скоординирован с одним или двумя ионами SO_4^{2-} с расстоянием U(VI)–S $\sim 3,67 \text{ \AA}$.

На величину адсорбции U(VI) гидроксидами железа и его мобильность в естественных

условиях влияют ионы CO_3^{2-} [150]. По данным Batch tests (исследования выборки образцов), измерения ζ -потенциала и FT-IR spectroscopic, анионы CO_3^{2-} оказывают негативное влияние на адсорбцию U(VI) ферригидритом при значениях pH > 6 , где U(VI) адсорбируется в форме катиона SO-UO_2^+ . В нейтральной среде адсорбция U(VI) проходит в форме анионных комплексов. Адсорбция урана железо-кислородными структурами в присутствии карбонат-ионов зависит от значения pH [151]: при pH $< 5,0$ карбонаты не ухудшают адсорбцию U(VI); в диапазоне pH 5,0–8,0 образуются моно-, ди- и трикарбонаты уранила, состав которых зависит от концентрации CO_3^{2-} [152], а их адсорбция проходит одновременно с адсорбцией CO_3^{2-} с максимумом для последней при pH 5,5 [153]. При pH $> 8,0$ карбонаты не сорбируются на поверхности гидроксидов [153, 154] и U(VI)-трикарбонат является доминирующим водным комплексом, препятствующим адсорбции U(VI).

Важная роль Fe(II)–Fe(III)-СДГ и продукта их трансформации – магнетита Fe_3O_4 в процессе восстановления U(VI) была показана на примере исследования анаэробной коррозии стали в автоклаве с давлением H_2 8 атм, проведенного для предотвращения утечки радиоактивных отходов из стальных емкостей при коррозионном процессе [155]. Взаимодействие данных структур с раствором U(VI) под давлением 1 и 7,6 атм приводит к адсорбции и восстановлению урана на их поверхности с образованием аморфного осадка UO_2 . Подобный механизм восстановления U(VI) характерен для грунтовых вод [148], где продуктом реакции также является аморфная фаза уранинита UO_2 . Связывание урана может происходить в широком диапазоне давлений газовых смесей H_2 ; N_2+CO_2 ; H_2+CO_2 при исходной концентрации $C_{\text{U}} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ M} \cdot \text{дм}^{-3}$. Равновесие $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ устанавливается при $C_{\text{Fe общ}} = 10^{-7} \text{ M} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Исследование фазового состава урансодержащих структур, образовавшихся на поверхности железа при развитии GR(CO_3^{2-}) ($\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$) в атмосфере газовой смеси 99,97% Ar + 0,03% CO_2 , проведено в работе [139]. После трех месяцев контакта GR(CO_3^{2-}) с ра-

створом 10 ppm U(VI), 10 mM NaCl, 2 mM HCO₃⁻; на поверхности Fe⁰ методом SEM-EDS установлено наличие трех урансодержащих слоев. К поверхности металла прилегает неравномерный слой GR(CO₃²⁻) толщиной 1–5 нм; выше находится тонкий (0,3 нм), обогащенный ураном слой железо-кислородных структур, на котором идентифицируются единичные кристаллы UO₂ (3–5 нм). Результаты показали, что на кинетику восстановления U(VI) и фазовый состав осадка не влияет чистота металлического железа. При восстановлении урана структура GR(CO₃²⁻) сохраняет стабильность по ряду параметров: pH, E_h, [Fe²⁺] и [HCO₃⁻], а сам процесс фазообразования происходит без видимых затруднений. В конце эксперимента концентрация U(IV) в растворе приближена к значению произведения растворимости UO₂(s), 10⁻⁸ M.

Восстановление урана U(VI) в природных системах невозможно рассматривать без учета биогеохимических циклов урана и железа. Основными задачами комплексного исследования восстановления уранила структурами Fe(II)–Fe(III)-СДГ биогенного происхождения являются изучение химического состава, структурных свойств, кинетики формирования, фазовых трансформаций и стабильности GR в зависимости от состава дисперсионной среды и физиологии микроорганизмов; степени восстановления U(VI) в зависимости от типа GR; комплексного механизма восстановления U(VI) до U(IV) и диссимилиации Fe(III) при формировании биогенного GR и других реакционноспособных структур, содержащих Fe(II) [142]. В работе [142] рассмотрены энзиматические механизмы восстановления металлов Fe(III), Mn(VII) и радионуклидов U(VI) и Tc(VII) бактериями DIRB (*Geobacter* и *Shewanella*) [156], которые занимают центральное место в биогеохимическом цикле металлов, металлоидов и радионуклидов и служат катализатором биоминерализации, биокоррозии, биоремедиации почв и подземных вод. Кинетика восстановления U(VI) Green Rust биогенного происхождения и природа результирующей урансодержащей фазы определяется химическим составом дисперсионной среды (концентрациями урана и кар-

бонатов), значением pH и наличием примесей. Полученные данные были применены при моделировании транспорта загрязняющих веществ и в биоремедиационной инженерии. В работе [157] предложена биоремедиационная стратегия стабилизации тяжелых металлов и радионуклидов (TMP) анаэробным окислением нитратсодержащих Fe(II)–Fe(III)-СДГ бактериями вида *Dechlorosoma*.

Сравнительный анализ сорбционной емкости оксидов Fe(III) биогенного и абиотического происхождения показал, что в первом случае из раствора удаляется 55 мкM урана и 81 мкM кобальта, а во втором – по 100 мкM каждого. По данным XAS, на поверхности оксидов Fe(III) биогенного происхождения уран адсорбируется в форме U(VI) и формирует бидентатные и тридентатные внешнесферные комплексы. При этом окисление *Dechlorosoma suillum* специфично для Fe(II): микроорганизмы не участвуют в энзиматическом (ферментативном) окислении ни U(IV), ни Co(II).

Исследование с помощью методов XANES, EXAFS механизма восстановления U(VI) до U(IV) смесью гидроксидов Fe(II)/Fe(III) показало, что процесс проходит стадии адсорбции и образования фазы UO₂ [141]. Теоретическая модель формирования кристаллической структуры UO₂ [141], созданная с использованием FEF7, показала идентичность эталонного (стандартного) образца UO₂ и уранинита в структуре Green Rust. Предположенное при моделировании (по данным EXAFS) формирование частиц UO₂ нанометрового размера было подтверждено ТЕМ, который зарегистрировал на поверхности СДГ отдельные кристаллы UO₂ диаметром от 2 до 9 нм.

Технеций

Технеций – долгоживущий продукт ядерного распада, который в естественных условиях находится преимущественно в форме Tc(IV) и Tc(VII). На практике для восстановления и связывания технеция с образованием малорастворимого осадка TcO₂ · nH₂O используют железосодержащие минералы (сидерит, маскинавит,

биотит), элементарное железо и Fe(II)–Fe(III)-СДГ. Так, в работе [158] исследовано взаимодействие $^{99}\text{TcO}_4^-$ с бентонитом в присутствии катионов Fe(II) и Fe(III). Связывание технеция происходит за счет катионного обмена между железом и Ca(II) и/или Mg(II) с образованием промежуточных структур СДГ. Данный процесс может иметь место в отвалах радиоактивных горных пород при контакте продуктов коррозии стали и бентонита. Восстановление ^{99}Tc сидеритом FeCO_3 [159], использованным в качестве материала контейнеров для складирования радиоактивных отходов, проходит по механизму совместного осаждения и может извлекать из водной дисперсионной среды более > 90% растворенного Tc(IV). Методами XRD и TEM показано, что продуктом реакции Tc(VII) со структурой FeCO_3 является фаза технецийсодержащего Green Rust. Методом XAS [160] проведено исследование продуктов взаимодействия Tc и его химического аналога Re с маскинавитом (тетрагональным FeS) и продуктами их окисления – Fe(II)–Fe(III)-СДГ. Результаты показали, что, несмотря на схожесть физико-химических свойств элементов, их поведение в процессе фазовых трансформаций неидентично. Так, при соосаждении с FeS пертехнетат TcO_4^- восстанавливается до Tc(IV) и переходит в фазу TcS_2 , а перренат ReO_4^- участвует в образовании фазы Re-S-Fe. При окислении структуры маскинавита FeS Tc(IV) формирует фазу TcO_2 , Re(IV) же может только внедряться в новообразованную фазу гетита $\alpha\text{-FeOOH}$, а не образовывать отдельную фазу ReO_2 , что авторы работы [160] объясняют особенностями процесса гидролиза. Механизм фазовой трансформации технеция и урана с GR(CO_3^{2-}) с общей формулой $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ на поверхности железного электрода приводит к формированию структуры типа пироаурита [161], исследованной методами XRD, SEM-EDX, FT-IR spectroscopy и FS (fluorescence spectroscopy). Данные XRD показали основные межплоскостные расстояния 0,7 и 0,35 нм, характерные для GR(CO_3^{2-}), а FT-IR-спектр – бурситоподобную слоевую структуру, в которой катионы Fe(II) и

Fe(III) занимают октаэдральные позиции, а анионы CO_3^{2-} расположены в межслоевом пространстве. Анионы CO_3^{2-} компенсируют положительный заряд гидроксидных слоев при изоморфном замещении Fe(II) катионами Fe(III) в процессе восстановления урана и технеция до U(IV) и Tc(IV) соответственно. Исследование структурообразования в системе Fe(II)–Fe(III)-СДГ и технеция проведено в работе [162].

Порядок реакции и состав продуктов гетерогенного восстановления Tc(VII) при адсорбции Fe(II) показали прямую корреляционную зависимость от значения pH с максимумом при pH 7 [163]. По данным EXAFS и MS, продукт восстановления аналогичен гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$ с адсорбированными октаэдральными мономерами TcO_2 и димерами, содержащими катионы Fe(III) во второй координационной сфере. Конечный продукт восстановления TcO_4^- в системе с катионами Fe(II) – малорастворимая структура $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [164]. Степень связывания технеция, согласно экспериментальным данным и теоретической оценке термодинамических функций, пропорциональна величине осаждения Fe(II).

Кинетика абиотического аноксидного восстановления растворенного Tc(VII) в присутствии Fe(II)_(aq) зависит от pH дисперсионной среды [165]. Полное и быстрое восстановление Tc(VII) с образованием смешанных структур Fe/Tc(IV) было достигнуто при реагировании 11 мкМ·л⁻¹ Tc(VII) с 0,4 мМ·л⁻¹ Fe(II) при значениях pH 7,0 и 8,0. При снижении исходного pH до 6,0 Tc(VII) не восстановился даже через 1 месяц контакта. Механизм восстановления Tc(VII) сочетает в себе гомогенную и гетерогенную реакции, вторая доминирует при катализе катионами Fe(II) (~0,01 мМ·л⁻¹), адсорбирующимися на содержащих железо и Tc(IV) дисперсных фазах. По данным Wet chemical (“мокрой химии”) и XANES, в структуре продукта восстановления присутствуют катионы Fe(II) и Fe(III); методами MS, EXAFS и TEM идентифицирован плохо упорядоченный ферригидрит, содержащий Fe(II), с гомогенно распределенным Tc(IV) и включениями магнетита.

Восстановление $^{99}\text{TcO}_4^-$ биогенными осадками, ассоциированными с Fe(II), в присутствии DIRB (*Dissimilatory iron-reducing bacteria*) (*Shewanella putrefaciens* CN32) проходит с образованием слаборастворимой структуры $^{99}\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ [166]. В анакисидных невосстановленных осадках или при биовосстановлении входящих в структуру осадков оксидов Mn(III, IV) экзобиогенный $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ медленно окисляется в течение недели.

Кинетика восстановления TcO_4^- природным материалом, биовосстановленным и пастеризованным для исключения биологической активности, находится в прямой зависимости от концентрации Fe(II). Продукты биоредукции – структуры Fe(III)–Fe(II)–СДГ трансформируются с образованием вторичных биоминералов с доминирующими поверхностно-активными формами Fe(II). Восстановление TcO_4^- слоевыми силикатами (иллитом, вермикулитом и смектитом) проходит медленнее, что, по мнению авторов работы [166], связано с меньшей активностью сорбционных комплексов Fe(II) этих фаз по отношению к пертехнетатам.

В обзорной статье [167] исследована центральная роль микробного метаболизма, в частности DIRB, при контроле растворимости и мобильности радионуклидов в жидких ядерных отходах и показано, что комбинирование микробиологического, биохимического и молекулярно-биологического методов позволит адаптировать железоредуцирующие бактерии к радионуклидам. Восстановление проблематичных актинидов (U(VI), Pu(IV) и Np(V)) в природных системах проходит промежуточную ферментативную стадию. По мнению авторов работы [167], целесообразно проводить параллельно с прямым ферментативным восстановлением Tc(VII) непрямой катализ микробиологического образования Fe(II).

