

УДК 549.057 + 544.77

О.М. Лавриненко

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

ФЕРИГІДРИТ: ЛАБОРАТОРНИЙ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ

Феригідрит належить до метастабільних залізоокисневих фаз, розповсюджених у природних системах. Він є перспективним матеріалом для практичного застосування в техніці, біології та медицині. До теперішнього часу залишаються дискусійними питання щодо його загальної формули, структуральної та поверхневої моделей, координації та валентності заліза, кількості модифікацій та ін. У роботі зроблено спробу проаналізувати літературні першоджерела, присвячені вивченню структури та фазових перетворень феригідриту.

Вступ. Сьогодні пошук шляхів отримання матеріалів з нанометровим розміром частинок і унікальними фізико- та колоїдно-хімічними властивостями підштовхує вчених звернути увагу на створення штучних аналогів природних дисперсних мінералів, наприклад на основі заліза. Завдяки високій сорбційній, каталітичній, біохімічній та біологічній активності нанорозмірні залізооксидні та гідроксидні структури, отримані в лабораторних умовах, можуть стати ефективною сировиною для створення новітніх матеріалів, зокрема медико-біологічного призначення [64]. Наявність магнітних властивостей підвищує практичну цінність таких частинок, наприклад для виготовлення носіїв для векторної доставки лікарських препаратів у магнітному полі, створення гіпертермічних зон у хворих органах, діагностики низки захворювань тощо [6]. До дисперсних мінералів, що відповідають таким вимогам, слід віднести феригідрит [43]. З точки зору медико-біологічних досліджень особливий інтерес до феригідриту викликає його наявність у феритині — природному сховищі заліза, що контролює вміст Fe у рослинних та тваринних тканинах, а також у мікроорганізмах. Водночас завдяки розповсюдженості в навколишньому середовищі, високій сорбцій-

ній та каталітичній активності, здатності до фазових перетворень [53] і взаємодії з компонентами довкілля [52] феригідрит відіграє значну роль в окисно-відновному циклі заліза й інших металів та металоїдів [33], сприяє запобіганню надходження токсичних компонентів у підземні води та їх акумуляції в ґрунтах [32]. Феригідрит використовується і в технологічних процесах, наприклад у (гідро-) металургійному як домішка або сировина [61], для знешкодження стічних вод та проведення ремедіаційних заходів [24]. Незважаючи на те, що феригідрит достатньо розповсюджений у природних об'єктах і протягом багатьох років його синтезують та вивчають в лабораторних умовах [17], до теперішнього часу тривають дискусії щодо його структури, механізмів утворення, фазових перетворень, фізико-хімічних і біологічних властивостей.

Мета роботи — аналіз літературних джерел, присвячених вивченню структури, властивостей, фазових трансформацій феригідриту і його практичному застосуванню в техніці та біологічних системах. У першій частині цього дослідження головна увага приділена лабораторному синтезу феригідриту, його структурі та фазовим перетворенням.

Загальна характеристика феригідриту. Згідно з [17], феригідрит (Fh) належить до групи окси-гідрокси солей Fe(III) та близько по-

© О.М. ЛАВРИНЕНКО, 2011

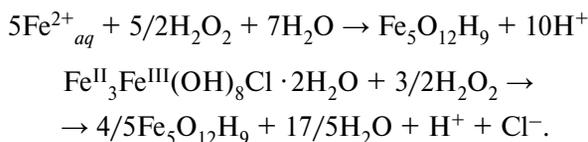
в'язаний з оксидами заліза. Синонімами терміна феригідрит є "гідратований оксид тривалентного заліза" (HFeO), "аморфний гідроксид тривалентного заліза", "колоїдний гідроксид тривалентного заліза" та " $\text{Fe}(\text{OH})_3$ " [17, 35]. На підставі досліджень академіка Ф.В. Чухова [1] Міжнародною мінералогічною асоціацією у 1975 р. феригідриту було надано статус мінералу [29]. Разом з тим термін "феригідрит" використовують для позначення ряду оксигідроксидів та оксидів $\text{Fe}(\text{III})$ з різним вмістом води, до теперішнього часу немає єдиної думки щодо його загальної формули. У наукових публікаціях використовують численні варіанти її запису, зокрема у формі обводнених оксидів заліза: $2,5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ [2, 17, 29], $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [29], $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ [2]; оксигідроксидів різного складу та водовмісту: $\text{Fe}_5(\text{O}_4\text{H}_3)_3$, $\text{Fe}_5\text{O}_{12}\text{H}_9$ [1, 31, 62, 72], $\text{Fe}_6(\text{O}_4\text{H}_3)_3$, $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [72, 5, 8, 58], $\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$ [70] (аналогічно ацдалаїту $\text{Al}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$) або поліфазної структури, яка складається з оксиду та оксигідроксиду заліза $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ [62]. Використовують також формули з різним співвідношенням кисню та гідроксилу $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH})_4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$, $\text{Fe}_4\text{O}_5(\text{OH})_2 \times \times 2,6\text{H}_2\text{O}$ [17]. Практикують також використання спрощеного варіанту запису, без урахування структурних особливостей Fh, як, наприклад, $2\text{FeOOH} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. У загальному вигляді формулу записують так: $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [26, 44, 63].

За ступенем досконалості кристалічних ґраток і кількістю рефлексів на рентгенограмах (від двох до семи) виділяють кілька типів Fh. Найчастіше в літературі мова йде про напівморфний гель $\text{Fe}(\text{III})$ — дволінійний феригідрит (2LFh) з характеристичними міжплощинними відстанями (МВ) (лініями/піками) 0,25 та 0,15 нм [26] та добре окристалізований шестилінійний феригідрит (6LFh) з характеристичними піками 0,250 (100) 110; 0,221 (80) 200; 0,196 (80) 113; 0,172 (50) 114; 0,151 (70) 115 і 0,148 (80) 106 нм (картка № 29-712 *JCPDS*) [2]. Залежно від способу його отримання, МВ мають незначні розбіжності, як, наприклад: $\sim 0,25$; 0,22—0,23; 0,20; 0,17 і $\sim 0,15$ нм [29]; 0,321; 0,252; 0,222; 0,196; 0,170 і 0,147 нм [57]; 0,25; 0,22; 0,20; 0,17 та (подвійний пік) $\sim 0,15$ нм [37]. Водночас у роботі [7] йдеться про наявність семи характеристичних піків Fh: 0,254 (100) 110; 0,246 (25) 111; 0,224 (90) 112; 0,1977 (40) 113; 0,1727 (20) 114; 0,1512 (50)

115 і 0,1469 (80) 300/213 нм, на відміну від вказаних у картотечі *JCPDS*. Згідно з [12], рефлекси 100 (0,44 нм); 002 (0,47 нм); 102 (0,32 нм) та 003 (0,31 нм) розраховані для ґранецентрованої комірки (ГК), а внесок $\text{H}_2\text{O}_{\text{ад}}$ проявляється близько рефлексу 0,34 нм. Водночас у роботах [21, 42] наведено дані стосовно 4LFh, а в [13] йдеться про аморфний прекурсор Fh. У роботі [70] на підставі аналізу експериментально отриманих та теоретично розрахованих дифрактограм розглянуто можливість існування безперервного ряду від 2LFh до 6LFh, про що йдеться і в [71]. Головна відмінність в структурі 2LFh та 6LFh пов'язується з інтенсивністю когерентного розсіяння доменів [50, 66]. Так, в [36] за допомогою методу просвітлювальної електронної мікроскопії високого дозволу (*HRTEM*) показано, що розмір кристалітів 2LFh становить 2—4 нм, а 6LFh — 5—6, підтвердження чого було отримано під час дослідження геометрії кристалічної комірки методом нанодифракції електронів [37].

Отримання феригідриту в лабораторних умовах. У лабораторних умовах отримання феригідриту здійснюють шляхом гідролізу та осадження солей $\text{Fe}(\text{III})$ або швидкого окиснення $\text{Fe}(\text{II})$. Метод отримання Fh осадженням солей $\text{Fe}(\text{III})$ з додаванням лугів на перший погляд простий, але він дуже чутливий до ряду параметрів: концентрації, аніонного складу та значення рН дисперсійного середовища, температури проведення процесу, режиму окиснення, часу "старіння" осаду тощо. Залежно від значення рН та T , які визначають проходження гідролізу $\text{Fe}(\text{III})$, у розчині можна отримувати суспензії Fh з різним ступенем окристалізування частинок [72, 30]. Наприклад, в [17] для формування частинок 6LFh 40 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ розчиняли в 0,5 л води з додаванням KOH до рН 7—8, осад центрифугували, промивали для видалення залишків електроліту та ліофілізували, а для отримання 6LFh — 20 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ розчиняли в 2 л води, нагрівали до 75°C , витримували 10—12 хв, а потім швидко охолоджували; суспензію діалізували протягом трьох діб та ліофілізували без підвищення температури. Інший шлях отримання Fh — використання як прекурсорів $\text{Fe}(\text{II})$ - $\text{Fe}(\text{III})$ шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ) (*Green Rusts* — *GR*). Повільне окиснення водних суспензій *GR* розчинним O_2 призводить до формування FeOOH

