

PACS numbers: 64.70.Nd, 68.55.Nq, 75.50.Gg, 75.50.Tt, 81.07.-b, 81.16.Be, 82.70.Dd

**Колоїдно-хемічні механізми формування ультра-
та нанорозмірних ферумоксидних/гідроксидних
фаз, одержаних в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2$, та їхні
електрокінетичні властивості. І. Одержання та механізми
формування ультрадисперсних фаз $[\text{Fe}(\text{II})\text{--Fe}(\text{III})]\text{--ШПГ}$,
магнетиту, кобальтвмісної феришпінелі, лепідокрокіту та
гетиту в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2$**

В. А. Прокопенко, С. В. Нетреба, О. А. Циганович, А. В. Панько,
І. О. Агеєнко

*Інститут біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 42,
03142 Київ, Україна*

В наших попередніх роботах було проведено дослідження процесів одержання й ідентифікації дисперсних фаз у системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2$. Разом з тим, аналіза одержаного наукового матеріалу вказує на необхідність поглибленого вивчення цих процесів як з урахуванням аналітичних висновків, одержаних попередньо, так і нових даних, одержаних під час виконання цього дослідження. Одержаний матеріал узагальнено у трьох логічно зв'язаних статтях, першу з яких наведено нижче. Узагальнено кінетичні закономірності формування фаз ультрадисперсних ферум-оксигенвмісних сполук (УФОС) в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{--H}_2\text{O--O}_2$ залежно від фізико-хемічних умов проведення процесу та механізмів формування їх. Проаналізовано внесок елементу експериментального пристрою, що моделює процеси окиснення/відновлення заліза — крицевого диску (СтЗ), та електродних процесів на його поверхні, доступу кисню та вуглекислого газу повітря, нанохемічних трансформацій на поверхні крицевого диску (КД), складу експериментального розчину. Показано, що структурні елементи криці можуть вступати у нанохемічні трансформації та бути джерелом Карбон(IV)-оксиду та Ферум(II)-гідроксиду, що беруть участь в утворенні первинних УФОС на поверхні КД. В подальшому основними шляхами утворення кінцевих ультрадисперсних і нанорозмірних фаз магнетиту, кобальтвмісної феришпінелі, лепідокрокіту та гетиту є окиснення та трансформація шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ) Феруму ($[\text{Fe}(\text{II})\text{--Fe}(\text{III})]\text{--ШПГ}$) за контактнорекристалізаційним механізмом і механізмами розчинення-пересадження та топотактичної трансформації. Показано визначальну

роль електродних процесів у формуванні УФОС. Показано незначний вплив заряду доданих катіонів Феруму на кінцевий склад сполук, однак, водночас, істотний вплив на кількісне співвідношення їх. На основі проведеної аналізи обрано фізико-хімічні умови одержання ультрадисперсних і нанорозмірних частинок магнетиту, кобальтвмісної ферришпінелі та лепідокрокіту, досліджено колоїдно-хімічні властивості одержаних частинок. В роботі використано методи рентгенофазової аналізи (РФА), рентгенофазової аналізи *in situ* (РФА *in situ*), сканівної електронної мікроскопії (СЕМ), Мессбауєрової спектроскопії.

In our previous works, the investigation of processes of obtaining and identifying dispersed phases formed in the $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{-H}_2\text{O-O}_2$ system is carried out. At the same time, the analysis of the obtained scientific materials indicates the need for a more thorough study of these processes, taking into account both the analytical conclusions obtained previously and the new data collected during the implementation of this study. The results of this research are summarized in three logically connected articles. The first of them is presented here. This article summarizes the kinetic regularities of formation of the phases of ultradispersed iron-oxygen-containing compounds (UIOCs) in the $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{-H}_2\text{O-O}_2$ system, depending on the physicochemical conditions of the process, and the mechanisms of their formation. It analyses the contribution to the phase formation of various factors, including a steel (St3) disk as an element of an experimental device modelling iron oxidation/reduction processes, electrode processes on its surface, the access of oxygen and carbon dioxide of the air, nanochemical transformations on the surface of the steel disc (SD), and the cationic and anionic compositions of the experimental solution. The results show that the structural elements of steel can contribute to nanochemical transformations, and they can become a source of carbon dioxide and ferrous hydroxide, which participate in the formation of primary UIOCs on the SD surface. The oxidation and transformation of iron layered double hydroxides (LDHs) ($[\text{Fe}(\text{II})\text{-Fe}(\text{III})]$ LDHs) by the contact-recrystallization mechanism, and the dissolution-precipitation or topo-tactic transformation mechanisms are the main ways of formation of the final ultradispersed and nanoscale phases of magnetite, cobalt-ferrous ferrite, lepidocrocite, and goethite. The article highlights the role of anionic composition in the processes of formation of two $[\text{Fe}(\text{II})\text{-Fe}(\text{III})]$ LDHs' types: $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$ and $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$. The determining role of electrode processes in the formation of UIOCs is shown. Based on the analysis, the physicochemical conditions for obtaining ultradispersed and nanosize particles of magnetite, cobalt-ferrous ferrite, and lepidocrocite are determined, and the colloidal-chemical properties of the obtained particles are investigated. The methods of x-ray diffraction analysis (XRD), x-ray diffraction *in situ* (XRD *in situ*), scanning electron microscopy (SEM), and Mössbauer spectroscopy are used.