Нептуний

Сорбентами и восстановителями для Np(V), по мнению авторов работы [168], являются магнетит Fe_3O_4 и гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. По результатам эксперимента, проведенного в аэробных

и анаэробных условиях при pH 4–8 в течение 7 дней, количество сорбированного магнетитом Np в анаэробных условиях в 2–3 раза выше, чем в аэробных. Степень окисления нептуния определялась экстракцией с использованием раствора $0,5 \text{ M} \cdot \text{л}^{-1}$ ТТА в ксилоле и $2,0 \text{ M} \cdot \text{л}^{-1}$ HNO_3 . Показано, что 90% нептуния, сорбированного на магнетите Fe_3O_4 , перешло в Np(IV) в анаэробных условиях и только 10% – в аэробных. При сорбции на гематите и в аэробных, и в анаэробных условиях почти 100% нептуния имеет степень окисления Np(V). Количественная оценка восстановления нептуния катионами Fe(II) дисперсионной среды и дисперсной фазы (магнетит) показала, что только 6% Np(V) восстановлено из гомогенного раствора, содержащего Fe(II) при значениях pH 4 и 6 после 7 дней контакта. Полученные результаты однозначно указывают на то, что восстановление Np(V) до Np(IV) проходит за счет катионов Fe(II) структуры магнетита. В работе [169] исследована кинетика сорбции нептуния магнетитом в аэробных и анаэробных условиях в растворе $0,1 \text{ M} \cdot \text{л}^{-1}$ NaNO_3 при pH 5,7–5,9. В аэробных условиях равновесие достигается в системе в течение 1 ч, в анаэробных – через 10 ч, что во втором случае связано с восстановлением Np(V) до Np(IV). При контакте с поверхностью магнетита Np(V) восстанавливается в 1000 или более раз быстрее, чем в гомогенном растворе с катионами Fe(II), что подтверждает данные работы [168] о его восстановлении за счет катионов Fe(II) структуры Fe_3O_4 .

Восстановление азотсодержащих соединений

Большая часть публикаций о взаимодействии оксидов азота с Fe(II)–Fe(III)–СДГ имеет прямое отношение к защите окружающей среды и тесно связана с биогеохимическими процессами в абиотических условиях. Так, в исследовании [170] показана принципиальная возможность формирования проницаемого реактивного барьера на основе Fe(II)–Fe(III)–СДГ, препятствующего миграции нитратов в подземные воды вследствие гетеротрофной денитрификации.

Формирование ПРБ природного происхождения описано в работе [171]. Рассмотрены геохимический состав окислительно-восстановительной зоны, концентрации редокс-чувствительных элементов, количество аэробных гетеротрофных бактерий и потенциал денитрификационной активности. Зона окисления (глубиной до 3,2 м) характеризуется высокими концентрациями NO_3^- и низким общим содержанием органического углерода, наличием обменных форм NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} и Fe(II) в структуре глинистых минералов. В лежащей ниже субоксидной зоне уменьшение концентрации NO_3^- сопровождается ростом концентраций катионов Fe^{2+} и Mn^{2+} и структурального Fe(II) . В нижней, восстановительной зоне NO_3^- присутствует в незначительных количествах. В работе показано, что химическое восстановление NO_3^- проходит за счет окисления Fe(II) в структуре глинистых минералов субоксидной зоны, где самопроизвольно формируется геохимический барьер, препятствующий миграции NO_3^- в нижние горизонты земной коры. В естественных условиях в процессе твердофазного восстановления Fe(III) и окисления Fe(II) с восстановлением NO_3^- до NH_4^+ активное участие принимают микроорганизмы, такие как *Geobacter* и *Dechloromonas*. По мнению авторов работы [172], микробиологический катализ окисления Fe(II) , связанного с восстановлением нитратов, вносит существенный вклад в динамику анаэробного редокс-цикла железа. В природной обстановке реоксидация минеральных форм Fe(II) , таких как сидерит $\text{FeCO}_{3(s)}$, в присутствии NO_2^- проходит вдоль аэробно-анаэробной границы раздела. Для каталитического восстановления NO_2^- большое значение имеет рН дисперсионной среды, определяющий природу активных центров ($> \text{FeHCO}_3^0$, $> \text{FeOH}_2^+$ и $> \text{CO}_3\text{Fe}^+$) на поверхности $\text{FeCO}_{3(s)}$ и концентрацию HNO_2 [173]. Кинетические исследования показали, что при 25 °С и рН 5,5 порядок реакции восстановления NO_2^- до N_2O первый в диапазоне концентраций 5–15 г дм^{-3} , а реакции окисления сидерита $\text{FeCO}_{3(s)}$ – второй с коэффициентом $k = 0,55 \pm 0,05 \text{ M}^{-1} \text{ ч}^{-1}$.

В бескислородных условиях восстановление нитратов до $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ или NH_3 может проходить

микробиологическим и/или химическим путем при участии структур СДГ, например $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, которые частично окисляются и трансформируются в фазу магнетита Fe_3O_4 [174]. При исходных условиях рН ~ 8,25 и $T = 25$ °С уравнение баланса химического восстановления имеет вид: $d[\text{NH}_4^+]/dt = k[\text{Fe(II)}]_{\text{GR}}[\text{NO}_3^-]$ с коэффициентом $k = 4,93 \pm 0,39 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; для микробиологического восстановления значение k несколько выше. Формирование структуры Fe_3O_4 при биокислении Fe(II) наряду с денитрификацией, по мнению авторов работы [175], свидетельствует об альтернативном природном источнике биогенного магнетита.

Лабораторные исследования показали, что некоторые переходные металлы в суспензиях СДГ являются катализаторами восстановления NO_3^- до NH_4^+ [176]. В присутствии Cu(II) процесс восстановления нитратов инициируется следовыми количествами образовавшегося гетита $\alpha\text{-FeOOH}$, а при наличии катионов Ag(I) , Hg(II) , Cd(II) , Ni(II) , Pb(II) и Mn(II) восстановление проходит медленно (соизмеримо с природным абиотическим процессом) и сопровождается трансформацией Green Rust в лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$ или магнетит Fe_3O_4 .

Кинетику восстановления NO_3^- фторидной формой Green Rust, модифицированной медью (GR-F(Cu)), исследовали в системе batch-реакторов и контролировали по концентрации аммония [177]. Наибольшей скорости реакция достигала при рН 9 (в 2,5 раза быстрее, чем при рН 7), концентрации неокисленного GR 0,083 M и введении в суспензию катионов Cu(II) в количестве 1 mM. Восстановление NO_3^- (рН 7,8) эффективно только при добавлении ионов Cu(II) в суспензию GR-F, что сопровождается фазовой трансформацией GR-F в наноразмерный магнетит Fe_3O_4 (XRD, SEM). Добавление в суспензию GR-F от 0 до 2,5 mM Cu(II) приводит к линейному уменьшению концентрации Fe(II) в структуре Green Rust. Влияние анионного состава $\text{Fe(II)-Fe(III)-СДГ}$ на кинетику восстановления нитратов NO_3^- исследовали в работе [178]. Реакцию между $(\text{Fe}_{4,5}^{\text{II}}\text{Fe}_{1,5}^{\text{III}}(\text{OH})_{12}\text{Cl}_{1,5} \cdot x\text{H}_2\text{O})$ с концентрацией до 2,5 mM и NO_3^- (от 0,7 до 14,2 mM) в

небуферированной водной суспензии проводили в атмосфере аргона. Нитраты восстановились стехиометрически до аммония NH_4^+ , а Green Rust окислился до магнетита Fe_3O_4 , что сопровождалось уменьшением значения pH от 8,2 до 6,1. Показано, что в гомогенном растворе Fe(II) в нейтральной среде восстановление нитратов не происходит. Отношение количества восстановленного аммония и расход Fe(II) в $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ – $(\text{Fe}(\text{II})_{\text{GR}})$ описываются реакцией первого порядка с коэффициентом $k = 2,0 \pm 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$. В такой системе межслоевые хлориды в $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ могут быть заменены SO_4^{2-} без изменения соотношения Fe(II)/Fe(III) в структуре GR. При этом скорость восстановления нитратов структурой $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ в шесть раз меньше, чем исходным $\text{GR}(\text{Cl}^-)$, но реакция проходит в пять раз быстрее, чем с $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ при соотношении Fe(II)/Fe(III) 2:1. Высокая скорость восстановления нитратов $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ объясняется заменой межслоевых анионов Cl^- анионами NO_3^- и размещением большей части $\text{Fe}(\text{II})_{\text{GR}}$ в октаэдрических слоях.

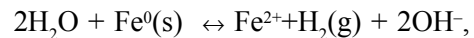
В обобщающей работе [67] показано, что нитраты стехиометрически восстанавливаются до аммония при окислении GR до фаз магнетита Fe_3O_4 /маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Возрастание соотношения Fe(II)/Fe(III) в GR увеличивает порядок реакции восстановления. Более высокая реакционная способность $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ по сравнению с $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ и $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ связана с заменой межслоевого аниона нитратами и увеличением числа активных центров. Исследования Powder XRD и MS показывают реакционную способность структур GR как на поверхности, так и внутри слоев, но не позволяют зафиксировать промежуточные стадии фазообразовательного процесса. Энергия активации восстановления нитратов $84 \text{ кДж} \cdot \text{M}^{-1}$ для $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ указывает на зависимость кинетики восстановления от температуры. Введение в систему GR-NO_3^- растворенных веществ, способных сорбироваться на поверхности GR (силикатов, фосфатов и различных органических веществ), приводит к снижению скорости реакции, но их удаление из системы возобновляет процесс восстановления. Восстановление нитратов структурами СДГ в

диапазоне температур 15–50 °C зависит от катионного состава дисперсионной среды (NaNO_3 и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) [179]. Энергия активации для GR в присутствии NaNO_3 составила $83,9 \pm 7,6 \text{ кДж} \cdot \text{M}^{-1}$, а для GR в присутствии $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – $90,5 \pm 6,9 \text{ кДж} \cdot \text{M}^{-1}$. В ходе восстановления порядок второй реакции увеличивается в 40 раз, что, согласно данным MS и XRD, соотносено с заменой аниона (SO_4^{2-} на NO_3^-) в межслоевом пространстве Green Rust. Частицы BaSO_4 , образовавшиеся в ходе восстановления нитратов, осаждаются вне структуры GR; в натрийсодержащей системе формирование дополнительной фазы не наблюдается.

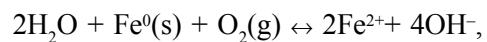
Восстановление арсенатов и арсенитов

В природных системах мышьяк находится преимущественно в форме As(V) и As(III), его связывание проводят с использованием Fe^0 , железо-кислородных структур (оксигидроксидов, оксидов, СДГ), природных дисперсных минералов. В работе [180] показана эффективность использования элементарного железа Fe^0 в ПРБ-технологиях для удаления арсенатов (AsO_4^{3-}) и арсенитов (AsO_3^{3-}). Механизм данного процесса включает аэробную и анаэробную коррозию железа и окисление Fe(II):

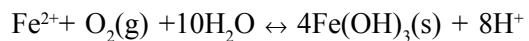
анаэробная коррозия:



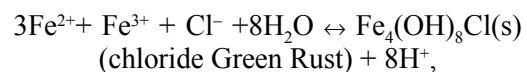
аэробная коррозия:

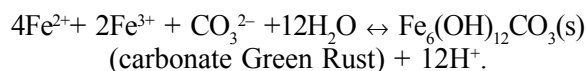
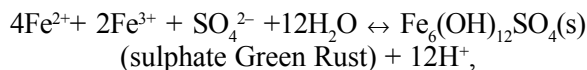


окисление Fe(II):



Процесс связывания мышьяка проходит стадии: формирования структур Fe(II)–Fe(III)–СДГ; адсорбции As на поверхности СДГ; восстановления As с фазовой трансформацией (окислением) Green Rust в оксигидроксиды и оксиды железа. Образование структур $\text{GR}(\text{Cl}^-)$, $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$, $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ описывают реакции:





Анализ методом XAS адсорбированных комплексов As(III) и As(V) в продуктах коррозионного процесса (гетите, лепидокроките, маггемите, гематите и магнетите) указывает, что обе формы As образуют внутрисферные бидентатные комплексы.