різних кристалографічних модифікацій і магнетиту. За таких умов Fh є проміжною фазою між карбонатною формою GR ($\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2 \times (\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) і гетитом $\alpha\text{-FeOOH}$ [20]. Додавання в суспензію $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ фосфат-іонів перешкоджає розчиненню 2LFh та його подальшому переосадженню в фазу $\alpha\text{-FeOOH}$. Утворення Fh проходить і за інтенсивного окиснення $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ або $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ у присутності хрому [75]. В цьому випадку відновлення Cr(VI) супроводжується включенням Cr(III) в структуру Fh. Під час дослідження фазових перетворень Fe(II)—Fe(III) ШПГ на фази $\alpha\text{-FeOOH}$ та $\gamma\text{-FeOOH}$ в окисних умовах [31] теж зафіксовано формування 2LFh як проміжної структури. Внаслідок окиснення системи розчином H_2O_2 наявність на дифрактограмах рефлексів 2LFh (0,25 та 0,15 нм) простежується наприкінці окиснення $\text{Fe}(\text{OH})_2$ за умов низької концентрації лугу, а додатковий пік 0,194 нм співвідноситься з зародженням фази 6LFh. Формування 2LFh ($\text{Fe}_5\text{O}_{12}\text{H}_9$) та Fe(III)-GR(Cl^-) за швидкого окиснення Fe(II)—Fe(III) ШПГ або катіонів Fe^{2+}_{aq} супроводжується зниженням рН дисперсійного середовища за рахунок надходження протонів, згідно з реакціями [31]:



Потреба у пористому Fh для створення, наприклад, літєвих катодів, ускладнює задачі синтезу. У роботі [35] показано, що Fh, отриманий у розчині шляхом гідролізу солей Fe(III) є низькопористим і має пори істотно різного розміру, що обмежує його використання як сорбента токсичних іонів. Для отримання високопористого феригідриту як прекурсори використовують ШПГ різного складу, такі як $\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0,5} \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}_2\text{Fe} \times (\text{OH})_6(\text{NO}_3) \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_{0,5} \times \text{H}_2\text{O}$. Під час обробки розчином HNO_3 з них селективно видаляються катіони Mg, Zn та Ca, а катіони Fe(III) самочинно впорядковуються в структуру феригідриту $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [5]. Шарувата будова подвійних гідроксидів сприяє формуванню впорядкованих мікропор не тільки в них самих, а й у продукті їх перетворень — феригідриті. Для формування індивідуальних частинок Fh і запобігання їх агрегації використовують спеціальні методи

синтезу, наприклад в органічно-неорганічних матрицях [44].

Осадження частинок ($\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) діаметром $4,7 \pm 0,2$ нм проводили за $T = 80^\circ\text{C}$ після додавання $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в матрицю (2,1 ваг. % Fe) [63]. Формування частинок Fh, аналогічних за своїм складом ядру протеїнового феритину, проведено в органічно-неорганічній матриці (ди-уреасил/*di-ureasil*) за технологією золь-гель синтезу [54]. Отримання Fh в силікатній матриці показано в [11]. Нанокompatитні зразки $\text{FeOOH}/\text{SiO}_2$ зі співвідношенням 17,7 ваг. % готували за технологією золь-гель синтезу з суміші тетраетоксилану з етанольним розчином $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Перевагою такого методу є запобігання агрегації та обмеження розміру частинок завдяки жорсткості сітки SiO_2 . Приклад формування нанорозмірних частинок Fh методом реверсивних міцел наведено в роботі [39]. Міцелярні розчини склалися з 0,4 М розчину біс(2-етилгексил)сульфосукцінату натрію ($\text{Na}(\text{AOT})$) в ізооктані з додаванням 0,05 М водного розчину FeCl_2 або 0,20 М NaOH . Продукт такого процесу — 6LFh з розміром частинок 2—4 нм. Іншим методом отримання індивідуальних сферичних частинок та пористих структур, до складу яких входить Fh, є піроліз аерозолів [55]. Розчинний флюс NaCl додавали у водний розчин $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; піроліз проводили за $T = 470\text{—}970$ К. Після промивання отриманого композита та видалення NaCl оптимальний продукт синтезу містив, ваг. %: гематиту — 27, феригідриту — 32, аморфної залізовмісної фази — 41, води — 5,4. Він мав площу поверхні $140 \text{ м}^2/\text{г}$. Залежно від співвідношення $\text{Na}:\text{Fe}$ (1:3 або 1:5) отримані структури різні за своєю морфологією та кристалічністю: збільшення C_{NaCl} призводило до втрати частинками сферичної форми, а підвищення T — до їх коалесценції. Показово, ще без додавання флюсу продуктом піролізу є $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Дослідження структури феригідриту. На сьогодні опубліковано результати численних наукових досліджень, присвячених вивченню структури феригідриту, в яких дискутується низка основоположних питань стосовно типу елементарної комірки, координації атомів заліза (октаедричної (VI), тетраедричної (IV) або змішаної та розподілу іонів заліза в кожній координації), мульти- або монофазної структурної моделі, кількості наявних модифікацій феригідриту (лише 2LFh та 6LFh або й їх проміжних форм) тощо.

Головними методами дослідження структури дисперсних (нанорозмірних) мінералів є рентгенівська спектроскопія і дифракція (рентгенофазовий аналіз (*XRD*) та метод малокутового рентгенівського розсіяння), рентгенівська спектроскопія поглинання: *EXAFS* (дальної) та *XANES* (ближньої тонкої структури рентгенівського спектра поглинання), *NEXAFS* (тонкої структури границі поглинання), месбауерівська (гама-резонансна) спектроскопія (*MS*), просвітлювальна (трансмісійна) (*TEM*) та сканувальна (*SEM*) електронна мікроскопія та ін. [3].

Вперше структура феригідриту була описана в [72]. Згідно з класичними уявленнями [4, 72], Fh має гематитоподібну структуру зі щільною гексагональною упаковкою атомів кисню. Але, на відміну від $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, у його структурі бракує ромбодрально впорядкованих іонів Fe(III), розміщених виключно в (VI) координації. Період повторюваності складає чотири послідовних шари, а не шість, як у гематиті. На кожен шар елементарної комірки припадають три октаедри, але Fe займає лише одну (VI) позицію у трьох шарах і дві позиції в четвертому шарі. Виходячи з експериментальних даних та теоретичних розрахунків, параметри елементарної комірки (ЕК) Fh складають: $a = 0,508$, $c = 0,94$ нм. Запропоновано формулу, в якій на структурну одиницю $\text{Fe}_5\text{O}_{7,5} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{HFe}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ або $\text{Fe}_5\text{O}_{12}\text{H}_9$) припадає 12 атомів O. Водночас не було знайдено будь-яких закономірностей стосовно координації гідроксилу та зроблено висновок щодо присутності водню лише у складі H_2O . В роботі [62] дослідження структури Fh проведено за допомогою методів *IR* спектроскопії та *XRD*. Встановлено, що обводнений Fh має широкий максимум на *IR* спектрі — 3430 см^{-1} внаслідок наявності $\text{H}_2\text{O}_{\text{ад}}$, яка має відношення і до коливання близько 1635 см^{-1} . Вакуумування зразка дало змогу розділити внесок $\text{H}_2\text{O}_{\text{ад}}$ і OH^- та виділити зв'язки поверхневих OH^- -груп з піками 3615 та 3430 см^{-1} . Показано, що половина H^+ в структурі Fh належить іонам OH^- , які локалізовані переважно в структурі мінералу, а не на його поверхні. З урахуванням наявності OH^- -груп в структурі Fh, його формулу [72] було записано так: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeO}(\text{OH}) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

Згідно з [2], механізм формування та розвитку Fh (фази "Тау-Бредлі") починається з координації окремих октаедричних груп моле-

кул H_2O навколо іонів Fe(III), які далі, з'єднуючись ребрами, утворюють гексагональні кільця, що конденсуються у фрагменти шарів, заповнених атомами Fe подібно до $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. У процесі конденсації розвиток структури проходить у трьох вимірах: залізовмісні октаедри приєднуються до незаповнених октаедрів у середині гексагональних кілець по обидва боки від двомірних шарів і утворюють два шари, заповнені відповідно до карбонатного закону. Під час з'єднання структурних одиниць через проміжні одиничні залізовмісні октаедри формується чотиришарова структура. В результаті аналізування розподілу протонів у структурі феригідриту та їх зв'язку з атомами кисню в окремих шарах було запропоновано записувати формулу Fh як $\text{Fe}_5(\text{O}_4\text{H}_3)_3$. Водночас, спираючись на дані *XRD*, *TEM* та *XANES*, дослідники [21] навели іншу структурну модель Fh, що ґрунтується на подвійній гексагональній щільній упаковці кисню (*ABAC*). Два шари октаедрів Fe контактують з двома шарами Fe в двох координаціях: тетраедральній ($^{\text{IV}}\text{Fe}$) та октаедральній ($^{\text{VI}}\text{Fe}$) у співвідношенні 5 : 2. Таке впорядкування подібне до структури шпінелей. Спектри малокутового розсіяння дали змогу встановити близько 36 % $^{\text{IV}}\text{Fe}$, а комбінація даних *DTA* та *XRD* — наявність як $^{\text{VI}}\text{Fe}$, так і $^{\text{IV}}\text{Fe}$ в обох типах феригідриту: 2LFh і 6LFh. Елементарна комірка Fh, згідно з [21], є тригональною, з розміром $a = 0,508$, $c = 0,94$ нм, але дані РФА припускають і менший розмір a — $0,296$ нм. Завдяки малому розміру кристалів (4–5 нм) та високому вмісту $\text{H}_2\text{O}_{\text{ад}}$ стехіометрична формула феригідриту набула вигляду $\text{Fe}_{4,2}(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_{12}$. Для визначення координацій катіонів Fe(III) у структурі Fh та відмінностей між моделями, які містять $^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ і $^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$, було використано χ^2 статистичний *MS* тест. Моделі з комбінаціями від одного до чотирьох парамагнітних дублетів, які відповідають компонентам $^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ та $^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$, було розглянуто за різних рівнів фону, але суттєвих відмінностей спектральних параметрів не виявлено. Відповідно, зроблено висновок, що *MS* спектри не дають чіткої картини щодо координації Fe(III), але дозволяють припустити наявність до 25 % $^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$. Наведені результати започаткували тривалу дискусію з приводу координації Fe в структурі Fh.