Ключові слова: ультрадисперсні ферум-оксигенвмісні сполуки (УФОС), Ферум(III)-гідроксид-оксиди, Карбон(IV)-оксид, шаруваті подвійні гідроксиди Феруму, $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$, $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$, магнетит, кобальтвмісна ферришпінель, лепідокрокіт, гетит.

Key words: ultradispersed iron–oxygen-containing compounds (UIOCs), iron(III)-hydroxide oxides, carbon dioxide, iron layered double hydroxides, GRI(CO₃²⁻), GRII(SO₄²⁻), magnetite, cobalt-ferrous ferrite, lepidocrocite, goethite.

(Отримано 6 квітня 2023 р.)

1. ВСТУП

Дослідження процесів формування ультрадисперсних ферумвмісних сполук і, в першу чергу, нанорозмірних та одержання нових функціональних матеріалів на піку актуальності у зв'язку зі стрімкими змінами у розвитку електроніки, біології, медицини, а з іншого боку, з новими рівнями знань стосовно дисперсного стану речовини та сучасними інструментальними можливостями дослідників [1–4]. Окремим напрямом цих досліджень виступають високодисперсні та/або нанорозмірні хемічно та біологічно активні оксиди-гідроксиди Феруму, зокрема магнетит, та системи на їх основі [2–7]. Нанорозмірні сполуки Феруму проявляють унікальні антибактеріальні, протигрибкові, протиракові властивості, використовуються у біоремедіації стічних вод, для виготовлення специфічних електрод тощо [8–10]. Перевагою в процесах одержання та дослідження їх є простота обладнання та можливостей регулювання параметрів системи.

Системою, яка уможливило експериментально реалізувати та дослідити процеси формування ультрадисперсних і нанорозмірних фаз ферум-оксигенвмісних сполук в атмосферних умовах без використання специфічного обладнання, регулюючи склад розчину, температуру перебігу процесів, доступ окисника до місця локалізації процесу, є система Fe⁰(СтЗ)–Н₂О–О₂ [11–13].

Нами було досліджено кінетичні закономірності утворення фаз ультрадисперсних ферум-оксигенвмісних сполук (УФОС) в системі Fe⁰(СтЗ)–Н₂О–О₂ (в умовах контакту заліза/криці З з водними розчинами) залежно від фізико-хімічних умов перебігу процесу: в діапазоні рН розчинів 1,5–11, температур — 10–70°C [13, 14], в присутності Fe²⁺, Fe³⁺ і Co²⁺-катионів [15, 16] та з використанням в якості елемента пристрою Fe⁵⁷ [17], і виділено основні вірогідні шляхи трансформацій сполук Феруму в ході їх формування [13–18]. Проте ряд особливостей процесів формування УФОС в системі Fe⁰(СтЗ)–Н₂О–О₂ заслуговують додаткової поглибленої аналізи; актуальним залишається дослідження їхніх колоїдно-хімічних властивостей.

Метою першої частини роботи є: провести поглиблену аналізу механізмів формування УФОС в системі Fe⁰(СтЗ)–Н₂О–О₂ залежно від фізико-хімічних умов перебігу процесу й обрати зразки

УФОС з максимальним вмістом нанорозмірних фаз для подальшого дослідження їхнього електрокінетичного потенціалу та седиментаційної стійкості.

2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для проведення експерименту використовували систему $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2$, яка реалізується у лабораторному пристрої та його модифікаціях, де крицевий (СтЗ) диск (КД) надягнуто на вісь, яка обертається двигуном з редуктором зі швидкістю у 2 оберти за хвилину, та занурено на $2/5$ у експериментальний водний розчин/дисперсійне середовище (ДС) у кюветі. Окремі сегменти КД безперервно-почергово контактують із розчином у кюветі та киснем повітря, а на поверхні КД і в ДС у кюветі відбувається утворення фаз УФОС [13].