В работе [181] показано, что на процесс адсорбции As(V) и As(III) влияет состав металлического железа. Для проведения Batch tests были выбраны образцы нескольких производителей металла (Fisher, Peerless, Master Builders и Aldrich). Эксперимент проводили в течение 5 дней при контакте 1 г металла с 41,5 мл растворов, содержащих 2 мг \cdot л⁻¹ As(V), или As(III), или As(V)+As(III) 1:1 в 0,01 М NaCl, $T = 23$ °C. По масс-балансу удаленного мышьяка образуется ряд: Fisher > Peerless, Master Builders > Aldrich; в то время как по его количеству на поверхности железа порядок несколько иной: Fisher > Aldrich > Peerless, Master Builders. Для системы Aldrich Fe⁰ концентрация мышьяка уменьшается экспоненциально в течение 4 дней до 0,01 мг \cdot л⁻¹. На поверхности Peerless Fe⁰ в диапазоне C_{As} 2–100 мг \cdot л⁻¹ мышьяк сорбируется преимущественно в форме As(III), а восстановление As(V) наблюдается только после 30 дней контакта (XPS). В смешанных растворах через 30 и 60 дней на поверхности Peerless Fe⁰ зафиксировано распределение As(V) 73–76% и As(III) 22–25%. Механизм связывания мышьяка, по мнению авторов, включает формирование поверхностных комплексов с As(V) и As(III) и внедрение мышьяксодержащих компонентов в структуру продуктов коррозионного процесса. При совместной адсорбции арсенатов As(V) и арсенитов As(III) на поверхности железа осуществляется их конкуренция. При наличии в дисперсионной среде дополнительных анионов As(V) и As(III) связываются в системе Peerless Fe⁰ по механизму либо адсорбции (фосфаты, силикаты, карбонаты, бораты и сульфаты), либо

восстановления (хроматы, молибдаты и нитраты) [182]. Для всех анионов кинетика удаления As(V) и As(III) в условиях равновесия системы соответствует коэффициенту псевдопервого порядка. При введении оксианионов (pH 7–9) фосфаты (от $7,0 \cdot 10^{-3}$ до $18,5 \cdot 10^{-3}$ ч⁻¹), как и хлориды (от $34,9 \cdot 10^{-3}$ до $36,2 \cdot 10^{-3}$ ч⁻¹), активизируют процесс удаления As; бораты и сульфаты незначительно его замедляют; а силикаты, хроматы, молибдаты, карбонаты и нитраты – ингибируют. В работе [183] проведен сравнительный анализ адсорбции As(V) некоторыми природными оксигидроксидами Fe(III), глинистыми минералами и синтезированными структурами Al(OH)₃ и FeOOH. Результаты показали, что сорбционная емкость определяется значениями pH; она максимальна при pH 4–5 и составляет при pH 5 по As(V) для Al(OH)₃ 122 мг \cdot г⁻¹, а для FeOOH – 76 мг \cdot г⁻¹.

Работа [184] посвящена обзору данных литературы по исследованию механизмов связывания As(III) и As(V) железо-кислородными структурами и роли в этом процессе их анионного состава. В общем виде степень сорбции анионов на гидроксидах железа уменьшается в ряду: As(V) > фосфаты > As(III) > силикаты > бикарбонаты. Присутствие в дисперсионной среде различных анионов не препятствует адсорбции As(V), а в мультианионных растворах в значительной мере способствует его восстановлению до As(III). Введение в суспензию Fe(II)–Fe(III)-СДГ As(V) не приводит к его восстановлению до As(III) [185]. Напротив, As(V) образует комплексы на поверхности лепидокрокита γ -FeOOH – продукта трансформации GR, не внедряясь в его структуру и не замещая сульфаты в его межслоевом пространстве. Зафиксировано два вида внутрисферных комплексов: первые образуются за счет одинарной связи между AsO₄ и полиэдрами FeO₆ (межслоевая связь с одним атомом Fe), вторые – при двойной связи между тетраэдрами AsO₄ и смежными полиэдрами FeO₆ (внутрислойная связь с двумя соседними атомами Fe). Для объяснения механизма взаимодействия As(V) с кальцинированными Fe(II)–Fe(III)-СДГ в работе [186] проведены теоретические расчеты адсорбции с

использованием модели традиционной гомогенной поверхностной диффузии и бидисперсной поровой модели, которые подтверждены экспериментальными данными.

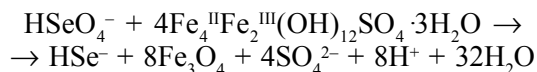
Восстановление селенатов

Проблемы аккумуляции селена в окружающей среде преимущественно в форме селенатов имеют прямое отношение к сельскохозяйственной деятельности человека, к переработке медьсодержащих руд и рефайнингу меди, изготовлению пигментов, смазочных материалов, полупроводников и т. п. [187]. Он локализуется в заболоченных участках почв [188], подземных водах, морских и терригенных отложениях.

Для связывания селена из железосодержащих соединений применяются оксиды железа и Green Rust. Например, в работе [189] проведено моделирование связывания селена гидратированными оксидами железа в условиях разной окружающей среды. Большая часть селенатов в суспензии Fe_2O_3 фиксируется на поверхности оксидов вследствие реакции обмена или восстанавливается в структуре Fe(II)–Fe(III)–СДГ.

Процесс восстановления Se(VI) до Se^0 и Se(–II) в абиотических условиях с участием Green Rust аналогичен редокс-реакциям многих других элементов и загрязняющих веществ, описанных выше, в частности Cr(VI) и As(V). В работе [190] показано, что основными факторами, определяющими ход восстановления Se(VI), в системе Fe(II)–Fe(III)–СДГ являются значение pH дисперсионной среды, концентрация и форма нахождения Fe(II). Например, в кислых растворах (pH $3,5 \pm 0,5$), где Fe(II) находится преимущественно в виде комплекса $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, а структура GR не образуется, Se(VI) не восстанавливается даже после 160 ч реакции. По данным XANES, окислительное состояние селена и его локальная координация остаются неизменными; по данным EXAFS, Se(VI) находится в виде аниона SeO_4^{2-} , а образования внутри- или внешне-сферных комплексов Se(VI)–Fe(II) не происходит. Напротив, при значении pH $> 5,0$ в сис-

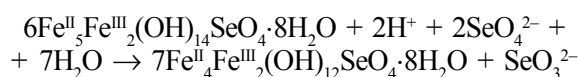
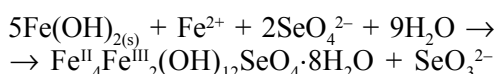
теме образуется фаза GR, которая трансформируется в магнетит Fe_3O_4 и лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$ при pH ~ 7 или только в магнетит при pH 9,5. Основным механизмом восстановления Se(VI) структурами GR сопровождается их трансформацией в фазу магнетита по реакции ($\Delta G_R^\circ = \geq 671,1$ кДж):



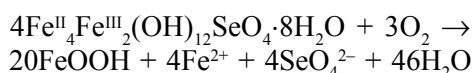
В зависимости от времени введения в систему Se(VI) – одновременно с формированием структуры СДГ или после их образования – доминирующими процессами являются совместное осаждение или адсорбция, которые и определяют кинетику восстановления селена. Образование Se^0 происходит медленнее при адсорбции (поверхностном взаимодействии), чем при соосаждении (внедрении в межслоевое пространство GR). При совместном осаждении реакция восстановления Se(VI) до Se(IV) интенсивнее в щелочной среде в присутствии $\text{Fe}(\text{OH})^+$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$. Восстановленный селен образует с Fe(II) структуры GR бидентатные бинуклеарные комплексы при pH 7,0 – 9,3 и поверхностные комплексы при pH $\geq 9,3$, но не образует селенатов железа. Процесс завершается окислением GR до Fe_3O_4 и $\gamma\text{-FeOOH}$ и восстановлением Se(VI) до Se(IV), который медленно трансформируется в Se^0 и Se(–II). В реакциях с предварительно осажденной фазой GR восстановление Se(VI) до Se^0 проходит без промежуточной стадии формирования Se(IV). По данным XRD, EXAFS и TEM/SEM, Se^0 не встраивается в структуру оксидов железа. Авторы работы [190] предположили, что восстановление внедренного в междуслой Se(VI) до Se^0 способствует формированию Fe_3O_4 и образует атомные кластеры Se^0 на его поверхности.

Восстановление Se(VI) до Se(IV) [191] проходит одновременно с окислением Fe(II) до Fe(III) и внедрением части анионов SeO_4^{2-} в межслоевое пространство GR(SeO_4^{2-}), при этом исходное соотношение Fe(II)/Fe(III) = 2,7 в конце структурообразования уменьшается до 2,0 и остается постоянным. Химическая формула конечного продукта реакции $\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{12}\text{SeO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Сравнительный анализ кинетики восстановления селенатов GR и их окисления растворенным кислородом показал, что вторая (окислительная) полуреакция проходит медленнее (75–90 мин), чем первая (10–15 мин). Формирование GR(SeO_4^{2-}) происходит с частичным восстановлением Se(VI) до Se(IV) в форме SeO_3^{2-} и стадийным переходом нестехиометрической структуры гидроксиселенатного GR в стехиометрическую:



В присутствии кислорода структура GR(SeO_4^{2-}) окисляется до оксигидроксида Fe(III), что сопровождается реоксидацией селена и его возвращением в дисперсионную среду:



Таким образом, в исследовании доказано, что восстановление селенат-ионов структурами GR или $\text{Fe}(\text{OH})_2$ возможно только в отсутствие каких-либо окислителей (в аноксидных условиях), поступающих к аморфным кластерам, образованным из атомов Se.

Формирование GR(SeO_4^{2-}) из $\text{Fe}(\text{OH})_2$ включает взаимодействие одного иона SeO_4^{2-} с двумя Fe(II) и восстановление иона SeO_4^{2-} до Se(IV) наряду с окислением двух катионов Fe(II); таким образом, один анион SeO_4^{2-} встраивается в структуру гидрокси-селената, а другой – SeO_4^{2-} восстанавливается на поверхности. В природных условиях существует конкуренция между SeO_4^{2-} и другими анионами, например SO_4^{2-} , что препятствует формированию GR(SeO_4^{2-}).

В работе [192] исследована адсорбция селенатов серий СДГ различного состава (Zn/Al, Mg/Al, Zn/Fe) с молярным соотношением M(II)/M(III) $x = 3, 2, 1$ и $0,33$. Наибольшую адсорбционную способность по отношению к Se(IV) проявили Zn/Al- и Mg/Al-СДГ с $x = 3$ и 2 . По данным XRD, процесс взаимодействия включает

адсорбцию на поверхности структур СДГ и ионообменный механизм. Данные адсорбции совпали с изотермами Ленгмюра и Фрейндлиха. Для описания кинетики адсорбции селенатов СДГ-материалами применена кинетическая модель псевдовторого порядка.

Взаимодействие с сурьмой

Оксид сурьмы Sb_2O_3 используют при изготовлении пигментов, красок и лаков. Сурьма может иметь степени окисления (–III), 0, (III) и (V), но чаще всего в условиях окружающей среды она встречается в виде Sb(III) и Sb(V); ее токсичность зависит от степени окисления: Sb(III) в десять раз токсичнее, чем Sb(V) [193, 194]. Взаимодействие Sb(V) со структурой GR(SO_4^{2-}) ($[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} \cdot [\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{2-}$) показало [195], что в системе проходит его частичное восстановление до Sb(III). Образование отдельной фазы сурьмы зафиксировано не было, но показана ее адсорбция или соосаждение со структурами GR(SO_4^{2-}), Fe_3O_4 и $\text{Fe}(\text{OH})_2$. По результатам EXAFS и XRD [199] определено два взаимосвязанных режима сорбции – на поверхности раздела с образованием внешне-сферных комплексов и в межслоевом пространстве с образованием внутрисферных. Наличие в дисперсионной среде ионов сурьмы, например в виде комплекса $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$, тормозит трансформацию метастабильного GR(SO_4^{2-}) в фазы Fe_3O_4 и $\text{Fe}(\text{OH})_2$. По данным BET, продукты трансформации СДГ имеют более высокую адсорбционную емкость для Sb(V), чем сам GR(SO_4^{2-}), поэтому для связывания сурьмы наиболее эффективна смесь GR(SO_4^{2-}), магнетита Fe_3O_4 и $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Восстановление органических веществ

Структуры Fe(II)–Fe(III)-СДГ являются хорошими восстановителями для ряда органических веществ. В работе [194] исследован процесс дехлорирования CCl_4 и CHCl_3 синтезированной структурой GR(SO_4^{2-}) ($\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) при pH ~8 и комнатной температуре. Восстановление CCl_4 приво-

дит к образованию главных хлоралифатических продуктов CHCl_3 и C_2Cl_6 , при этом $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ окисляется до магнетита Fe_3O_4 . Формирование C_2Cl_6 указывает на проходящую в суспензии реакцию между трихлорметил-радикалами. Хлороформ менее восприимчив к восстановлению $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$, чем CCl_4 : скорость реакции в первом случае примерно в 100 раз меньше. Трансформация CCl_4 структурой $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ описывается кинетической зависимостью псевдопервого порядка, связанной с образованием хлоридов. При комнатной температуре зависимость имеет вид: $d[\text{Cl}^-]/dt \cong -d[\text{CCl}_4]/dt = k_{\text{obs}}[\text{Fe}(\text{II})]_{\text{GR}}$, где k_{obs} соответствует $(0,47-2,18) \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ для концентраций CCl_4 выше его ПР в воде; такой узкий диапазон k_{obs} связан с буферированием системы свободным $\text{CCl}_4(\text{I})$. Сравнительный анализ кинетических зависимостей восстановления CCl_4 структурами $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ и Fe^0 показал первый порядок констант, что предполагает участие $\text{Fe}(\text{II})$ – $\text{Fe}(\text{III})$ –СДГ в процессе восстановления CCl_4 системами ПРБ на основе железа.