Так, на підставі даних *EXAFS*, *XANES* і *XRD*, в низці робіт [28, 41, 50, 58] було показано,

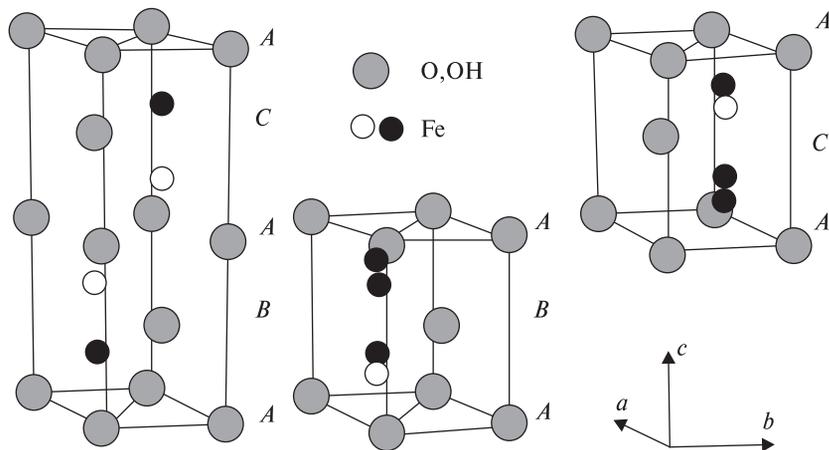


Рис. 1. Шарувата структура ферригідриду, яка складається з випадкових послідовностей бездефектної *ABACA* фази та двох дефектних *ABA*, *ACA* фаз [71]

Fig. 1. The layered structure of ferrihydrite composed of a random sequence of a defect-free *ABACA* and two defective *ABA*, *ACA* phases [71]

що залізо в Fh займає лише позиції VI, а згідно з роботами [9, 14, 36, 37, 50, 68], навпаки, від 5 до 15–25 % Fh може координуватися в позиціях IV. Наприклад, в роботі [68] розглянуто парамагнітний та магнітний *MS* спектри 6LFh і встановлено подвійний розподіл надтонких параметрів, що було інтерпретовано як подвійну координацію $^{VI}\text{Fe}^{3+}$ і $^{IV}\text{Fe}^{3+}$. У роботі [58], навпаки, аналіз *MS* показав координацію лише $^{VI}\text{Fe}^{3+}$. Методом *K-XANES* спектроскопії [49] у структурі Fh було встановлено наявність лише $^{VI}\text{Fe}^{3+}$ та відсутність $^{IV}\text{Fe}^{3+}$ в межах границі визначення (10 %), що підтверджено й даними *EXAFS* [42]. Згідно з [28], 20–30 % поверхневих атомів Fe можуть знаходитися в $^{IV}\text{Fe}^{3+}$. У роботах [22, 49] обговорювалися моделі структури Fh з розташуванням заліза у формі лише $^{IV}\text{Fe}^{3+}$ або лише $^{VI}\text{Fe}^{3+}$ та численні проміжні варіанти. Відмінності в розумінні та інтерпретації структури Fh можна пояснити різними умовами його отримання, застосуванням різних методів дослідження та можливостей вимірювального обладнання, а також коректністю подання експериментальних даних. Наприклад, в [49] визнано необґрунтованим висновок про те, що наявність $^{IV}\text{Fe}^{3+}$ у продукті термічного фазового перетворення (*DTG*) ферригідриду — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ магеміті, *apriori* означає його наявність у самому прекурсорі. В інших роботах [23, 57] в результаті дослідження структури 6LFh за допомогою методу спектроскопії енергетичних втрат електронів (*EELS*), що імітує умови перебування зразків у високому вакуумі за трансмісії електронів (*TEM*), було встановлено вплив електронного променя на структуру Fh і залежність координації та валентності Fe в його будові від електронної дози. Комбінування

аналізу спектрів *EELS* з розкладанням спектрів (*multiple linear least-square (MLLS)*) і аналізом вибірковок ділянок електронних дифрактограм (*SAED*) показали: за дози 1 ел/нм² у 6LFh все залізо знаходиться у $^{VI}\text{Fe}^{3+}$, що підтверджено, наприклад в [41]. Зростання дози випромінювання до $3 \cdot 10^8$ ел/нм² призводить до того, що все Fe(III) без відновлення починає переходити з позицій ^{IV}Fe в позиції ^{VI}Fe . Це у контексті розгляду 6LFh як складової феритину, дозволяє визначити цю дозу як максимально "безпечну" дозу випромінювання для біологічних об'єктів. У випадку досягнення дози 10^6 ел/нм² в структурі Fh починається процес відновлення Fe(III) до Fe(II). Виходячи з чого причиною ідентифікації $^{IV}\text{Fe}^{3+}$ в структурі Fh під час *TEM* досліджень може бути перебування зразків в умовах трансмісійного потоку [27].

На підставі даних *EXAFS* [50], *XANES* [14, 49] та *XRD*, у роботі [66] запропоновано мультифазну (трикомпонентну) модель ферригідриду, згідно з якою першу бездефектну фазу складає аніонна щільна упаковка *ABACA...*, в якій атоми Fe з 50 %-ю вірогідністю займають позиції (VI) (просторова група $P\bar{3}1c$); другу дефектну фазу — довільно розташовані структурні фрагменти $A_1B_2C_2A$ і $A_1B_1C_2A...$, які випадково розподілені всередині гексагональної супер-комірки, третю фазу — нанокристали гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ зі співвідношенням Fe/O = = 2/3 (за умов відсутності дефектів). Середній розмір когерентного розсіяння доменів — 1–2 нм. Автори [66] звертають увагу на суттєві відмінності у локальному оточенні атомів Fe, про що свідчать типи локальних доменів: оксигідроксидний FeOОН та оксидний Fe_2O_3 . Розвиток моделі [66] було продовжено дослідниками [71] за допомогою методу дифракції

нейтронів з застосуванням повнопрофільного аналізу (метод Ритвелда). Структуру Fh (рис. 1) представлено як суперпозицію (накладання) двох компонентів: першої бездефектної фази (*f*-фаза) тригональної просторової групи $P\bar{3}1c$ з параметрами ГК: $a = 2,955$, $c_f = 9,37$ Å, структуру якої складають щільноупаковані шари O^{2-} , OH^- з укладанням вздовж осі *c* відповідно до *ABACA*. Друга дефектна фаза (*d*-фаза) утворює підпорядковані структурні одиниці в *f*-фазі, належить до тригональної просторової групи *P3* з параметрами комірки $a = 2,955$ Å, $c_d = c_f / 2 = 9,37 / 2 = 4,685$ Å і складається з неупорядкованих шарів *ABA* і *ACA*. Зсув атомних позицій Fe в *P3* групі (симетрична трансформація) призводить до їх розупорядкування та утворення додаткових вакансій, але загалом структура подібна до бездефектної фази. Співвідношення *d*- та *f*-фаз складає близько 50:50 %, з похибкою ~10 %. Дослідження дейтерованого зразка Fh за методом Ритвелда дозволило встановити, що, на відміну від даних [66], $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не належить до невід'ємного складового компонента Fh і зазвичай не входить в його структуру. Дослідження структури 6LFh в роботі [38] було проведено за допомогою комбінування методів електронної нанодифракції з дифракцією електронів у вибраній області (*SAED*), моделювання картини електронної дифракції та *TEM*. Перший зразок — 2LFh, другий являв собою суміш 2LFh та 6LFh з домішками $\gamma\text{-FeOOH}$ та $\alpha\text{-FeOOH}$. Згідно з даними *SAED*, структура Fh складається з кількох підструктур, в основу яких покладено подвійну гексагональну щільну упаковку кисневих шарів (*ABAC*), які, вірогідно, містять гідроксил і воду. Розміри ЕК становлять $a = 0,30$ та $c = 0,94$ нм. Моделювання дифракційної картини призвело до отримання "бездефектної" структури Fh, наведеної в [66], яка базується на подвійній гексагональній упаковці кисню та гідроксилу (*ABAC*) з періодичними прошарками (каналами), що містять воду. Атоми Fe займають половину позицій VI з вірогідністю 0,5 та розміщені на відстані ~0,024 нм від центра октаедра в напрямку, чітко перпендикулярному аніонному шару. Встановлено існування надкомірки подвійної гексагональної структури зі спільними гранями пар Fe октаедрів, пов'язаних з подвійними ланцюжками, які ідентифікуються на *SAED* дифрактограмі за наявності піка 0,48 нм. З меншою вірогідністю структура 6LFh містить ма-