Дослідження кінетичних закономірностей формування УФОС в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2$ проводили методом РФА *in situ* [14, 15] безперервно впродовж 3–5 діб до досягнення системою стаціонарного стану — динамічної рівноваги, в ході якої зберігаються сталими кількості утворених УФОС на поверхні КД, концентрації йонів електролітів в ДС і рН. Кількість УФОС виражали у відносних одиницях.

Вихідні значення рН розчинів $\text{pH}_{\text{вих}}$ і концентрацій $c_{\text{вих}}$ брали відповідно: $\text{pH}_{\text{вих}}$ — 1,5–11 (система $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2$), $c_{\text{вих}}(\text{Co}^{2+})$ — 100 мг/дм³ ($\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CoCl}_2$), $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{n+})$ — 10, 100, 1000 мг/дм³ ($\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-FeSO}_4$ і $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) [13–17].

В ході досліджень було використано методи РФА та РФА *in situ*, СЕМ, Мессбауерової спектроскопії, хемічні методи. Середній розмір кристалітів частинок УФОС розраховували за Шерреровою формулою [19].

Оскільки для УФОС, що утворюються в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2$, згідно з одержаними рентгенограмами, міжплощинні віддалі відповідають міжплощинним віддалям відповідних мінералів, а також в системі утворюються Ферум(III)-гідроксид-оксиди різних кристаллографічних модифікацій, для означення УФОС ми використовуємо назви відповідних мінералів.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Механізми формування УФОС. Диск із криці СтЗ було взято в якості елемента пристрою, оскільки СтЗпс є вуглецевою крицею звичайної якості із вмістом Fe^0 не менше 97,83% [20] та характеризується невисокою корозійною стійкістю. За електрохіміч-

ними процесами на поверхні КД відіграє роль електроди, де на анодних ділянках відбуваються процеси йонізації заліза, а на катодних — деполіаризації кисню [21].

Внаслідок цього відбувається накопичення та виникнення ґрадієнту концентрації кисню та первинних продуктів електродних процесів на межі поділу поверхні КД із ДС та повітрям і створення фізико-хімічних умов для подальшого формування проміжних і кінцевих УФОС.

За рахунок наявності фазових складових і різниці потенціалів між ними [20] в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2$ забезпечується значне пришвидшення процесів формування УФОС. Утворення максимальної кількості УФОС завершується протягом двох–трьох діб.

Роль кисню та вуглекислого газу повітря у процесах формування УФОС на поверхні КД. Під час обертання, на частині КД, що контактує з повітрям, постійно знаходиться плівка ДС разом із сполуками, що формуються в її межах (рис. 1). За рахунок електродних процесів і мікроциркуляції речовини між катодними й анодними ділянками КД біля його поверхні створюється зона реакції (ЗР) $\cong 400$ мкм [22], в межах якої накопичуються продукти електродних процесів і можлива взаємодія їх між собою та з компонентами ДС з подальшим утворенням УФОС. По ширині ЗР створюються умови різної концентрації компонентів, що реагують. Це визначає механізми формування, склад і фізико-хімічні властивості кінцевих продуктів. Компоненти, що не прореагували в ЗР, можуть вступати в процеси формування сполук Феруму у ДС.

Товщина шару ДС на поверхні, згідно з розрахунками в [22], складає 35–70 мкм і є ефективним середовищем для транспортування кисню до поверхні заліза.

Як було нами показано, іншою складовою повітря, яка відіграє

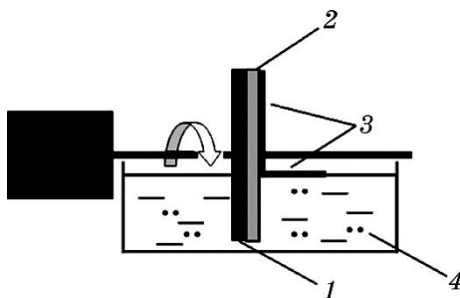


Рис. 1. Схема розподілу УФОС в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2$ в ході експерименту, де: 1 — КД; 2 — сполуки ППШ; 3 — плівка сполук ППШ; 4 — сполуки, що формуються в ДС.¹

ключову роль у системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2$ є вуглекислий газ, який також дифундує в ЗР і бере участь в утворенні гідроксикарбонатного шаруватого подвійного гідроксиду Феруму I типу ($\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$) [13, 14]. Методом РФА *in situ* нами зареєстровано, що шаруваті подвійні гідроксиди Феруму ($[\text{Fe}(\text{II})\text{-Fe}(\text{III})]\text{-ШПГ}$) є сполуками, що першими реєструються на поверхні КД (у поверхневому шарі (ПШ)) та беруть участь у формуванні кінцевих продуктів [14, 15].