Восстановительные свойства $\text{Fe}(\text{II})$ – $\text{Fe}(\text{III})$ –СДГ значительно усиливаются при создании в водной суспензии системы микрогальванических элементов, где сам Green Rust является анодом (источником электронов), а восстановленные частицы металла (меди, серебра, золота) становятся катодом, на котором и происходит восстановление органических веществ, например CCl_4 или CHCl_3 [76]. Состав конечных продуктов процесса восстановления зависит от потенциала каждой стадии электрохимической реакции. В приведенном примере при последовательном отщеплении атома хлора в структуре CCl_4 образуется соответствующий радикал, взаимодействующий с протоном и приводящий к образованию продуктов замещения в ряду: четыреххлористый углерод \rightarrow хлороформ \rightarrow дихлорметан \rightarrow хлорметан \rightarrow метан. В настоящее время для сорбции CCl_4 используют новую модификацию органического Green Rust – GRLAS (от Green Rust и LAS – linear alkylbenzene sulphonate) [195], синтезированную при внедрении смешанных линейных алкилбензенсульфонатов в межслоевое пространство синтети-

ческого $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$. Структура GRLAS по соотношению $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ и локальной координации атомов Fe сходна со структурой $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ и характеризуется сорбционной и восстановительной активностью по отношению к определенным веществам с гидрофобными свойствами. Изотерма адсорбции CCl_4 линейная с коэффициентом распределения $k_d 505 \pm 19 \text{ л кг}^{-1}$.

В работе [76] проведен сравнительный анализ интенсивности восстановления органических веществ в системе $\text{GR}-\text{Me}^0$, где в качестве восстановленных в суспензии GR металлов, кроме золота, серебра и меди, использованы хром, марганец, кобальт, цинк, никель и кадмий. Исследования показали, что скорость восстановления CH_4 увеличивается в присутствии $\text{Ag}^0 < \text{Au}^0 < \text{Cu}^0$ по сравнению с системой чистого Green Rust. При наличии Cr^0 и Mn^0 скорость умеренно возрастает; Co^0 , Ni^0 , Zn^0 не влияют на процесс восстановления, а Cd^0 уменьшает скорость восстановления CH_4 . По-видимому, основную роль в кинетике восстановления органических веществ играет разница электродных потенциалов системы гальванических элементов GR –металл. В ходе реакции структура GR окисляется, а восстановление CH_4 проходит с образованием хлороформа и CO. Дальнейшие исследования показали, что реакционная способность СДГ строго зависит от типа межслоевых анионов: $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ реагирует с восстанавливаемыми веществами намного быстрее, чем $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ и $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$. Введение в суспензию GR катионов $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$ и $\text{Au}(\text{III})$ увеличивает скорость реакции [67]. В работе показано, что структуры GR восстанавливают хлорзамещенные алканы, алкены и карбоксильные кислоты. В общем виде высокохлорированные вещества восстанавливаются быстрее, чем вещества с низким содержанием хлора. Сравнительный анализ процесса дегалогенации тетрахлорметана, гексахлорэтана и тетрахлорэтилена показал, что восстановление трихлорацетатной кислоты структурой $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ проходит только с образованием дихлоруксусной кислоты по реакции первого порядка.

В работе [199] исследован процесс восстановления галогенированных этанов водными

суспензиями чистых Fe(II)–Fe(III)-СДГ и Green Rust с добавлением катионов Ag(I) (AgGR) и Cu(II) (CuGR). Гексахлорэтан (HCA), пентахлорэтан (PCA), 1,1,1,2-тетрахлорэтан (1,1,1,2-TeCA), 1,1,2,2-тетрахлорэтан (1,1,2,2-TeCA), 1,1,1-трихлорэтан (1,1,1-TCA), 1,1,2-трихлорэтан (1,1,2-TCA), 1,1-дихлорэтан (1,1-DCA) и 1,2-дибромэтан (1,2-DBA) восстанавливаются в присутствии чистого Green Rust, AgGR или CuGR; и только 1,2-дихлорэтан и хлорэтан в таких системах остаются инертными. Восстановление органических веществ зависит от природы галогенной группы: в то время как 1,2-DCA не реагирует с Green Rust, его бромсодержащий аналог быстро восстанавливается. В целом восстановление проходит быстрее при большем замещении этана (HCA > PCA > > 1,1,1,2-TeCA > 1,1,1-TCA > 1,1,2,2-TeCA > 1,1,2-TCA > 1,1-DCA), и изомеры с асимметричным распределением галогенных групп восстанавливаются быстрее, чем с симметричным (например 1,1,1-TCA > 1,1,2-TCA). Введение в суспензию Green Rust катионов Ag(I) или Cu(II) приводит к значительному возрастанию скорости восстановления галогенированных этанов и большему разнообразию конечных продуктов реакции по сравнению с системой одного GR. Например, Green Rust восстанавливает 90% 1,1,1,2-TeCA после 560 ч контакта, в то время как AgGR или CuGR полностью его восстанавливают в течение 2 мин или 1,5 ч соответственно.

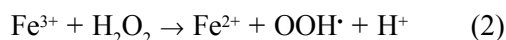
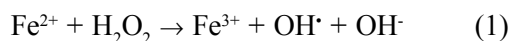
Различие в скорости реакции при участии AgGR и CuGR связано с наличием в суспензии серебра и меди. Если восстановление галогенированного этана действительно проходит на поверхности Ag⁰ или Cu⁰, то кинетику процесса и состав конечных продуктов реакции определяют различия в атомной структуре поверхности и электронных свойствах этих металлов. Полученные результаты показали, что введение синтезированного Green Rust в природные системы может стать альтернативой введению Fe⁰, традиционно применяемому в ПРБ-технологиях.

В результате исследований было установлено, что определяющую роль в восстановлении органических веществ играют катионы Fe(II), адсорбированные на поверхности оксигидрок-

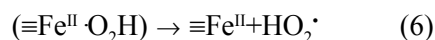
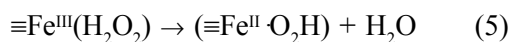
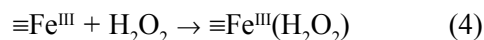
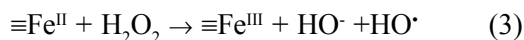
сидов железа [200]. Кинетика восстановления нитробензена в водных суспензиях минералов (гетита, лепидокрокита и магнетита) при наличии в дисперсионной среде химически инертного Fe(II) соответствует реакции псевдопервого порядка. Восстановление нитробензена до анилина катионами Fe(II) строго зависит от значения pH дисперсионной среды и возможно только при наличии на поверхности любых минералов (кварца, диоксида титана, каолинита, γ-оксида алюминия) оболочки оксигидроксидов железа с адсорбированными катионами Fe(II).

В основе другого механизма окисления органических веществ структурами Fe(II)–Fe(III)-СДГ [201, 202] лежит реакция Фентона [203].

Суть реакции Фентона [204] состоит в окислении Fe(II) перекисью водорода до Fe(III), а затем – под действием опять же H₂O₂ – в повторном восстановлении Fe(III) до Fe(II):



Традиционно реакция Фентона проходит при значении pH < 4,0, однако в таком виде она не может быть использована *in situ* для ремедиации загрязнителей почв и грунтовых вод. Поэтому в естественных условиях более приемлема так называемая псевдофентоновская реакция, или модифицированная реакция Фентона (Fenton-like or modified Fenton), которая проходит между железосодержащими минералами и перекисью водорода и может эффективно использоваться для окисления органических молекул при нейтральном значении pH [205–208]. Гетерогенные реакции по псевдофентоновскому механизму между железом, входящим в структуру минерала, и окислителем могут быть описаны уравнениями [202]:



По мнению авторов работы [202], в природных системах наиболее типична первая из данных реакций. При наличии в системе оксигидроксидов и оксидов Fe(III) проходят остальные три реакции, благодаря которым в системе медленно генерируются катионы Fe(II). Для минералов, содержащих катионы Fe(II) и Fe(III), например магнетита или Green Rust, возможны все указанные выше реакции, продуктивность которых зависит от интенсивности удаления из системы свободных радикалов HO• [201, 205, 209, 210].

В качестве примера использования данного процесса можно привести работу [201], в которой исследованы каталитические свойства синтетического GR(Cl⁻) при окислении фенола. Процесс был осуществлен в водной суспензии GR (10 г л⁻¹) в присутствии H₂O₂ (155 мМ) при значении pH 7. В результате после 24 ч контакта минерализовалось около 62% фенола. По данным HPLC (High performance liquid chromatography), в системе GR/H₂O₂ уже после 1 мин контакта основная часть фенола трансформировалась в кахетин и гидрохинон, что подтверждает прохождение реакции Фентона. Другим примером является работа [202], в которой с целью активации реакции Фентона для окисления родамина В (RhB) в нейтральной дисперсионной среде был использован каталитический эффект оксидов Fe(II) и Fe(III). Интенсивность процесса окисления определяют концентрация H₂O₂ и величина свободной поверхности оксидов, при этом количество катионов Fe(II) в структуре минералов обуславливает интенсивность разложения H₂O₂ и, таким образом, скорость обесцвечивания RhB. Исследование состояния поверхности оксидов Fe(II, III) после каталитического процесса указывает на их незначительную выщелачиваемость, стабильность структуры и неучастие во вторичном реакционном цикле. Таким образом, показана эффективность использования железо-кислородных структур в присутствии H₂O₂ для каталитического окисления веществ – загрязнителей органической природы.

Выводы

1. Наноразмерные структуры Fe(II)–Fe(III)–СДГ благодаря уникальным физико-химическим и коллоидно-химическим свойствам могут быть использованы для получения в лабораторных условиях (при химическом и электрохимическом синтезе) спектра оксидов и гидроксидов железа различных кристаллографических модификаций, а также ферритов тяжелых металлов и композитов на их основе.

2. Восстановительные свойства Green Rust играют важную роль для связывания в окружающей среде окисленных загрязнителей органической и неорганической природы и предотвращения миграции мобильных токсичных и канцерогенных элементов в почве и подземных водах. В настоящее время на основе Fe(II)–Fe(III)–СДГ развиваются технологии создания проницаемых реактивных барьеров (ПРБ-технологии), способные локализовать и переводить в менее опасную форму тяжелые металлы, радионуклиды, хром, мышьяк, селен и ряд других элементов.

3. В специфических условиях недостатка кислорода (в зонах перехода Fe(II)–Fe(III), в морской воде, грунтовых водах, почве) развитие Green Rust связано с восстанавливающей деятельностью микроорганизмов, которую необходимо учитывать при моделировании природных процессов, например геохимического цикла железа и других элементов.

У другій частині статті проведено огляд публікацій стосовно процесів формування Fe(II)–Fe(III)-ШПГ (шарових подвійних гідроксидів) у природних умовах. Особливу увагу приділено дослідженню структури та властивостей нового мінералу фойгериту. Розглянуто головні механізми фазових перетворень Green Rust на оксигідроксида й оксиди заліза різних кристаллографічних модифікацій. Обговорюється можливість використання ШПГ для відновлення ряду окиснених неорганічних та органічних речовин і формування на їхній основі ПРБ (проникних реактивних бар'єрів) для запобігання міграції забруднюючих речовин у навколишнє середовище.