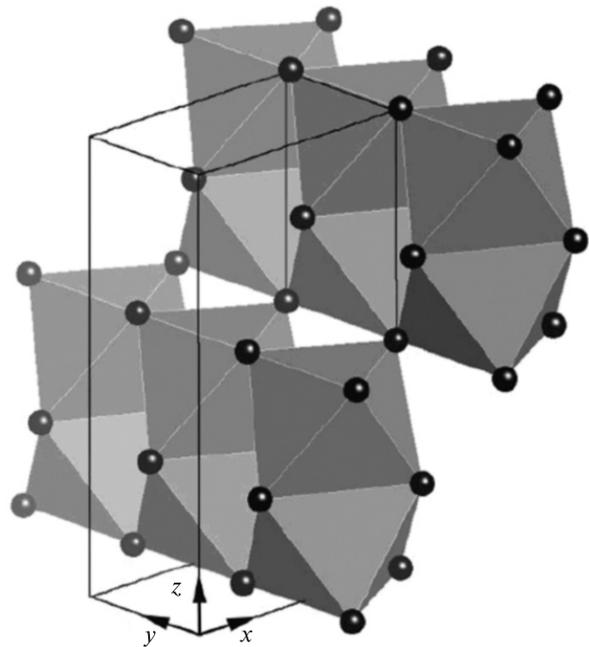


Рис. 2. Схематичне зображення структури подвійних ланцюжків. Лінією окреслено елементарну комірку ($a = 0,52$, $b = 0,3$, $c = 0,94$ нм). Чорні шари зображують атоми кисню. Атоми заліза знаходяться всередині затінених октаедрів [36]

Fig. 2. Schematic depiction of the double-chain structure. Box indicates unit cell ($a = 0.52$, $b = 0.3$, $c = 0.94$ nm). Black spheres represent oxygen atoms. Fe atoms are inside the shaded octahedra [36]

геміто- або магнетитоподібні нанокристали, структура яких базується на кубічній послідовності, характерній для шпінелей (*ABCABC*) з розміром $a = 0,84$ нм. У такій структурі всі ^{56}Fe позиції заповнені, а кожна ^{56}Fe має 1/3 вакансій; загальна формула — Fe_2O_3 . Рефлекси 0,25—0,29 нм (*SAED*) викликані комбінацією дифракційних інтенсивностей розупорядкованого матеріалу та площини {100} подвійної гексагональної структури. Асиметрія піка 0,25 нм може вказувати на присутність у структурі нанокристалів $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [50, 66].

З застосуванням методів *TEM*, *XRD*, рентгєнівської спектроскопії поглинання та моделювання нанодифракції [36] проведено дослідження сильно розупорядкованої структури 2LFh, яка складається з гексагонально (*ABAB*) та кубічно (*ABC*) укладених шарів аніонів O^{2-} та OH^- щільної упаковки (рис. 2). Електронейтральність підтримується завдяки 1/3 вакансій, що припадають на кожен (IV) позицію, та перебуванню в них до 25 % Fe. Параметр ЕК, який співвідноситься з рефлексом (220), до-

них *K-XANES* і *EXAFS* спектроскопії, наприклад в [28], що спричиняє різну інтерпретацію координаційного оточення атомів Fe в структурі Fh. Порівнюючи дані, отримані за цими ж методами, автори [51] запропонували структурну модель геометрії октаєдрів Fe(III) на поверхні Fh, яка ґрунтується на теорії валентних зв'язків з урахуванням взаємодії молекул води другої найближчої координаційної сфери (рис. 3). На відміну від атомів Fe в масі Fh, які зв'язані оксо- і гідроксо-лігандами, поверхневі атоми Fe октаєдрично координовані з лігандами H_2O і утворюють першу гідратаційну сферу $(\text{H}_2\text{O})_1$. В той час як поверхневі ліганди $(\text{H}_2\text{O})_1$ і $(\text{OH})_1$ координуються з Fe прямо, незв'язані молекули води другої координаційної сфери $(\text{H}_2\text{O})_{II}$ можуть приєднуватися до них за допомогою водневого зв'язку $\text{O}_I-\text{H}\dots\text{O}_{II}$, сила якого залежить від ступеня зволоженості Fh. За сухого стану поверхні Fh молекули $(\text{H}_2\text{O})_{II}$ з'єднуються з $(\text{H}_2\text{O})_1$ єдиним водневим зв'язком $\text{O}_I-\text{H}\dots\text{O}_{II}$ тригональної орієнтації (під кутом 180°). У зволоженому Fh молекули $(\text{H}_2\text{O})_{II}$ з'єднуються водневими зв'язками одночасно з двома різними поверхневими групами O_I-H з малими кутами пірамідальної орієнтації. Утворення водневого зв'язку між $(\text{H}_2\text{O})_1$ і $(\text{OH})_1\text{Fe}$ лігандами і молекулами $(\text{H}_2\text{O})_{II}$ зовнішньої координаційної сфери впливає на силу валентного зв'язку Fe—O з октаєдрами Fe на поверхні та змінює їх геометрію. Це, в свою чергу, відбивається на довжині зв'язків Fe—OH і Fe— H_2O , яка відрізняється від теоретично розрахованої (між Fe— $(\text{H}_2\text{O})_1$ вона дорівнює 2,01 і 2,15 Å, а між Fe— $(\text{OH})_1$, відповідно, 1,93 і 1,96 Å). Структурні відмінності, які виникають у другій координаційній сфері, призводять до майже дворазового збільшення $\text{H}_2\text{O}_{ад}$ на поверхні зволоженого Fh порівняно з сухим і, як наслідок, до збільшення ваги першого Fh майже на 15 %. Саме викривлення геометрії поверхні, на думку авторів [51], спричинило виникнення помилкового уявлення про наявність у структурі феригідриту ^{IV}Fe .

Черговий сплеск дискусії стосовно структури феригідриту викликала публікація [70], в якій структурна модель Fh описується як єдина фаза (рис. 4) і, на думку авторів, фундаментально відрізняється від мультифазних моделей [36, 38, 66, 71]. Вивчення упорядкування атомів у структурі Fh було проведено шляхом реально-просторового моделювання подвій-

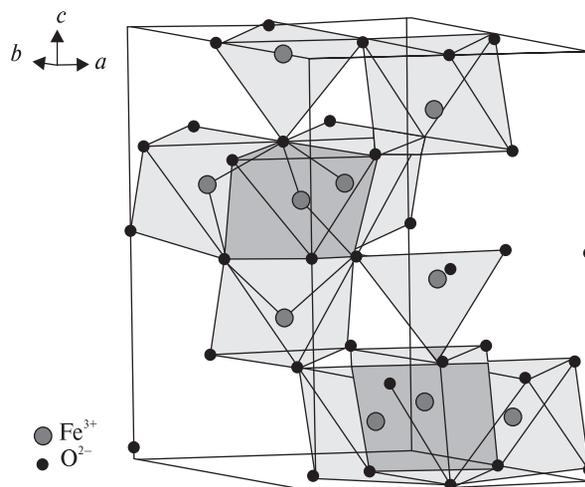


Рис. 4. Поліедральне зображення гексагональної елементарної комірки феригідриту. Зв'язані атоми утворюють кубаноподібну складову, яка пов'язана з головним структуральним мотивом моделі [71]

Fig. 4. Polyhedral representation of the hexagonal unit cell for ferrihydrite. The bonded atoms define a cubane-like moiety that connects the basic structural motif of the model [71]

ної функції розподілу (*the pair distribution function (PDF)*), похідної від прямого перетворення Фур'є для сукупного рентгенівського розсіяння. Згідно з [70], структура Fh належить до гексагональної просторової групи $P6_3mc$; $a = \sim 5,95$, $c = \sim 9,06$ Å і, в ідеальному випадку, містить 20 % ^{IV}Fe та 80 % ^{VI}Fe . Хімічна формула Fh має вигляд $\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$, а структурний мотив наближений до "Baker-Figgis δ -Keggin cluster", який складається з 13 атомів Fe та 40 — O. Центральний атом ^{IV}Fe зв'язаний через μ_4 -оксо-містки з 12 периферійними атомами ^{VI}Fe , впорядкованими в групі по три з суміжними гранями. Феригідрит з розміром частинок 2—6 нм описано як тривимірну упаковку таких кластерів з дотичним суміжним кластером, зв'язаним з загальною парою октаєдрів спільним кутом, який утворює μ_4 -оксо-містки від трьох μ_2 -OH груп *cis* до кожного з μ_4 -оксо-центрів у головному кластері. Таке впорядкування складає кубаноподібний (*cubane-like*) фрагмент, який належить до Fe октаєдра з чотирма суспільними гранями. У роботі [60] визнано некоректною кулькову модель частинок [70] для структурного ряду феригідритів (від 2LFh до 6LFh) та вказано на неточність кореляції комбінації рефлексів наночастинок з інструментальними ефектами. Зокрема, в моделі коректно не відображені 2, 3 та 4 XRD рефлекси 6LFh. Водночас для аналізу струк-