В системах $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-FeSO}_4$ і $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ реєстрували утворення на поверхні КД гідроксисульфатного $[\text{Fe}(\text{II})\text{-Fe}(\text{III})]\text{-ШПГ}$ ($\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$) [15].

Згідно з розрахунками [22], період, за який кисень дифундує крізь вже утворені на поверхні диску сполуки Феруму, складає до $\cong 2$ хвилин. За час його контакту з повітрям змінюється концентрація окисника, що впливає на локалізацію процесів. Формування УФОС відбувається на поверхні КД (ПШ) в його приповерхневому шарі (ППШ) та у ДС. Плівка ППШ у контакті з повітрям знаходиться на поверхні КД, а за занурення КД у ДС розподіляється на поверхні ДС (рис. 1).

Методом РФА *in situ* нами було зафіксовано (рис. 2) в ПШ КД формування сполук Феруму(II)/(III), а саме, $[\text{Fe}(\text{II})\text{-Fe}(\text{III})]\text{-ШПГ}$ та магнетиту Fe_3O_4 чи феритів $M\text{Fe}_2\text{O}_4$. В ППШ утворюються сполуки Феруму(III) — Ферум(III)-гідроксид-оксиди: лепідокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$ і гетит $\alpha\text{-FeOOH}$.

На рентгенограмі рис. 2, а наявні характеристичні піки, що відповідають міжплощинним віддалям $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ і гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$, а на рис. 2, б — лише $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$. Це свідчить про фор-

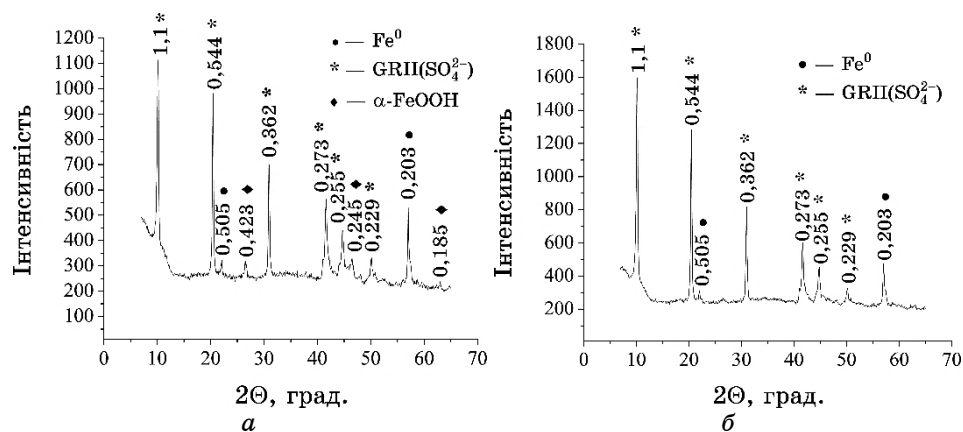


Рис. 2. Криві РФА *in situ* УФОС, утворених сумарно в ПШ і ППШ КД (а), та сполук, сформованих в ПШ КД (б), через 24 години в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-FeSO}_4$ із $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{2+}) = 1000 \text{ мг/дм}^3$.

мування $\text{GRI}(\text{SO}_4^{2-})$ в ПШ, а гетиту — в ППШ КД. Аналогічні закономірності одержано і за ряду інших досліджуваних умов.

Такий розподіл УФОС узгоджується із обмеженням доступу кисню повітря в напрямку поверхні КД. Дифузія кисню через шари УФОС до поверхні КД за розрахунками [22] займає до 2 хв.; в той же час контакт КД з повітрям за один оберт займає $\cong 15$ с. Це пояснює розділення утворених сполук на сполуки ППШ та ПШ.

За допомогою кислотно-основних індикаторів нами було орієнтовно встановлено значення водневого показника біля поверхні КД $\cong 7,0-9,0$ у діапазоні $\text{pH}_{\text{вих}} \text{ ДС } 1,5-11,0$, що пояснює формування на поверхні КД ряду УФОС, умовами утворення яких в розчинах є близькі до нейтральних значення pH [23, 24].