Ключові слова: шарові подвійні гідроксиди (Fe(II)–Fe(III)-ШПГ), Green Rust, фойгерит, фазові трансформації, проникині реактивні бар'єри (ПРБ)

In the second part of this study the literature on formation of the Fe(II)–Fe(III) layered double hydroxides (LDH, Green

Rust) under environmental conditions is reviewed. The major attention is paid to the investigations of the structure and properties of new fougérite-mineral. The main mechanisms of phase transformations of Green Rust structures to various crystallographic modifications of iron oxyhydroxides and oxides are considered. The use of LDH for reduction of several inorganic and organic agents and the formation of the LDH-based permeable reactive barrier (PRB) to prevent the migration of contaminants to the environment are discussed.

Key words: *Fe(II)-Fe(III) layered double hydroxides (LDH), green rust, fougérite, phase transformations, permeable reactive barrier (PRB)*

1. *Лавриненко Е.Н.* Fe(II)–Fe(III)-слоевые двойные гидроксиды (Green Rust): Часть 1. Химический и электрохимический синтез, роль микроорганизмов в процессах синтеза, структура // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – № 3. – С. 15–40.
2. *Herbillon A.* Foreword: Ferrosic Hydroxides, Green Rusts and Fougérite in the Biogeochemical Cycle of Iron // Abstract of Biogéochimie du cycle du fer: Rouilles vertes et fougérite 10 décembre 2004 Colloque de l'Académie des sciences, a l'Académie d'agriculture de France, Paris. – P. 7.
3. *Biophysico-chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments* A. Violante (Editor), P.M. Huang (Editor), G.M. Gadd (Editor). – Wiley, 2008. – 658 p.
4. *Lucia H.G.* Chaves the role of green rust in the environment: A review // Revista Brasileira de Engenharia Agricola e Ambiental // http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1415-43662005000200021&script=sci_arttext#titleb (Rev. bras. eng. agric. Ambient, vol. 9, N 2 Campina Grande, Apr./June 2005).
5. *Blöthe M., Eric E.* Roden Microbial Iron Redox Cycling in a Circumneutral-pH Groundwater Seep // Applied and Environmental Microbiology. – 2009. – V. 75, N 2. – P. 468–473.
6. *Gémin J.-M.R., Refait Ph., Abdelmoula M.* Green Rusts and their relationship to iron corrosion; a key role in microbially influenced corrosion // Hyperfine Interactions. – 2002. – V. 139–140. – P. 119–131.
7. *Soil Drainage as an Active Agent of Recent Soil Evolution: A Review* / D. Montagne, S. Cornu, L. Leforestier, I. Cousin // Pedosphere. – 2009. – V. 19, N 1. – P. 1–13.
8. *Kurek E.* Microbial Mobilization of Metals from Soil Minerals under Aerobic Conditions. In: Interactions Between Soil Particles and Microorganisms – Impact on the Terrestrial Ecosystem / Edited by Huang P.M., Bollag J.-M., Senesi N. – John Wiley & Sons, 2002, XVI, 566 p.
9. *Microbial Mobilization of Metals from Soil Minerals* / Trolard F., Bourrié G., Soulier A. et al. In: C. Cheverry (Ed.), Agriculture intensive et qualité des eaux, Collection Science Update, INRA publications, 1998, pp. 185–208.
10. *Regulation of Dissimilatory Fe(III) Reduction Activity in Shewanella putrefaciens* / R.G. Arnold, M.R. Hoffmann, T.J. Dichristina, F.W. Picardal // Appl. Environ. Microbiol. – 1990. – V. 56, N 9. – P. 2811–2817.
11. *De Castro F., Ehrlich H.L.* Reduction of iron oxide minerals by a marine Bacillus // Antonie Van Leeuwenhoek. – 1970. – V. 36, N 3. – P. 317–327.
12. *Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater* / Duan J., Wu S., Zhang X. et al. // Electrochimica Acta. – 2008. – Vol. 54, Iss. 1. – P. 22–28.
13. *Fassbinder J.W., Stanjek H., Vali H.* Occurrence of magnetic bacteria in soil // Nature. – 1990. – V. 343(6254). – P. 161–163.
14. *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.
15. *Straub K.L., Benz M., Schink B.* Iron metabolism in anoxic environments at near neutral pH // Microbiol. Ecol. – 2001. – V. 34. – P. 181–186.
16. *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.
17. *Lovley D.R., Phillips E.J.P., Lonergan D.J.* Hydrogen and formate oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese by *Alteromonas putrefaciens* // Appl. Environ. Microbiol. – 1989. – V. 55. – P. 700–706.
18. *Humic substances as electron acceptor for microbial respiration* / Lovley D.R., Coates J.D., Blunt-Harris E.L. et al. // Nature. – 1996. – V. 382. – P. 445–448.
19. *Huang P.M., Bollag J.-M., Senesi N.* Interactions between soil particles and microorganisms: impact on the 2002. – 566 p. // http://books.google.ru/books?id=HPRXsqB88IAC&printsec=frontcover&source=gbs_navlinks_s#v=onepage&q=&f=false.
20. *Bearcock J.M.* Fe(III)–Fe(III) “green rust” developed within ochreous coal mine drainage sediment in South Wales, UK // Mineralogical Magazine. – 2006. – V. 70. – P. 731–741.
21. *Identification of Green Rust in Groundwater* / B.C. Christiansen, T. Balic-Zunic, K. Dideriksen, S.L.S. Stipp // Environ. Sci. Technol. – 2009. – V. 43. – P. 3436–3441.
22. *Stipp S.L.* Speciation in the Fe(II)–Fe(III)–SO₄–H₂O system at 25 °C and low pH sensitivity of an equilibrium model to uncertainties // Environmental Science and Technology. – 1990. – V. 24, N 5. – P. 699–706.
23. *Trolard F.* Fougérite: from field experiment to the homology of the mineral // C. R. Geoscience. – 2006. – V. 338. – P. 1158–1166.
24. *Structure and stability of the Fe(II)–Fe(III) green rust “fougérite” mineral and its potential for reducing pollutants in soil solutions* / Gémin J.-M.R., Refait Ph., Bourrié G. et al. // Applied Geochemistry. – 2001. – V. 16. – P. 559–570.

25. *Thermodynamic equilibria in aqueous suspensions of synthetic and natural Fe(II)–Fe(III) Green Rusts: Occurrences of the mineral in hydromorphic soil* / Gǐnin J.-M.R., Bourrie G., Trolard F. et al. // *Environ. Sci Technol.* – 1998. – V. 32. – P. 1058–1068.
26. *In situ redox flexibility of FeII-III oxyhydroxycarbonate green rust and fougérite* / Ruby C., Upadhyay C., Gǐnin A. et al. // *Environ. Sci Technol.* – 2006. – V. 40. – P. 4696–4702.
27. *Trolard F., Bourrie G. Structure of fougérite and rusts and a thermodynamic model for their stabilities* // *Journal of Geochemical Exploration.* – 2006. – V. 88. – P. 249–251.
28. *Speciation of iron; characterization and structure of green rusts and Fe^{II-III} oxyhydroxycarbonate fougérite* / J.-M.R. Gǐnin, M. Abdelmoula, Ch. Ruby, Ch. Upadhyay // *C.R. Geoscience.* – 2006. – V. 338. – P. 402–419.
29. *Gǐnin J.-M.R., Ruby Ch. Composition and anion ordering in some Fe^{II-III} hydrosalt green rusts (carbonate, oxalate, methanoate): The fougérite mineral* // *Solid State Science.* – 2008. – V. 10. – P. 244–259.
30. *Gǐnin 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 Science.* – 2006. – V. 8. – P. 1330–1343.
31. *Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mǔssbauer and Raman spectroscopies* / Trolard F., Gǐnin J.-M. R., Abdelmoula M. et al. // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1997. – Vol. 61, Iss. 5. – P. 1107–1111.
32. *Gǐnin J.-M.R. Speciation of Iron; Characterisation and Structure of Green Rusts and FeII-III Hydroxycarbonate Fougérite* // *Abstract of Biogǐochimie du cycle du fer : Rouilles vertes et fougérite 10 dǐcembre 2004 Colloque de l'Acadǐmie des scientes, a l'Acadǐmie d'agriculture de France, Paris.* – P. 8.
33. *Mice en evidence d'un constituant de type "rouilles vertes" dans les sols hydromorphes – Proposition de l'existence d'un nouveau mineral: la "fougérite"* / Trolard F., Abdelmoula M., Bourrie G. et al. / *Comptes-Rendus de l'Acadǐmie des Sciences, Paris 323-IIa, 1996, 1015–1022.*
34. *Mǔssbauer and XAS study of a green rust mineral: the partial substitution of Fe²⁺ by Mg²⁺* / Refait Ph., Abdelmoula M., Trolard F. et al. // *American Mineralogist.* – 2001. – V. 86. – P. 731–739
35. *Ponnamperuma F.N., Tianco E.M., Loy T. Redox equilibria in flooded soils: The iron hydroxide system* // *Soil Sci.* – 1967. – V. 103. – P. 374–382.
36. *Arden T.V. The solubility products of ferros and ferroisic hydroxides* // *J. Chem. Soc.* – 1950. – V. 24. – P. 882–885.
37. *Fougérite and Fe^{II-III} hydroxycarbonate green rust; ordering, deprotonation and/or cation substitution; structure of hydrocalcite-like compounds and mythic ferroisic hydroxide Fe(OH)_(2+x)* / Gǐnin J.-M.R., Aǐssa R., Gǐhin A. et al. // *Solid-State Sci.* – 2005. – V. 7. – P. 545–572.
38. *A solid solution model for Fe(II)–Fe(III)–Mg(II) green rusts and fougérite and estimation of their Gibbs free energies of formation* / G. Bourrie, F. Trolard, Ph. Refait, F. Feder // *Clays and Clay Minerals.* – 2004. – V. 52. – P. 383–359.
39. *In situ Mǔssbauer spectroscopy: Evidence for green rust (fougérite) in a gleysol and its mineralogical transformations with time and depth* / F. Feder, F. Trolard, G. Klingelhufer, G. Bourrie // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2005. – V. 69, no. 18. – P. 4463–4483.
40. *Лавриненко Е.Н. Формирование нано- и микроразмерных железо-кислородных структур в системах Fe⁰–H₂O–O₂ и Fe⁰–C–H₂O–O₂* // *Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии.* – К.: ИМФ НАНУ, 2007. – Т. 5, № 1. – С. 217–228.
41. *Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Мамуня С.В. Образование наноразмерных железо-кислородных структур в системе Fe⁰–H₂O–O₂ и способы управления процессами фазообразования* // *Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии.* – К.: ИМФ НАНУ, 2007. – Т. 5, №. 2. – С. 295–303.
42. *Characterization of Different Solid Particles Transformed from Green Rust in Aqueous Solution – Using XRD, Mǔssbauer Spectroscopy, and XANES* / Inoue K., Sekiguchi J., Fujita A. et al. // *ISIJ International.* – 2007. – V. 47, N 10. – P. 1452–1457.
43. *Dixon J.B., Weed S.B. Minerals in Soil Environments*, 2nd ed. Soil Science Society of America, Madison, WI, 1989, 1244 p.
44. *Perez O.P., Umetsu Y., Sasaki H. Precipitation and densification of magnetic iron compounds from aqueous solutions at room temperature* // *Hydrometallurgy.* – 1998. – V. 50. – P. 223–242.
45. *A study of the oxidation of ferrous hydroxide in slightly basic solution to produce γ-FeOOH* / R. Lin, R.L. Spicer, F.L. Tungate, B.H. Davis // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 1996. – V. 113, N 1. – P. 79–96.
46. *Schwertmann U., Taylor R.M. Natural and synthetic poorly crystallized lepidocrocite* // *Clay Minerals.* – 1979. – V. 14. – P. 285–293.
47. *Effect of orthophosphate on the oxidation products of Fe(II)–Fe(III) hydroxycarbonate: the transformation of green rust to ferrihydrite* / O. Benali, M. Abdelmoula, Ph. Refait, J.-M.R. Gǐnin // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2001. – Vol. 65, Iss. 11. – P. 1715–1726.
48. *Cornell R.M., Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses*, 2nd ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003. – 703 p.
49. *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. Genin // Corrosion Science. – 2003. – V. 45. – P. 2435–2449.
50. Towe K.M., Bradley W.F. Mineralogical Constitution of Colloidal “Hydrous Ferric Oxides” // J. Coll. Interf. Sci. – 1967. – V. 24. – P. 383–392.
51. Russel J.D. Infrared spectroscopy of ferrihydrite: evidence for the presence of structural hydroxyl groups // Clay Minerals. – 1979. – V. 14. – P. 109–114.
52. Electrochemical reduction of ferric corrosion products and evaluation of galvanic coupling with iron / V. Lair, H. Antony, L. Legrand, A. Chaussé // Corrosion Science. – 2006. – V. 48. – P. 2050–2063.
53. Coprecipitation thermodynamics of iron(II–III) hydroxysulphate green rust from Fe(II) and Fe(III) salts / Ph. Refait, A. Günin, M. Abdelmoula, J.-M.R. Günin // Corrosion Science. – 2003. – V. 45. – P. 659–676.
54. Thin layers of iron corrosion products electrochemically deposited on inert substrates: synthesis and behaviour / S. Peulon, H. Antony, L. Legrand, A. Chausse // Electrochimica Acta. – 2004. – V. 49. – P. 2891–2899.
55. Uniform Nanosized Goethite Particles Obtained by Aerial Oxidation in the $\text{FeSO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$ System / R. Pozas, M. Ocaña, M.P. Morales, C.J. Serna // Journal of Colloid and Interface Science. – 2002. – V. 254. – P. 87–94.
56. Conversion electron Mossbauer spectroscopy and X-ray diffraction studies of the formation of carbonate-containing green rust one by corrosion of metallic iron in 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.
57. Influence of foreign ions on the atomic scale structure of ferric oxyhydroxides / K. Sang-Koo, S. Shigeru, M. Saito, Y. Waseda // Corrosion Science. – 2005. – Vol. 47, Iss. 10. – P. 2543–2549.
58. 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, P. Refait, M. Abdelmoula, J.-M.R. Günin // Corrosion Science. – 1995 – V. 37. – P. 2025–2041.
59. Dasgupta D.R., Mackay A.L. β -Ferric Oxyhydroxide and Green Rust // J. Phys. Soc. Jpn. – 1959. – V. 14. – P. 932–935.
60. Refait P., Günin J.-M.R. The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ in aqueous solution: the formation of akaganeite vs goethite // Corrosion Science. – 1997. – V. 39. – P. 539–553.
61. Schwertmann U., Fechter H. The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite // Clay Minerals. – 1994. – V. 29. – P. 87–92.
62. Structural features in the formation of the green rust intermediate $\gamma\text{-FeOOH}$ / R. Srinivasan, R. Lin, R.L. Spicer, B.H. Davis // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1996. – V. 113, N 1. – P. 97–105.
63. Гипергенные окислы железа в геологических процессах / Чухров Ф.В., Ермилова Л.П., Горшков А.И. и др. – М.: Наука, 1975. – 207 с
64. Mechanism of formation of delta FeOOH in a basic aqueous medium / A.A. Olowe, Y. Marie, Ph. Refait, J.-M.R. Günin // Hyperfine Interactions. – 2005. – Vol. 93, Iss. 1. – P. 1783–1788.
65. Green rust as a precursor for magnetite: an *in situ* synchrotron based study / A. Sumoondur, S. Shaw, I. Ahmed, L.G. Benning // Mineralogical Magazine. – 2008. – Vol. 72, N 1. – P. 201–204.
66. Lewis D.G. Factors influencing the stability and properties of Green Rusts // Advances in Geoecology. – 1997. – V. 30. – P. 345–372.
67. Hansen H.Ch.B. Green Rusts and Reduction of Pollutants // Abstract of Biogéochimie du cycle du fer : Rouilles vertes et fougères 10 décembre 2004 Colloque de l’Académie des sciences, a l’Académie d’agriculture de France, Paris. – P. 18.
68. Serwicka E.M., Bahranowski K. Environmental catalysis by tailored materials derived from layered minerals // Catalysis today. – 2004. – V. 90, N 1–2. – P. 85–92.
69. Chemistry and Microbiology of Permeable Reactive Barriers for In Situ Groundwater Clean up / Scherer M.M., Richter S., Richard L. et al. // Critical Reviews in Microbiology. – 2000. – Vol. 26, Iss. 4. – P. 221–264.
70. Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers / Blowes D.W., Ptacek C.J., Benner S.G. et al. // Journal of Contaminant Hydrology. – 2000. – Vol. 45, Iss. 1–2. – P. 123–137.
71. Roh Y., Lee S. Y., Elless M.P. Characterization of corrosion products in the permeable reactive barriers // Environmental Geology. – 2000. – V. 40, N 1–2. – P. 184–194.
72. Biogeochemical dynamics in zero-valent iron columns: Implications for permeable reactive barriers / Gu B., Phelps T.J., Liang L. et al. // Environmental Science and Technology. – 1999. – V. 33, N 13. – P. 2170–2177.
73. Heasman D.M., Sherman D.M., Ragnarsdottir K.V. The reduction of aqueous Au^{3+} by sulfide minerals and green rust phases // American Mineralogist. – 2003. – V. 88. – P. 725–738.
74. Changes in chemical state and local structure of green rust by addition of copper sulphate ions / Suzuki S., Shinoda K., Sato M. et al. // Corrosion Science. – 2008. – V. 50. – P. 1761–1765.
75. Reduction of Ag^+ , Au^{III} , Cu^{II} , and Hg^{II} by $\text{Fe}^{II}/\text{Fe}^{III}$ hydroxysulphate green rust / O’Loughlin E.J., Kelly S.D., Kemner K.M. et al. // Chemosphere. – 2003. – V. 53. – P. 437–446.
76. O’Loughlin E.J., Kemner K.M., Burris D.R. Effects of Ag^+ , Au^{III} , and Cu^{II} on the Reductive Dechlorination of Carbon Tetrachloride by Green Rust // Environ. Sci Technol. – 2003. – V. 37. – P. 2905–2912.