тур феригідриту (2LFh — 6LFh) автори [60] пропонують власний метод, який не потребує використання стандартних зразків і калібрування приладів. Цей метод дає точну дифрактограму як одиначної модельної частинки, так і частинки, усередненої з кількох модельних, без урахування ефекту міжчастинкової інтерференції, яка має з'являтися за малих кутів розсіяння. Розрахунки показали, що роль вакансій Fe та ізотопного статичного безладу в кількості атомів у кристалічних ґратках незначна. У роботі [46] модель [70] була названа "нереальною", а головними контраргументами її існування визначені: 1) стала періодичність (бездефектність); 2) наявність 80 % $^{VI}Fe^{4+}$, 20 — $^{IV}Fe^{2+}$ та довжина відстані $^{IV}Fe-O$, яка дорівнює або більша за відстань $^{VI}Fe^{3+}-O$, що порушує друге правило Паулінґа [59] (сума валентних зв'язків кожного катіона та аніона в структурі має дорівнювати ступеню окиснення іона (в даному випадку: Fe^{3+} , O^{2-} , OH^-)); 3) відсутність даних *XRD* та *EXAFS* спектроскопії; 4) несумісність запропонованої моделі з результатами електронної мікроскопії та *XRD*; 5) аномально низький вміст H; 6) наближеність молярної маси Fh до $\alpha-Fe_2O_3$ ($M = 82-81$ г/моль Fe) і значно вища щільність порівняно з експериментальними та розрахованими значеннями ($\rho = 4,8-4,9$ г/см³ до 3,96 та $4,15 \pm 0,1$ г/см³).

У роботі [56] за методом *PDF* було розраховано бездефектну модель *ferrifh* і показано наявність у його структурі подвійного дифракційного піка 0,164—0,160 нм, відсутнього на дифрактограмах реальних зразків. Критика стосовно коректності використання методу *PDF* для розрахунку структурних моделей Fh [56, 70] висловлена в [47]. На підставі наведених даних показано порушення третього правила Паулінґа, згідно з яким кулонівське відштовхування в стабільно скоординованій структурі нейтралізується завдяки скороченню спільних граней та, відповідно, видовженню індивідуальних. У моделі ж 75 % Fe октаєдрів мають спільні грані з відстанями ($d(O1-O3) = 2,90$ Å), довші за відстань між індивідуальними гранями ($d(O2-O3) = 2,67$ Å). Акцентовано увагу на тому, що *PDF* дані [56] підтверджують цілковиту координацію ^{VI}Fe в структурі Fh, зокрема відстань $Fe-O$, згідно з *PDF ferrifh*, дорівнює 2,017 Å, що характерно для ^{VI}Fe . У Базі даних неорганічних кристалічних структур (*Inorganic Crystal Structure Database*),

відстань $\langle d(^{VI}Fe^{3+}-O) \rangle = 2,015$, а відстань $\langle d(^{IV}Fe^{3+}-O) \rangle = 1,865$ Å, отже, в моделях [56, 70] для ^{IV}Fe відстань $Fe-O$ мала б бути $\sim 1,985$ Å. У роботі [48] продовжено дискусію з приводу структур Fh та *ferrifh* і показано їх невідповідність структурі ацдалаїту. З іншого боку, автор [48] визнає принципову вірність моделі [66], але вважає доцільним сприймати Fh як єдину фазу з різним вмістом неупорядкованої складової *d*-фази, яка може домінувати в зразках 6Fh. В цьому випадку головні дифракційні піки 2,50—2,55 Å мають бути асиметричними та досягати максимуму за $\sim 2,55$ Å. У разі співіснування *d*- та *f*-фаз утворюється 7LFh. Аргументами на користь моделі [66] є її придатність для опису відомих різновидів Fh (мінеральних, біогенних та штучних), узгодженість з даними *XRD* та спектроскопії [14, 23, 36, 38, 41, 50, 51, 58, 71], кінцева кількість параметрів. Водночас модель [66] потребує деяких уточнень, наприклад, атомних позицій Fe та O або упорядкування O і OH всередині та між аніонними площинами, відстані $Fe-O1$ і $Fe-O2$ у *f*-фазі, які не співпадають з відстанями *EXAFS*.

Інша модель Fh [52] була адаптована до теорії осадження в розчинах. Під час розрахунку моделі росту кластерів зроблені припущення щодо їх сферичної форми, нерівності поверхні та незалежності низької енергії молекул на поверхні кластерів від їх розміру. Модель підтверджує, що метастабільні структури Fh мають подібні нерівності поверхні та кінетично конкурують під час утворення зародків та росту фази до моменту формування кінцевих продуктів [36, 38]. Модель якісно відтворює головні наноструктурні властивості Fh та обґрунтовує, з точки зору кінетики осадження, нанометровий розмір частинок і незначне коливання їх розмірів (стандартне відхилення ширини дорівнює частці середнього розміру). В цілому результати підтверджують ідею про швидке гомогенне зародкоутворення і показують, що у пересиченому середовищі за стандартних умов (*RT*) осадження може тривати від частки секунди до кількох діб. Змодельований механізм не суперечить головним параметрам Fh і характеризує його як суміш наночастинок, що складаються з різних метастабільних структур і ніколи не утворюють єдиної фази. Їх осадження кінетично вигідніше за формування стабільніших фаз $\alpha-FeOOH$ та $\alpha-Fe_2O_3$. Водночас у роботі

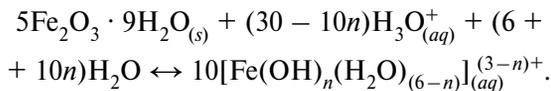
[67] представлено результати структурного аналізу моделей Fh, названих *D*-моделлю [66] і *M*-моделлю [56, 70], відмінності між якими полягають не тільки в координації Fe, а й у вмісті OH: співвідношення OH/Fe в моделях дорівнює 1,0 і 0,20 відповідно. Дослідження проводили за допомогою методів термогравиметрії та диференціального сканувального колориметричного аналізу (*TG* і *DSC*), температурно-контрольованої *IRS* та *DSC-PDF in situ*. За результатами *TG*, співвідношення OH/Fe в 2LFh дорівнює 0,18, що наближене до ідеальної формули *M*-моделі — $\text{Fe}_{10}\text{O}_{14} \times (\text{OH})_2$, де OH/Fe = ~0,2. Згідно з [67], використання *XRD* для Fh ускладнюється утворенням під час трансформації проміжних наночастинок, в той час як *PDF* використовує відомості щодо загального розсіяння ($Q \sim 25\text{--}30 \text{ \AA}^{-1}$) та особливо чутливий до слабких змін у локальному (<5 Å) та середньому (<15 Å) діапазонах. Показавши непереконливість трифазної *D*-моделі, автори [67] визнають єдиний тип аніонної упаковки *ABAC*, який враховує наявність подвійного *PDF* піка 3,44 Å і опосередковано підтверджує присутність ^{56}Fe в структурі Fh.

Мультицентрова поверхнева модель комплексоутворення (*a multisite surface complexation — MUSIC*) [34], яка описує спорідненість протонів до різних типів поверхневих груп (ПГ), була використана у дослідженні поверхневої структури Fh, щільності реакційних центрів, елементарного заряду та специфіки адсорбції іонів. Реакційна здатність Fh пов'язана з наявністю на поверхні двох типів ПГ з простою координацією: перші формуються на гранях відкритих Fe октаедрів та шляхом утворення бідентатних комплексів у зовнішній сфері, другі утворюють подвійний кут між двома суміжними Fe октаедрами та формують в них центри бідентатних комплексів. Щільність ПГ становить у першому випадку $N_s(c) = 3,5 \pm 0,4 \text{ нм}^2$, а в другому — $N_s(e) = 2,5 \pm 0,1 \text{ нм}^2$. Молярна маса (*M*) і масова щільність (*q*) наночастинок Fh залежать від типу та розподілу поверхневих груп. Мінеральне ядро всіх типів Fh має середній фазовий склад, наближений до FeOOH, $M = 89 \text{ г/моль}$ і $q = 4,15 \pm 0,1 \text{ г/см}^3$; свіжоприготовані частинки 2LFh розміром 2,6 нм мають $M = 101 \pm 2 \text{ г/моль Fe}$, $q \sim 3,5 \pm 0,1 \text{ г/см}^3$, $S_{\text{пов}} = 650 \text{ м}^2/\text{г}$; частинки 6LFh (5–6 нм) — $M = 94 \pm 2 \text{ г/моль}$, $q = 3,9 \pm 0,1 \text{ г/см}^3$ та $S_{\text{пов}} = 280 \pm 30 \text{ м}^2/\text{г}$. Загалом по-

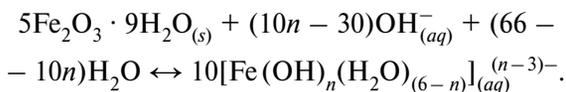
верхневий заряд Fh збільшується разом зі зменшенням радіуса частинки.

Фазові перетворення феригідриду. Феригідрит належить до залізогідроксидних метастабільних фаз, нестійких у відкритих системах: він легко трансформується в стійкіші мінерали, зокрема гетит та гематит, і вважається їх зародковою структурою (прекурсором) [17]. Головними чинниками, які впливають на механізми та продукти фазових перетворень, є хімічний склад і значення рН дисперсійного середовища, температура, окисно-відновні умови тощо [8]. На сьогоднішній день існують дві протилежні думки щодо можливості перетворення 2LFh на 6LFh. Аргументом "проти", на думку [17], є відмінність умов формування кожної з фаз. Аргументи "за" представлені у роботі [45], в якій описано таке перетворення, спостережене за специфічних умов. Зокрема, перетворення 2LFh за абіотичних та біотичних умов на стабільніші фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та FeFe_2O_4 проходить стадію утворення 6LFh. Зважаючи на те, що перетворення феригідриду на гетит є типовим процесом для природних та штучних умов, його дослідження висвітлено в літературі досить повно. Головним механізмом цієї трансформації є розчинення/переосадження, яке каталізується присутнім у системі Fe(II) [74]. Згідно з механізмом, викладеним у [17], катіони Fe(II) адсорбуються поверхнею Fh і відновлюють Fe(III)_c завдяки трансферу електронів. Відновлене Fe(II)_c нестабільне і десорбується з поверхні в розчин, в той час як окиснені іони Fe(III), навпаки, осаджуються у формі частинок $\alpha\text{-FeOOH}$. Процес триває до повного розчинення Fh, залишки Fe(II) самовільно видаляються з поверхні і не входять в його структуру [16]. Зважаючи на те, що добуток розчинності Fh (10^{-39}) нижчий за розчинність продуктів його перетворень — $\alpha\text{-FeOOH}$ (10^{-41}) та $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (10^{-43}) [65], вказаний механізм є цілком імовірним. Розчинність Fh залежить від його походження [19]: за 60 хв розчиняється: >85 % природного 2LFh, 42 — лабораторно синтезованого 2LFh та 16 — 6LFh. У присутності Fe(II) за умов *RT* перетворення Fh на $\alpha\text{-FeOOH}$ закінчується протягом доби [25, 69], напроти, чистий Fh тривалий час залишається стабільним. Зважаючи на те, що E_a реакції розчинення Fh в нейтральному середовищі (56 кДж/моль) обмежує її швидкість, присутність Fe(II) як каталізатора знижує активацій-

ний бар'єр до 38 кДж/моль [69]. Згідно з [2, 17], утворення всіх типів Fh відбувається у процесі гідролізу Fe(III) шляхом полімеризації $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{4+}$, а найсприятливіші умови утворення гетиту з Fh складаються за значень рН ~4 та ~12 за умов утворення моновалентних комплексів, відповідно, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ і $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. Перетворення Fh на гетит проходить стадії розчинення Fh з утворенням моноядерних гідросокомплексів $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ та/або $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ [25], їх полімеризації з формуванням димерів, тримерів до складних полімерів та осадження фази $\alpha\text{-FeOOH}$. Оптимальним умовам перетворення відповідає значення рН 9 та $T \sim 40^\circ\text{C}$, саме за них проходить конденсація мономерів (полімеризація гідросокомплексів Fe(III)) згідно з рівнянням Фліна [30]. Детальніше механізм цього перетворення представлено в [18], де зазначено, що у кислому середовищі ($0 \leq n < 3$) фазові перетворення Fh ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 9\text{H}_2\text{O}_{(s)}$) на $\alpha\text{-FeOOH}$ відбуваються шляхом взаємодії:



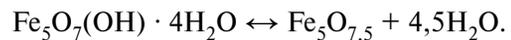
За значення рН < 2 у дисперсійному середовищі залізо (III) утворює комплексний гексаакваіон $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ($n = 0$). Внаслідок збільшення значення рН і $n = 1$ він перетворюється на $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, а за $n = 2$, відповідно, на $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$. Значення кислотної константи кислотно-основної пари (pK) становить 3,05 для $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ і, відповідно, 3,26 для $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ [15]. За таких умов (рН близько 3–4) утворюються частинки гетиту. В лужних розчинах ($3 < n \leq 6$) реакція перетворення феригідриту набуває вигляду [18]:



Якщо рН > 7, розчинення заліза проходить з утворенням комплексних аніонів: $\text{Fe}(\text{OH})_4 \times (\text{H}_2\text{O})_2^-$ за $n = 4$, $\text{Fe}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$, а в сильнолужних умовах у системі утворюється $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$ за $n = 6$. Розчинність заліза в таких умовах зростає і коли рН перевищує 12 у системі знов утворюється гетит. Тобто утворення $\alpha\text{-FeOOH}$ у водних розчинах проходить лише за участю $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$, $\text{Fe}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$, $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$. Водночас гексаакваіон $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, напроти, ін-

гібує процес перетворення феригідриту на гетит, тому в такій системі кількість гематиту більша.

Фазове перетворення Fh на $\gamma\text{-FeOOH}$ в присутності "слідових" концентрацій Fe(II) теж проходить шляхом розчинення/переосадження (реконструктивного перетворення) [69]; оптимальним умовам його реалізації відповідають значення рН ~ 7,0 та $T \leq 40^\circ\text{C}$. За рН 7 близько 50 % Fe(II) перебуває у формі FeOH^+ і саме цей гідросокомплекс адсорбується на поверхні Fh та прискорює (каталізує) його розчинення. За відсутності іонів Fe(II) утворення $\gamma\text{-FeOOH}$ таким шляхом неможливе. Трансформація Fh на $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ відбувається твердофазним шляхом (дегідратацією) за рахунок руйнування шарів OH та видалення $\text{H}_2\text{O}_{\text{ад}}$ зі слабо окристалізованих наночастинок Fh [18]:



Згідно з [40], існують два механізми перетворення Fh на $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ у присутності "слідових" концентрацій Fe(II). Перший передбачає, що за рН 7 утворюється комплекс FeOH^+ , який адсорбується на поверхні Fh. Завдяки трансферу електронів між $\text{FeOH}_{\text{ад}}^+$ та міжфазним $\text{Fe}(\text{III})_c$ феригідриту проходить пошарове розчинення Fh, за якого комплекс FeOH^+ окиснюється до Fe(III) і надходить у дисперсійне середовище, а $\text{Fe}(\text{III})_c$ — відновлюється з утворенням на поверхні нерозчиненого Fh фази $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Після повного розчинення шару (пакету) процес повторюється. Другий механізм — твердофазне перетворення, каталізатором якого є саме $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Зменшення значення рН нижче 7,0 призводить до десорбції Fe(II) з поверхні і надходження його у дисперсійне середовище. Фазове перетворення без додавання Fe(II) відбувається за $T = 100^\circ\text{C}$; оптимальним умовам формування $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ відповідають співвідношення $C_{\text{Fe(II)}}/C_{\text{Fe(III)}} < 0,08$ за значення рН 7,0 та $C_{\text{Fe(II)}}/C_{\text{Fe(III)}} < 0,05$ за рН 9,0. Показано отримання частинок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ з середнім розміром 60–80 нм та площею поверхні $\sim 17,18 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ за умов $C = 0,5 \text{ M}$; $C_{\text{Fe(II)}}/C_{\text{Fe(III)}} = 0,02$ та рН 7,0 [10].

Висновки. 1. Мінерал феригідрит та його штучні аналоги завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям і здатності до фазових перетворень у деякі оксигідроксиди та оксиди заліза є перспективною сировиною для ство-

рення новітніх матеріалів технічного та медико-біологічного призначення.

2. У лабораторних умовах феригідрит отримують як традиційно шляхом гідролізу солей заліза (III) у водних розчинах, так і за допомогою специфічних методів, зокрема, зольгель синтезу, піролізу аерозолів, методу реверсивних міцел. Залежно від хімічного складу дисперсійного середовища, значення його рН та інших параметрів проведення процесу можна одержати феригідрит, різний за розміром частинок, ступенем окристалізування, пористістю, наявністю домішок тощо.

3. На теперішній час не існує єдиної думки щодо будови феригідриту (моно- або мультифазності структури), координації заліза (октаедральної або одночасно окта- та тетраедральної), ступеня окиснення Fe, вмісту і координації молекул води. Однією з причин такої суперечності є вплив зовнішніх чинників, наприклад, електронного випромінювання на структуру зразка, що суттєво ускладнює інтерпретацію даних.

4. У першій частині дослідження зроблено акцент на штучних аналогах феригідриту і методах синтезу в лабораторних умовах, наведено дані про класичні моделі структури Fh та простежено їх розвиток до сучасних уявлень.

У другій частині дослідження, що готується до друку, будуть розглянуті сорбційні властивості феригідриту і показані особливості його утворення в біологічних і природних системах, а також під час корозійного процесу.