77. Лавриненко Е.Н., Нетреба С.В. Формирование наноразмерных железо-кислородных структур в системе $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-AgNO}_3$ // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – № 2. – С. 9–23.
78. *Characterization of Reaction of Green Rust with Foreign Ions using X-ray Absorption Fine Structure* / Suzuki Sh., Shinoda K., Sato M. et al. // *Zairyo-to-Kankyo*. – 2008. – V. 57, N 8. – P. 353–357.
79. *Formation of Green Rust and Immobilization of Nickel in Response to Bacterial Reduction of Hydrous Ferric Oxide* / N. Parmar; Y.A. Gorby; T.J. Beveridge; F.G. Ferris // *Geomicrobiology Journal*. – 2001. – Vol. 18, Iss. 4. – P. 375–385.
80. *Characteristic Behavior of Nickel Ions during Transformation of Green Rust to Ferric Oxyhydroxides in Aqueous Solution* / K. Inoue, K. Shinoda, Sh. Suzuki, Y. Waseda // *Materials Transactions*. – 2008. – Vol. 49, N 3. – P. 466–470.
81. *Ahmed I., Shaw S., Benning L.G.* Formation of hydroxysulphate and hydroxycarbonate green rusts in the presence of zinc using time-resolved in situ small and wide angle X-ray scattering // *Mineralogical Magazine*. – 2008. – V. 72, N 1. – P. 159–162.
82. *Morphology and phase composition of corrosion products formed at the zinc–iron interface of a galvanized steel* / M. Carbuicchio, R. Ciprian, F. Ospitali, G. Palombarini // *Corrosion Science*. – 2008. – V. 50. – P. 2605–2613.
83. Лавриненко О.М., Прокопенко В.А., Перцов М.В. Вилучення іонів цинку з розчинів методом гальванокоагуляційного фазоутворення // *Укр. хім. журн.* – 2001. – Т. 67, № 11. – С. 28–32.
84. Лавриненко Е.Н., Прокопенко В.А., Перцов Н.В. Влияние анионного состава исходного раствора на параметры извлечения из них ионов цинка методом гальванокоагуляции // *Обработка дисперсных материалов и сред*. – Вып. № 11. – Одесса: НПО “ВОТУМ”, 2001. – С. 219–223.
85. Лавриненко О.М. Процеси утворення дисперсних фаз у системі гальваноконтактів залізо–вуглець (кокс) у водному середовищі. Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.11 / ІБКХ ім. Ф.Д. Овчаренка НАНУ. – К., 2002. – 18 с.
86. *Claassen J.O., Sandenbergh R.F.* Influence of temperature and pH on the quality of metastable iron phases produced in zinc-rich solutions // *Hydrometallurgy*. – 2007. – V. 86. – P. 178–190.
87. *Ashurst K.G., Hancock R.D.* The thermodynamics of the formation of sulphate complexes of iron(III), cobalt(II), iron(II), manganese(II) and copper(II) in perchlorate medium. 1977, NIM Report, v. 1914. NIM, Randburg, South Africa.
88. *Iron precipitation from zinc-rich solutions: defining the Zincor Process* / J.O. Claassen, E.H. Meyer, J. Rennie, R.F. Sandenbergh // *Hydrometallurgy*. – 2002. – Vol. 67, Iss. 1–3. – P. 87–108.
89. *Zhang H., Wen X., Wang Y.* Synthesis and characterization of sulfate and dodecylbenzenesulfonate intercalated zinc–iron layered double hydroxides by one-step coprecipitation route // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2007. – V. 180. – P. 1636–1647.
90. *Norseth T.* The carcinogenicity of chromium // *Environ. Health Perspect.* – 1981. – V. 40. – P. 121–130.
91. *Richard F.C., Bourg A.C.* Aqueous geochemistry of chromium: a review // *Water. Res.* – 1991. – V. 25. – P. 807–816.
92. *Transport and transformation of hexavalent chromium through soils and into ground water* / R.W. Puls, D.A. Clark, C.J. Paul, J. Vardy // *J. Soil Contamination*. – 1994. – V. 3. – P. 203–224.
93. *Rai D., Eary L.E., Zachara J.M.* Environmental chemistry of chromium // *Sci. Total Environ.* – 1989. – Vol. 86, Iss. 1–2. – P. 15–23.
94. *Chemistry of Chromium in Soils with Emphasis on Tannery Waste Sites* / Avudainayagam S., Megharaj M., Owens G. et al. / *Series: Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. V. 178. Springer, New York, 2003, pp. 53–91.
95. *The reduction of chromate ions by Fe(II) layered hydroxides* / Loyaux-Lawniczak S., Refait Ph., Lecomte P. et al. // *Hydrology and Earth System Sciences*. – 1999. – Vol. 3, Iss.4. – P. 593–599.
96. *Trapping of Cr by Formation of Ferrihydrite during the Reduction of Chromate Ions by Fe(II)–Fe(III) Hydroxysalt Green Rusts* / Loyaux-Lawniczak S., Refait Ph., Ehrhardt J.-J. et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2000. – V. 34, N 3. – P. 438–443.
97. *Reduction of aqueous chromate by Fe(II)/Fe(III) carbonate green rust: kinetic and mechanistic studies* / L. Legrand, A. ElFiguigui, F. Mercier, A. Chaussy // *Environmental Science and Technology*. – 2004. – V. 38, no. 17. – P. 4587–4595.
98. *Bond D.L., Fendorf S.* Kinetics and Structural Constraints of Chromate Reduction by Green Rusts // *Environmental Science and Technology*. – 2003. – V. 37, N 12. – P. 2750–2757.
99. *Kozuh N., Stupar J., Gorenc B.* Kinetics and Structural Constraints of Chromate in Soils // *Environmental Science and Technology*. – 2000. – V. 34, N 1. – P. 112–119.
100. *Loyaux-Lawniczak S., Lecomte P., Ehrhardt J.-J.* Behavior of hexavalent chromium in a polluted groundwater: redox processes and immobilization in soils // *Environmental Science and Technology*. – 2001. – V. 35, N 7. – P. 1350–1357.
101. *Yongtian He.* Chromate reduction and immobilization under high pH and high ionic strength conditions // *Dissertation Presented in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Doctor of Philosophy in the*

- Graduate School of The Ohio State University, The Ohio State University, 2003, 238 p.
102. *Eary L.E., Rai D.* Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion // *Environmental Science and Technology*. – 1988. – V. 22, N 8. – P. 972–977.
 103. *Effects of ferrous iron and molecular oxygen on chromium(VI) redox kinetics in the presence of aquifer solids / I. Hwang, B. Batchelor, M.A. Schlautman, R. Wang // Journal of hazardous material*. – 2002. – V. 92, N 2. – P. 143–59.
 104. *Sedlak D.L., Chan P.G.* Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1997. – V. 61, N 11. – P. 2185–2192.
 105. *Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction: Mechanisms for Subsurface Remediation / R.M. Powell, R.W. Puls, S.K. Hightower, D.A. Sabatini // Environmental Science and Technology*. – 1995. – V. 29, N 8. – P. 1913–1922.
 106. *Лавриненко О.М., Васянович Ю.В., Иваненко О.І.* Процес вилучення хрому (VI) з водних розчинів у системі гальваноконтакту Ст3–кокс // Тези X Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих учених “Екологія. Людина. Суспільство” (НТУУ “КПІ”). – К., 2007. – С. 121.
 107. *Sass B.M., Rai D.* Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxides solid solutions // *Inorganic Chemistry*. – 1987. – V. 26. – P. 2228–2232.
 108. *Bond D.L.* Chromium reduction via green rusts: a study of characterization, reaction kinetics and mechanisms // *Graduation Year: 2002 // http://soils.stanford.edu/new/Publication/THesisDetail1.asp?ID=84*.
 109. *Buerge I.J., Hug S.J.* Influence of Mineral Surfaces on Chromium(VI) Reduction by Iron(II) // *Environmental Science and Technology*. – 1999. – V. 33, N 23. – P. 4285–4291.
 110. *Spectroscopic study of the reaction of aqueous Cr(VI) with Fe₃O₄ (111) surfaces / Kendelewicz T., Liu P., Doyle C.S. et al. // Surface Science*. – 2000. – V. 469, N 2. – P. 144–163.
 111. *Williams A.G., Schere M.M.* Kinetics of Cr(VI) reduction by carbonate green rust // *Environmental Science and Technology*. – 2001. – V. 35, N 17. – P. 3488–3494.
 112. *The mechanisms of reduction of hexavalent chromium by green rust sodium sulphate: Formation of Cr-goethite / L.L. Skovbjerg, S.L.S. Stipp, S. Utsunomiya, R.C. Ewing // Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2006. – Vol. 70, Iss. 14. – P. 3582–3592.
 113. *Study of the complexation and precipitation equilibria in the system Cr(VI)-Fe(III)-H₂O / M.A. Olazabal, N. Etxebarria, L.A. Fernandez, J.M. Madariaga // Journal of Solution Chemistry*. – 1994. – V. 23(10). – P. 1111–1123.
 114. *Precipitation Equilibria of the Chromium(VI)/Iron(III) System and Spectroscopic Characterization of the Precipitates / M.A. Olazabal, N.P. Nikolaidis, S. Suib, J.M. Madariaga // Environmental Science and Technology*. – 1997. – V. 31, N 10. – P. 2898–2902.
 115. *Influence of chromium on the local structure and morphology of ferric oxyhydroxides / Suzuki S., Takahashi Y., Kamimura T. et al. // Corrosion Science*. – 2004. – Vol. 46, Iss. 7. – P. 1751–1763.
 116. *Templeton A., Knowles E.* Microbial Transformations of Minerals and Metals: Recent Advances in Geomicrobiology Derived from Synchrotron-Based X-Ray Spectroscopy and X-Ray Microscopy // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. – 2009. – V. 37. – P. 367–391.
 117. *Synchrotron X-ray Investigations of Mineral-Microbe-Metal Interactions / K.M. Kemner, E.J. O’Loughlin, S.D. Kelly, M.I. Boyanov // Elements*. – 2005. – V. 1, N 4. – P. 217–221.
 118. *Fendorf S., Wielinga B.* Colleen Hansel Chromium Transformations in Natural Environments: The Role of Biological and Abiological Processes in Chromium(VI) Reduction // *International Geology Review*. – 2000. – Vol. 42, Iss. 8. – P. 691–701.
 119. *Krauskopf B.K., Wallace G.E.* *Frontiers in geochemistry: global inorganic geochemistry* // Bellwether Publishing, Ltd for Geological Society of America. – 2002. – V. 1. – 324 p.
 120. *Vazquez-Morillas A., Vaca-Mier M., Alvarez H.J.* Biological activation of hydrous ferric oxide for reduction of hexavalent chromium in the presence of different anions // *European Journal of Soil Biology*. – 2006. – Vol. 42, Iss. 2. – P. 99–106.
 121. *Patterson R.R., Fendorf S., Fendorf M.* Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide // *Environmental Science and Technology*. – 1997. – V. 31, N 7. – P. 2039–2044.
 122. *Analysis of Iron Oxyhydroxides and Oxides Converted from Green Rust in Aqueous Solution / Inoue K., Sang-Koo K., Kimijima K. et al. // ISIJ International*. – 2007. – V. 47, N 3. – P. 453–457.
 123. *Couling S.B., Mann S.* The influence of inorganic phosphate on the crystallization of magnetite (Fe₃O₄) from aqueous solution // *Journal of the Chemical Society. Chemical communications*. – 1985. – V. 23. – P. 1713–1715.
 124. *Лавриненко Е.Н.* Формирование ультрадисперсных структур в системе Fe⁰-H₂O-O₂-KMnO₄ // *Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии*. – К.: ИМФ НАНУ, 2007. – Т. 5, № 1. – 2007. – С. 275–285.
 125. *Burns P.C.* The crystal chemistry of uranium. In: Burns P.C., Finch R.J. (Hrg.), *Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment, Reviews in Mineralogy, Bd. 38, American Chemical Society, Washington, D.C., 1999, pp. 23–89.*
 126. *Development and performance of an iron oxide/phosphate reactive barrier for the remediation of uranium-contaminated groundwater / Joye J.L., Naftz D.L., Davis J. et al. In:*

- D.L. Naftz, S.J. Morrison, J.A. Davis, C.C. Fuller (Hrg.), Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers, Academic Press, San Diego, 2002, pp. 195–219.
127. Neck V, Kim J.I. Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides // *Radiochimica Acta*. – 2001. – V. 89. – P. 1–16
 128. Rai D., Felmy A.R., Ryan J.L. Uranium(IV) hydrolysis constants and solubility product of $UO_2 \cdot xH_2O(am)$ // *Inorg. Chem.* – 1990. – V. 29. – P. 260–264.
 129. Rai D., Yui M., Moore D.A. Solubility and solubility product at 22 °C of $UO_2(c)$ precipitated from aqueous U(IV) solutions // *J. Solution Chem.* – 2003. – V. 32. – P. 1–17.
 130. Uranium Removal from Ground Water Using Zero Valent Iron Media / J. Farrell, W.D. Bostick, R.J. Jarabek, J.N. Fiedor // *Ground Water*. – 2005. – Vol. 37, Iss. 4. – P. 618–624.
 131. Noubactep C., Schuyner A., Meinrath G. Mechanism of uranium removal from the aqueous solution by elemental iron // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – Vol. 132, Iss. 2–3. – P. 202–212.
 132. Reductive precipitation of uranium (VI) by zero-valent iron / Gu B., Liang L., Dickey M.J. et al. // *Environmental Science and Technology*. – 1998. – V. 32, N 21. – P. 3366–3373.
 133. Understanding the mechanism of uranium removal from groundwater by zero-valent iron using x-ray photoelectron spectroscopy / J.N. Fiedor, W.D. Bostick, R.J. Jarabek, J. Farrell // *Environmental Science and Technology*. – 1998. – V. 32, N 10. – P. 1466–1473.
 134. Association of Uranium with Iron Oxides Typically Formed on Corroding Steel Surfaces. Dodge C.J., Francis A.J., Gillow J.B. et al. // *Environmental Science and Technology*. – 2002. – V. 36, no. 16. – P. 3504–3511.
 135. Interaction between uranium(VI) and siderite ($FeCO_3$) surfaces in carbonate solutions / Ithurbide A., Peulon S., Miserque F. et al. // *Radiochimica Acta*. – 2009. – Vol. 97, Iss. 3. – P. 177–180.
 136. Interaction between aqueous uranium (VI) and sulfide minerals: Spectroscopic evidence for sorption and reduction / Wersin P., Hochella M. F., Persson Jr. et al. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1994. – Vol. 58, Iss. 13. – P. 2829–2843.
 137. Logue B.A., Smith R.W., Westall J.C. U(VI) adsorption on natural iron-coated sands: comparison of approaches for modeling adsorption on heterogeneous environmental materials // *Applied Geochemistry*. – 2004. – Vol. 19, Iss. 12. – P. 1937–1951.
 138. Morrison S.J., Spangler R.R., Tripathi V.S. Adsorption of uranium(VI) on amorphous ferric oxyhydroxide at high concentrations of dissolved carbon(IV) and sulfur(VI) // *Journal of Contaminant Hydrology*. – 1995. – Vol. 17, Iss. 4. – P. 333–346.
 139. Cui D., Spahiu K. The reduction of U(VI) on corroded iron under anoxic conditions // *Radiochimica Acta*. – 2002. – Vol. 90, Iss. 9–11. – P. 623–628.
 140. O'Loughlin E.J. Investigation of the Transformation of Uranium under Iron-Reducing Conditions: Reduction of U^{VI} by Biogenic Fe^{II}/Fe^{III} Hydroxide (Green Rust) // 2003 Research Projects Biogeochemistry http://www.lbl.gov/NABIRarchive/researchprogram/awards/biogeo_projects03.html.
 141. Reduction of uranium (VI) by mixed iron(II)/iron(III) hydroxide (green rust): Formation of UO_2 nanoparticles / O'Loughlin E.J., Kelly S.D., Csencsits R. et al. // *Environmental Science and Technology*. – 2003. – V. 37, N 4. – P. 721–727.
 142. The extraction of uranium from groundwaters on iron surfaces / G.C. Allen, T.B. Scott, D.F. Lee, M.G. Randall // *Philosophical Magazine Letters*. – 2004. – V. 84, N 11. – P. 691–696.
 143. Characterization of uranium oxide thin films grown from solution onto Fe surfaces / Qiu S.R., Amrhein C., Hunt M.L. et al. // *Applied Surface Science*. – 2001. – Vol. 181, Iss. 3–4. – P. 211–224.
 144. Uranium association with corroding carbon steel surfaces / Eng C.W., Halada G.P., Francis A.J. et al. // *Surface and Interface Analysis*. – 2003. – Vol. 35, Iss. 6. – P. 525–535.
 145. Experimental study and modeling of the U(VI)- $Fe(OH)_3$ surface precipitation/coprecipitation equilibria / J. Bruno, J. De Pablo, L. Duro, E. Figuerola // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1995. – Vol. 59, Iss. 20. – P. 4113–4123.
 146. Liger E., Charlet L., Van Cappellen Ph. Surface catalysis of uranium(VI) reduction by iron(II) // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1999. – Vol. 63, Iss. 19–20. – P. 2939–2955.
 147. Study of the interaction between U(VI) and the anoxic corrosion products of carbon steel / Duro L., El Aamrani S., Rovira M. et al. // *Applied Geochemistry*. – 2008. – Vol. 23, Iss. 5. – P. 1094–1100.
 148. Duff M.C., Coughlin J.U., Douglas B. Hunter D.B. Uranium co-precipitation with iron oxide minerals // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2002. – Vol. 66, Iss. 20. – P. 3533–3547.
 149. Sorption of Uranium(VI) onto Ferric Oxides in Sulfate-Rich Acid Waters / M. Walter, T. Arnold, T. Reich, G. Bernhard // *Environmental Science and Technology*. – 2003. – V. 37, N 13. – P. 2898–2904.
 150. Wazne M., Korfiatis G.P., Meng X. Carbonate Effects on Hexavalent Uranium Adsorption by Iron Oxyhydroxide // *Environmental Science and Technology*. – 2003. – V. 37, N 16. – P. 3619–3624.
 151. Ching-Kuo, His D., Langmuir D. Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1985. – Vol. 49, Iss. 9. – P. 1931–1941.
 152. Chemical Thermodynamics of Uranium / Grenthe I., Fuger J., Konings R.J. et al.; Elsevier: New York, 1992. – 1031 p.