1. *О ферригидрите* / Ф.В. Чухров, Б.Б. Звягин, А.И. Горшков и др. // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1973. — № 4. — С. 23—33.
2. *Общие данные о ферригидрите* / Ф.В. Чухров, Л.П. Ермилова, Б.Б. Звягин, А.И. Горшков // Гипергенные окислы железа в геологических процессах. — М.: Наука, 1975. — С. 33—48.
3. *Суздальев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. — М.: КомКнига, 2006. — 592 с.
4. *Фаза Тау-Бредли* — продукт гипергенного изменения руд / Ф.В. Чухров, Б.Б. Звягин, А.И. Горшков и др. // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1971. — № 1. — С. 3—13.
5. *An Effective Route for Porous Ferrihydrite Preparation from Layered Double Hydroxide/Precursors* / W. Xia, W. Meng, R. Yu. et al. // Chem. Lett. — 2006. — 35, No 6. — P. 656—657.
6. *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine* / Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson // J. Phys. D : Appl. Phys. — 2003. — 36. — R167—R181.
7. *Brown G.* Associated minerals // Crystal Structure of Clay Minerals and Their Identification / Eds. G.W. Brindley, G. Brown. — London: Miner. Soc., 1980. — P. 361—410.
8. *Burleson D.J., Penn R.L.* Two-Step Growth of Goethite from Ferrihydrite // Langmuir. — 2006. — 22. — P. 402—409.
9. *Cardile C.M.* Tetrahedral Fe³⁺ in ferrihydrite: ⁵⁷Fe Mossbauer spectroscopic evidence // Clays and Clay Miner. — 1988. — 36. — P. 537—539.
10. Catalytic synthesis of nanosized hematite particles in solution / H. Liu, Yu Wei, P. Li et al. // Mater. Chem. and Phys. — 2007. — 102. — P. 1—6.
11. *Characterization of FeOOH Nanoparticles and Amorphous Silica Matrix in an FeOOH-SiO₂ Nanocomposite* / G. Ennas, M.F. Casula, S. Marras et al. // Hindawi Publ. Corp. J. of Nanomaterials. — 2008. — Art. ID 361816, 6 pages. — doi:10.1155/2008/361816.
12. *Childs C.W.* Ferrihydrite: a review of structure, properties and occurrence in relation to soils // Z. Pflanzenern. hr. und Bodenk. — 1992. — 155. — P. 441—448.
13. *Coe J.M.D., Readman P.W.* New spin structure in an amorphous ferric gel // Nature. — 1973. — 246. — P. 476—478.
14. *Combes J.M., Manceau A., Calas G.* Formation of ferric oxides from aqueous solutions: a polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy: II. Hematite formation from ferric gels // Geochim. et cosmochim. acta. — 1990. — 54. — P. 1083—1091.
15. *Comprehensive Inorganic Chemistry*. — 1st ed. / J.C. Bailar, H.J. Emeleus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson. — Oxford: Pergamon Press Ltd, 1973. — 1042 p.
16. *Controls on Fe reduction and mineral formation by a subsurface bacterium* / S. Glasauer, P.G. Weidler, S. Langley, T.J. Beveridge // Geochim. et cosmochim. acta. — 2003. — 67. — P. 1277—1288.
17. *Cornell R.M., Schwertmann U.* The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses. — 2nd ed. — Weinheim, German: Wiley-VCH, 2003. — 703 p.
18. *Cudennec Ya., Lecerf A.* The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited // J. Solid State Chem. — 2006. — 79. — P. 716—722.
19. *Dold B.* Dissolution kinetics of schwertmannite and ferrihydrite in oxidized mine samples and their detection by differential X-ray diffraction (DXRD) // Appl. Geochem. — 2003. — 18. — P. 1531—1540.
20. *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. Genin // Geochim. et cosmochim. acta. — 2001. — 65 (11). — P. 1715—1726.

21. Eggleton R.A., Fitzpatrick R.W. New data and a revised structural model for ferrihydrite // *Clays and Clay Miner.* — 1988. — **36**. — P. 111–124.
22. Eggleton R.A., Fitzpatrick R.W. New data and a revised structural model for ferrihydrite : Reply // *Ibid.* — 1990. — **38**. — P. 335–336.
23. Electron beam damage studies of synthetic 6-line ferrihydrite and ferritin molecule cores within a human liver biopsy / Y. Pan, A. Brown, R. Brydson et al. // *Micron.* — 2006. — **37**(5). — P. 43–11.
24. Environmental Applications of Chemically Pure Natural Ferrihydrite / J. Filip, R. Zboril, O. Schneeweiss et al. // *Environ. Sci. and Technol.* — 2007. — **41**. — P. 4367–4374.
25. Fe(II)-induced transformation from ferrihydrite to lepidocrocite and goethite / H. Liu, P. Li, M. Zhu et al. // *J. Solid State Chem.* — 2007. — **180**. — P. 2121–2128.
26. Feitknecht W., Michaelis W. Über die hydrolyse von Eisen (III) — perchlorat Lösungen // *Helv. Chim. Acta.* — 1962. — **45**, No 1. — P. 212–224.
27. Ferrihydrite and its phase transformations during heating in the oxidizing and reducing environment / V. Drits, A. Gorshkov, B. Sakharov et al. // *Lithol. and Min. Res.* — 1995. — **1**. — P. 68–75.
28. Ferrihydrite : Surface structure and its effects on phase transformation / J. Zhao, F.E. Huggins, Z. Feng, G.P. Huffman // *Clays and Clay Miner.* — 1994. — **42**. — P. 737–746.
29. Fleischer M., Chao G.Y., Kato A. New mineral names: Ferrihydrite (M.F.) // *Amer. Miner.* — 1975. — **60**. — P. 485–486.
30. Flynn C.M. Hydrolysis of inorganic iron (III) salts // *Chem. Rev.* — 1984. — **84**. — P. 31–41.
31. 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. Gennin // *Corros. Sci.* — 2003. — **45**. — P. 2435–2449.
32. Fortin D., Langley S. Formation and occurrence of biogenic iron-rich minerals // *Earth-Sci. Rev.* — 2005. — **72**. — P. 1–19.
33. Hasselov M., von der Kammer F. Iron Oxides as Geochemical Nanovectors for Metal Transport in Soil-River Systems // *Elements.* — 2008. — **4**. — P. 401–406.
34. Hiemstra T., van Riemsdijk W.H. A surface structural model for ferrihydrite I : Sites related to primary charge, molar mass, and mass density // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2009. — **73**. — P. 4423–4436.
35. Jambor J.L., Dutrizac J.E. The occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide // *Chem. Rev.* — 1998. — **98**(7). — P. 2549–2585.
36. Janney D.E., Cowley J.M., Buseck P.R. Structure of synthetic 2-line ferrihydrite by electron nanodiffraction // *Amer. Miner.* — 2000. — **85**. — P. 1180–1187.
37. Janney D.E., Cowley J.M., Buseck P.R. TEM study of synthetic 2- and 6-line ferrihydrite // *Clays and Clay Miner.* — 2000. — **48**. — P. 111–119.
38. Janney D.E., Cowley J.M., Buseck P.R. Structure of synthetic 6-line ferrihydrite by electron nanodiffraction // *Amer. Miner.* — 2001. — **86**. — P. 327–335.
39. Large magnetic anisotropy in ferrihydrite nanoparticles synthesized from reverse micelles / E.L. Duarte, R. Itri, E. Jr. Lima et al. // *Nanotechnology.* — 2006. — **17**. — P. 5549–5555.
40. Liu H., Wei Yu, Sun Yu. The Formation of hematite from ferrihydrite using Fe(II) as a catalyst // *J. Mol. Catal. A : Chemical.* — 2005. — **226**. — P. 135–140.
41. Local structure of ferric hydroxide Fe(OH)₃ in aqueous solution by the anomalous X-ray scattering and EXAFS methods / K. Shinoda, E. Matsubara, A. Muramatsu, Y. Waseda // *Mater. Transactions, JIM.* — 1994. — **35**. — P. 394–398.
42. Madsen M., Morup S., Koch C.J.W. Magnetic properties of ferrihydrite // *Hyperfine Interactions.* — 1986. — **27**. — P. 329–332.
43. Magnetic enhancement during the crystallization of ferrihydrite at 25 and 50{degrees} / C.E. Cabello, M.P. Morales, C.J. Serna et al. // *Clays and Clay Miner.* — 2009. — **57**. — P. 46–53.
44. Magnetic properties of Fe-doped organic-norganic nano-hybrids / N.J.O. Silva, V.S. Amaral, L.D. Carlos, B.V. de Zea // *J. Appl. Phys.* — 2003. — **93**(10). — P. 6978–6980.
45. Majzlan J., Navrotsky A., Schwertmann U. Thermodynamics of Iron Oxides : Pt III. Enthalpies of Formation and Stability of Ferrihydrite (~Fe(OH)₃), Schwertmannite (~FeO(OH)_{3/4}(SO₄)_{1/8}), and ε-Fe₂O₃ // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2004. — **68**(5). — P. 1049–1059.
46. Manceau A. Evaluation of the structural model for ferrihydrite derived from real-space modelling of high-energy X-ray diffraction data // *Clay Miner.* — 2009. — **44**, No 1. — P. 19–34.
47. Manceau A. PDF analysis of ferrihydrite and the violation of Pauling's Principia // *Ibid.* — 2010. — **45**. — P. 225–228.
48. Manceau A. Critical evaluation of the revised akdalaite model for ferrihydrite // *Amer. Miner.* — 2011. — **96**. — P. 521–533.
49. Manceau A., Combes J.-M., Calas G. New data and a revised structural model for ferrihydrite : Comment // *Clays and Clay Miner.* — 1990. — **38**. — P. 331–334.
50. Manceau A., Drits V.A. Local structure of ferrihydrite and feroxyhite by EXAFS spectroscopy // *Clay Miner.* — 1993. — **28**. — P. 165–184.
51. Manceau A., Gates W.P. Surface structural model for ferrihydrite // *Clays and Clay Miner.* — 1997. — **45**. — P. 448–460.
52. Marchand Ph., Rancourt D.G. General model for the aqueous precipitation of rough-surface nanocrystals and application to ferrihydrite genesis // *Amer. Miner.* — 2009. — **94**. — P. 1428–1439.
53. Matrajt G., Blanot D. Properties of synthetic ferrihydrite as an amino acid adsorbent and a promoter of peptide bond formation // *Amino Acids.* — 2004. — **26**. — P. 153–158.
54. Matrix assisted formation of ferrihydrite nanoparticles in a siloxane / poly(oxyethylene) nanohybrid / N.J.O. Silva, V.S. Amaral, V. de Zea Bermudez et al. // *J. Mater. Chem.* — 2005. — **15**. — P. 484–490.