153. *Chromate* adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions // J.M. Zachara, D.C. Girvin, R.L. Schmidt, C.T. Resch // Environmental Science and Technology. – 1987. – V. 21. – P. 589–594.
154. *Van Geen A., Robertson A.P., Leckie J.O.* Complexation of carbonate species at the goethite surface: Implications for adsorption of metal ions in natural waters // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1994. – Vol. 58, Iss. 9. – P. 2073–2086.
155. *Interaction of uranium with in situ* anoxically generated magnetite on steel / Rovira M., El Aamrani S., Duro L. et al. // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – Vol. 147, Iss. 3. – P. 726–731.
156. *DiChristina T.J., Fredrickson J.K., Zachara J.M.* Enzymology of Electron Transport: Energy Generation With Geochemical Consequences // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2005. – V. 59, N 1. – P. 27–52.
157. *Immobilization of Radionuclides and Heavy Metals through Anaerobic Bio-Oxidation of Fe(II)* / Lack J.G., Chaudhuri S.K., Kelly S.D. et al. // Applied and Environmental Microbiology. – 2002. – V. 68, N 6. – P. 2704–2710.
158. *Vinsova H., Jedinakova-Krizova V., Ozanova M.* Interaction of ⁹⁹Tc onto bentonite and influence of Fe(II) and (Ca, Mg) ion exchange in its interlayers / Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2009. – V. 281, N 1. – P. 75–78.
159. *Structural investigation of coprecipitation of technetium-99 with iron phases* / Llorens A., Deniard Ph., Gautron E. et al. // Radiochimica Acta. – 2007. – Vol. 96, Iss. 9–11. – P. 569–574.
160. *An X-ray absorption spectroscopy study of the coprecipitation of Tc and Re with mackinawite (FeS)* / Wharton M. J., Atkins B., Charnock J. M. et al. // Applied Geochemistry. – 2000. – V. 15, no.3. – P. 347–354.
161. *Incorporation of radioactive contaminants into pyroaurite-like phases by electrochemical synthesis* / Y. Roh, S.Y. Lee, M.P. Elless, J.E. Foss // Clays and Clay Minerals. – 2000. – V. 48; N 2. – P. 266–271.
162. *EXAFS studies of co-precipitation and adsorption reactions* / Bunker D.J., Jones M.J., Charnock J.M. et al. Of Tc : Proceedings of the Euroconference and NEA Workshop on Speciation, Techniques and Facilities for Radioactive Materials at Synchrotron Light Sources, Grenoble, France, 2000 Nuclear Energy Agency Organisation for Economic Co-operation and Development, AEN NEA, Paris, pp. 207–213.
163. *Heterogeneous reduction of Tc(VII) by Fe(II) at the solid-water interface* / Peretyazhko T., Zachara J.M., Heald S.M. et al. // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2008. – Vol. 72, Iss. 6. – P. 1521–1539.
164. *Cui D., Eriksen T.E.* Reduction of Per technetate by Ferrous Iron in Solution: Influence of Sorbed and Precipitated Fe(II) // Environmental Science and Technology. – 1996. – V. 30, N 7. – P. 2259–2262.
165. *Reduction of per technetate [Tc(VII)] by aqueous Fe(II) and the nature of solid phase redox products* / Zachara J.M., Heald S.M., Byong-Hun J. et al. // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2007. – Vol. 71, Iss. 9. – P. 2137–2157.
166. *Reduction of TeO₄⁻ by sediment-associated biogenic Fe(II)* // Fredrickson J.K., Zachara J.M., Kennedy D.W. et al. // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2004. – Vol. 68, Iss. 15. – P. 3171–3187.
167. *Reduction of actinides and fission products by Fe(III)-reducing bacteria* / Lloyd J.R., Chesnes J., Glasauer S. et al. // Geomicrobiology Journal. – 2002. – V. 19. – P. 103–120.
168. *Sorption and reduction of neptunium(V) on the surface of iron oxides* / Nakata K., Nagasaki S., Tanaka S. et al. // Radiochimica Acta. – 2001. – Vol. 90, Iss. 9–11. – P. 665–669.
169. *Reduction rate of neptunium(V) in heterogeneous solution with magnetite* / Nakata K., Nagasaki S., Tanaka S. et al. // Radiochimica Acta. – 2004. – Vol. 92, Iss. 3. – P. 145–150.
170. *Su Ch., Puls R.W.* Removal of added nitrate in the single, binary, and ternary systems of cotton burr compost, zerovalent iron, and sediment: Implications for groundwater nitrate remediation using permeable reactive barriers // Chemosphere. – 2007. – Vol. 67, Iss. 8. – P. 1653–1662.
171. *Ernstsen V., Binnerup S.J., Sørensen J.* Reduction of nitrate in clayey subsoils controlled by geochemical and microbial barriers // Geomicrobiology Journal. – 1998. – Vol. 15, Iss. 3. – P. 195–207.
172. *Anaerobic redox cycling of iron by freshwater sediment microorganisms* / Weber K.A., Urrutia M.M., Churchill P.F. et al. // Environmental Microbiology. – 2006. – V. 8(1). – P. 100–113.
173. *Rakshit S., Matocha C.J., Coyne M.S.* Nitrite Reduction by Siderite // Soil Science Society of America. – 2008. – V. 72. – P. 1070–1077.
174. *Abiotic Nitrate Reduction to Ammonium: Key Role of Green Rust* / Hansen H.Ch.B., Koch Chr.B., Nancke-Krogh H. et al. // Environmental Science and Technology. – 1996. – V. 30, N 6. – P. 2053–2056.
175. *Chaudhuri S.K., Lack J.G., Coates J.D.* Biogenic Magnetite Formation through Anaerobic Biooxidation of Fe(II) // Applied and Environmental Microbiology. – 2001. – V. 67, N 6. – P. 2844–2848.
176. *Ottley C.J., Davison W., Edmunds W.M.* Chemical catalysis of nitrate reduction by iron (II) // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1997. – Vol. 61, Iss. 9. – P. 1819–1828.
177. *Choi J., Batchelor B.* Nitrate reduction by fluoride green rust modified with copper // Chemosphere. – 2008. – Vol. 70, Iss. 6. – P. 1108–1116.

178. *Kinetics* of nitrate reduction by green rusts-effects of interlayer anion and Fe(II):Fe(III) ratio / H.Ch.B. Hansen, S. Guldborg, M. Erbs, Ch.B. Koch // *Applied Clay Science*. – 2001. – Vol. 18, Iss. 1–2. – P. 81–91.
179. *Hansen H.Ch.B.; Koch C.B.* Reduction of nitrate to ammonium by sulphate green rust: activation energy and reaction mechanism // *Clay Minerals*. – 1998. – V. 33, N 1. – P. 87–101.
180. *In situ* removal of arsenic from groundwaters by using permeable reactive barriers of organic matter/limestone mixtures / Gibert O., de Pablo J., Cortina J.-L. et al. // <http://www.cepis.org.pe/bvsacd/arsenico/Arsenic2004/theme3/paper3.4.pdf>.
181. *Su C., Puls R.W.* Arsenate and Arsenite Removal by Zerovalent Iron: Kinetics, Redox Transformation, and Implications for in Situ Groundwater Remediation // *Environmental Science and Technology*. – 2001. – V. 35, N 7. – P. 1487–1492.
182. *Su C., Puls R.W.* Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: Effects of phosphate, silicate, carbonate, borate, sulfate, chromate, molybdate, and nitrate, relative to chloride // *Environmental Science and Technology*. – 2001. – V. 35, N 22. – P. 4562–4568.
183. *Garcha-Sanchez A., Alvarez-Ayuso E., Rodriguez-Martin F.* Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilization in two polluted mining soils // *Clay Minerals*. – 2002. – V. 37, N 1. – P. 187–194.
184. *Effects* of Anions on Arsenic Adsorption with Iron Hydroxide – A Review / Nemade P.D., Kadam A.M., Oza G.H. et al. // *Indian J. Environmental Protection*. – 2007. – V. 27, N 12. – P. 1057–1064. <http://www.indiaenvironmentportal.org.in/files/Indian%20Jour%20of%20Enviro%20Prot%202007.pdf>.
185. *Randall S.R., Sherman D.M., Ragnarsdottir K.V.* Sorption of As(V) on green rust (Fe₄(II)Fe₂(III)(OH)₁₂SO₄·3H₂O) and lepidocrocite (γ-FeOOH): Surface complexes from EXAFS spectroscopy // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2001. – V. 65, N 7. – P. 1015–1023.
186. *Adsorption* of Arsenic on Conditioned Layered Double Hydroxides: Column Experiments and Modeling / Dadwal M., Ostwal M.M., Liu P.K.T. et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2009. – V. 48, N 4. – P. 2076–2084.
187. *Ohlendorf H.M.* Bioaccumulation and effects of selenium in wildlife. In: Jacobs L.W. (Ed.), *Selenium in Agriculture and the Environment*. ASA and SSSA, Madison, WI, 1989, pp. 133–177.
188. *Cutter G.A., San Diego-McGlone M.L.C.* Temporal variability of selenium fluxes in San Francisco Bay // *Sci. Total Environ.* – 1990. – V. 97–98. – P. 235–250.
189. *Hamdy A.A., Gissel-Nielsen G.* Volatilization of selenium from soils // *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*. – 1997. – V. 6. – P. 671–678.
190. *Myneni S.C.B., Tokunaga T.K., Brown Jr.G.E.* Abiotic selenium redox transformations in the presence of Fe(II, III) oxides // *Science*. – 1997. – V. 278. – P. 1106–1109.
191. *Refait P., Simon L., Genin J.-M.R.* Reduction of SeO₄²⁻ anions and anoxic formation of iron (II)-iron(III) hydroxy-selenate green rust // *Environmental Science and Technology*. – 2000. – V. 34. – P. 819–825.
192. *Mandal S., Mayadevi S., Bhaskar D.K.* Adsorption of Aqueous Selenite [Se(IV)] Species on Synthetic Layered Double Hydroxide Materials // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2009. – V. 48, N 17. – P. 7893–7898.
193. *Filella M., Belzile N., Chen Y.-W.* Antimony in the environment: a review focused on natural waters. I. Occurrence // *Earth-Sci. Rev.* – 2002. – V. 59. – P. 265–285.
194. *Filella M., Belzile N., Chen Y.-W.* Antimony in the environment: a review focused on natural waters. II. Relevant solution chemistry // *Earth-Sci. Rev.* – 2002. – V. 57. – P. 125–176.
195. *Mitsunobu S., Takahashi Y., Sakai Y.* Abiotic reduction of antimony(V) by Green Rust (Fe₄(II)Fe₂(III)(OH)₁₂SO₄·3H₂O) // *Chemosphere*. – 2008. – V. 70. – P. 942–947.
196. *Interaction* of Synthetic Sulfate Green Rust with Antimony(V) / S. Mitsunobu, Y. Takahashi, Y. Sakai, K. Inumaru // *Environmental Science and Technology*. – 2009. – V. 43, N 2. – P. 318–323.
197. *Erbs M., Hansen H.C.B., Olsen C.E.* Reductive dechlorination of carbon tetrachloride using iron(II) iron(III) hydroxide sulfate (green rust) // *Environmental Science and Technology*. – 1999. – V. 33. – P. 307–311.
198. *Synthesis* of linear alkylbenzene sulphonate intercalated iron(II) iron(III) hydroxide sulphate (green rust) and adsorption of carbon tetrachloride / Ayala L.K.B., Kaldor D.K., Bender K.Ch. et al. // *Clay Minerals*. – 2007. – V. 42, N 3. – P. 307–317.
199. *O'Loughlin E.J., Burris D.R.* Reduction of halogenated ethanes by green rust // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2004. – V. 23, N 1. – P. 41–48.
200. *Reduction* of substituted nitrobenzenes by Fe(II) in aqueous mineral suspensions / J. Klausen, S.P. Trüber, S.B. Haderlein, R.P. Schwarzenback // *Environmental Science and Technology*. – 1995. – V. 29. – P. 2396–2404.
201. *Matta R., Hanna Kh., Chiron S.* Oxidation of phenol by green rust and hydrogen peroxide at neutral pH // *Separation and Purification Technology*. – 2008. – Vol. 61, Iss. 3. – P. 442–446.
202. *Xue X., Hanna Kh., Deng N.* Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 166. – P. 407–414.
203. *Fenton H.J.H.* Oxidation of tartaric acid in presence of iron // *J. Chem. Soc. (Br.)*. – 1894. – V. 65. – P. 899–910.
204. http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B5%D0%B0%D0%BA%D1%86%D0%B8%D1%8F_%D0%A4%D0%B5%D0%BD%D1%82%D0%BE%D0%BD%D0%B0.
205. *Lin S.S., Gurol M.D.* Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications // *Environmental Science and Technology*. – 1998. – V. 32. – P. 1417–1423.

206. *Hydrogen peroxide decomposition in model subsurface systems* / R.J. Watts, M.K. Foget, S.H. Kong, A.L. Teel // *J. Hazard. Mater.* – 1999. – V. 69. – P. 229–243.
207. *Kwan W.P., Voelker B.M.* Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite // *Environmental Science and Technology.* – 2002. – V. 36. – P. 1467–1476.
208. *Kwan W.P., Voelker B.M.* Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems // *Environmental Science and Technology.* – 2003. – V. 37. – P. 1150–1158.
209. *Haber F., Weiss J.* The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by ferrous salts // *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A.* – 1934. – V. 147. – P. 332–351.
210. Oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in the presence of different iron-bearing minerals at neutral pH / R. Matta, K. Hanna, T. Kone, S. Chiron // *Chem. Eng. J.* – 2008. – V. 144. – P. 453–458.