55. *Nanocomposites* Materials Generated from a Spray / R.F.C. Marques, J.M.A. Caiut, C.O. Paiva-Santos et al. // *Braz. J. Phys.* — 2009. — **39**, No 1A. — P. 176—181.
56. *Ordered* ferrimagnetic form of ferrihydrite reveals links among structure, composition, and magnetism / F.M. Michel, V. Barro'nc, J. Torrent et al. // *Proc. of the NAS of the USA.* — 2010. — **107**. — P. 2787—2792.
57. *Pan Y., Brown A., Brydson R.* Electron Beam Damage Studies on 6-Line Ferrihydrite // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2006. — **26**. — P. 46—49.
58. *Pankhurst Q.A., Pollard R.J.* Structural and magnetic properties of ferrihydrite // *Clays and Clay Miner.* — 1992. — **40**, No 3. — P. 268—272.
59. *Pauling L.* The principles determining the structure of complex ionic crystals // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1929. — **51**. — P. 1010—1026.
60. *Rancourt D.G., Meunier J.-F.* Constraints on structural models of ferrihydrite as a nanocrystalline material // *Amer. Miner.* — 2008. — **93**. — P. 1412—1417.
61. *Riveros P.A., Dutrizac J.E., Spencer P.* Arsenic disposal practices in the metallurgical industry // *Can. Met. Quart.* — 2001. — **40**, No 4. — P. 395—420.
62. *Russell J.D.* Infrared spectroscopy of ferrihydrite : Evidence for the presence of structural hydroxyl groups // *Clay Miner.* — 1979. — **14**. — P. 109—114.
63. *Structural* and magnetic studies in ferrihydrite nanoparticles formed within organic-inorganic hybrid matrices / N.J.O. Silva, V.S. Amaral, L.D. Carlos et al. // *J. Appl. Phys.* — 2006. — **100**. — P. 054301—6.
64. *Structural* and morphological investigation of magnetic nanoparticles based on iron oxides for biomedical applications / P.S. Haddad, T.M. Martins, L. D'Souza-Li et al. // *Mater. Sci. and Eng.* — 2008. — **C28**. — P. 489—494.
65. *Structural* constraints of ferric (hydr)oxides on dissimilatory iron reduction and the fate of Fe(II) / C.M. Hansel, S.G. Benner, P. Nica, S. Fendorf // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2004. — **68**. — P. 3217—3229.
66. *Structural* model for ferrihydrite / V.A. Drits, B.A. Sakharov, A.L. Salyn, A. Manceau // *Clay Miner.* — 1993. — **28**. — P. 185—208.
67. *Structural* water in ferrihydrite and constraints this provides on possible structure models / W. Xu, D.B. Hausner, R. Harrington et al. // *Amer. Miner.* — 2011. — **96**. — P. 513—520.
68. *The influence* of crystallinity on magnetic ordering in natural ferrihydrites / E. Murad, L.H. Bowen, G.J. Long, T.G. Quin // *Clay Miner.* — 1988. — **23**. — P. 161—173.
69. *The rate* of ferrihydrite transformation to goethite via the Fe(II) pathway / N. Yee, S. Shaw, L.G. Benning, T.H. Nguyen // *Amer. Miner.* — 2006. — **91**. — P. 92—96.
70. *The Structure* of Ferrihydrite, a Nanocrystalline Material / F. Marc Michel, L. Ehm, S.M. Antao et al. // *Science.* — 2007. — **316**. — P. 1726—1729.
71. *The Structure* of Six-Line Ferrihydrite / E. Jansen, A. Kyek, W. Schafer, U. Schwertmann // *Appl. Phys. A.* — 2002. — **74** (Suppl.). — P. S1004—S1006.
72. *Towe K.M., Bradley W.F.* Mineralogical constitution of colloidal "drous ferric oxides" // *J. Colloid and Interface Sci.* — 1967. — **24**. — P. 384—392.
73. *Transformation* of 2-line ferrihydrite to 6-line ferrihydrite under oxic and anoxic conditions / R.K. Kukkadapu, J.M. Zachara, J.K. Fredrickson et al. // *Amer. Miner.* — 2003. — **88**. — P. 1903—1914.
74. *Transformation* of ferric hydroxide into spinel by Fe(II) adsorption / E. Tronc, P. Belleville, J.P. Jolivet, J. Livage // *Langmuir.* — 1992. — **8**. — P. 313—319.
75. *Trapping* of Cr by formation of ferrihydrite during the reduction of chromate ions by Fe(II)—Fe(III) hydroxysalt green rust / S. Loyaux-Lawniczak, Ph. Refait, J.-J. Ehrhardt et al. // *Environ. Sci. Technol.* — 2000. — **34**. — P. 438—443.

Надійшла 29.06.2011

Е.Н. Лавриненко

ФЕРРИГИДРИТ: ЛАБОРАТОРНИЙ СИНТЕЗ,
СТРУКТУРА І ФАЗОВІ ПЕРЕВРАЩЕННЯ

Ферригидрит належить до метастабільним залізо-кислородним фазам, розповсюдженим в природних системах. Він служить перспективним матеріалом для практичного застосування в техніці, біології і медицині. До нинішнього часу залишаються дискусійними питання про його загальну формулу, структуральну і поверхню моделювання, координації і валентності заліза, кількість існуючих модифікацій і др. В роботі здійснено спробу проаналізувати літературні джерела, присвячені дослідженню структури і фазових перетворень ферригидрита.

О.М. Лавруненко

FERRIHYDRITE: ITS SYNTHESIS IN
LABORATORY CONDITIONS, STRUCTURE
AND PHASE TRANSFORMATIONS

The search for new materials with nanosized particles leads to the interest in nature disperse minerals particularly iron oxides and hydroxides and their synthesized analogs. Nowadays such structures are widely used for technical and medico-biological applications. One of the iron-oxygen structures which has great prospects for practical aims is ferrihydrite. It was found by academic F.V. Chukrov and was recognized as a mineral by the International Mineralogical Association in 1975. But the information about ferrihydrite is too contradictory, because this mineral belongs to metastable phases and is a precursor for the formation of goethite and hematite. Now there is no common opinion about its general formula, structural model (mono or polyphase), iron coordination (octahedral or both octahedral and tetrahedral positions) in the lattice and in the presence of ferric or ferrous iron forms in lattice, number of modifications (only two- and six-lines or their intermediate forms), as well as properties and mechanisms of phase transformation. The purpose of the present work is the review of the literature sources devoted

to investigations of ferrihydrite. The synthesis of ferrihydrite in laboratory conditions has been carried out by different methods, i. e.: hydrolysis and precipitation of ferric salts, phase transformation Fe(II)—Fe(III) LDH, sol-gel synthesis, formation of the particles in organic-inorganic polymer matrixes, and pyrolysis of sprays. Depending on the way of synthesis the ferrihydrite particles have different size and crystallinity. In the first part of the review we showed the structural peculiarity of two- and six-line ferrihydrite. The development of the classical structural models by K.M. Towe and W.F. Bradley; J.D. Russell; R.A. Eggleton and R.W. Fitzpatrick; V.A. Drits et al. A. Manceau and modern positions about this question were monitored. For the structural studying of ferrihydrite X-ray diffraction, Mossbauer spectroscopy, IR-FT, EXAFS, XANS, XANES, NEXAFS, TEM and SEM are used as the main methods. Ferrihydrite can transform not only

into the phases of structural α -row but into iron oxides and hydroxides of other structural modifications. The chemical composition and pH values of dispersion medium, temperature of carrying out the process and red-ox condition belong to the most important parameters which influence the mechanisms of the phase transformation. The examples of the phase transformation of 2-line ferrihydrite to 6-line ferrihydrite, their transformation into goethite, hematite, lepidocrocite and magnetite are shown in numerous literature sources. This opens the way for direct synthesis of pure iron-oxygen nano- and micro-sized structures from ferrihydrite precursors. In the second part of the review the sorption and magnetic properties of ferrihydrite, its interaction with species of environment, the specific character of biogenic and corrosion ferrihydrite as well as usage of the ferrihydrite particles for medico-biological applications will be presented.