Колоїдно-хімічні механізми формування УФОС. Для демонстрації закономірностей формування УФОС в досліджуваних системах на рис. 3 представлено кінетичні залежності, одержані для системи з CoCl_2 .

Першою сполукою, що фіксується методом РФА *in situ* в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{CoCl}_2$ та накопичується певний час, є $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$. Через кілька годин фіксується поява та накопичення інших фаз — кобальтвмісної феришпінелі $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в ПШ і лепідокрокіту в ППШ КД, що супроводжується зменшенням швидкості накопичення $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$. Наступне різке збільшення кількості кобальтвмісної феришпінелі спостерігається паралельно з різким зменшенням максимальної кількості $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$.

Аналогічні кінетичні закономірності одержано нами для систем $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ та $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{FeSO}_4$ і $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-$

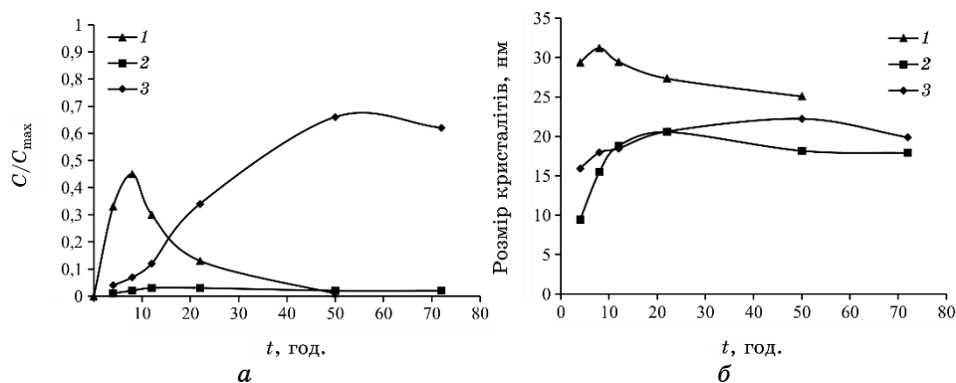


Рис. 3. Кінетика формування УФОС в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{CoCl}_2$ (а) та зміни розмірів кристалітів їхніх частинок (б) з $c_{\text{вих}}(\text{Co}^{2+}) = 100$ мг/дм³, $\text{pH}_{\text{вих}} = 5,5$ для 25°C , де: 1 — $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$, 2 — $\gamma\text{-FeOOH}$, 3 — кобальтвмісна феришпінель.³

$O_2-Fe_2(SO_4)_3$ [13, 25]. Для системи $Fe^0(СтЗ)-H_2O-O_2$ злам кривої $GRI(CO_3^{2-})$ збігається із початком накопичення фази лепідокрокіту, наступний злам і різке зменшення кількості $GRI(CO_3^{2-})$ — з накопиченням фази магнетиту.

В момент різкого зменшення кількості $GRI(CO_3^{2-})$ спостерігається злам на кривій розмірів кристалітів $GRI(CO_3^{2-})$ (рис. 3, а, б). Це збігається із істотним збільшенням кількості кобальтвмісної феришпінелі, а також лепідокрокіту, що свідчить, зокрема, на користь формування УФОС в досліджуваній системі шляхом трансформації $GRI(CO_3^{2-})$.

На рисунку 4 зафіксовано формування частинок магнетиту на поверхні $GRI(CO_3^{2-})$; вірогідним механізмом є контактно-рекристалізаційний [26].

Невелике зменшення кількості фази лепідокрокіту від 24 до 50 год. експерименту може пояснюватися перебігом процесу відновлення $\gamma-FeOOH$ в присутності Феруму(II), який, як відомо [27–30], може пришвидшувати цей процес.

Не виключене паралельне утворення УФОС в досліджуваних системах шляхом формування інших проміжних фаз. В якості можливих варіантів [22] розглянуто вірогідне утворення їх через первинні та проміжні сполуки: $Fe(OH)_2$ чи $[Fe(II)-Fe(III)]$ -ШПГ за контактно-рекристалізаційним механізмом, утворення частинок Ферум(III)-гідроксид-оксидів за рахунок аквагідроксоформ Феруму(II) та (III), трансформацій феригідриту чи $[Fe(II)-Fe(III)]$ -ШПГ за механізмом розчинення–переосадження або реконструктивного перетворення.

Згідно з [23], з утворенням товстої плівки гелю $Fe(OH)_2$ й обмеженням доступу кисню є можливим формування фази магнетиту безпосередньо за рахунок окиснення Ферум(II)-гідроксиду.

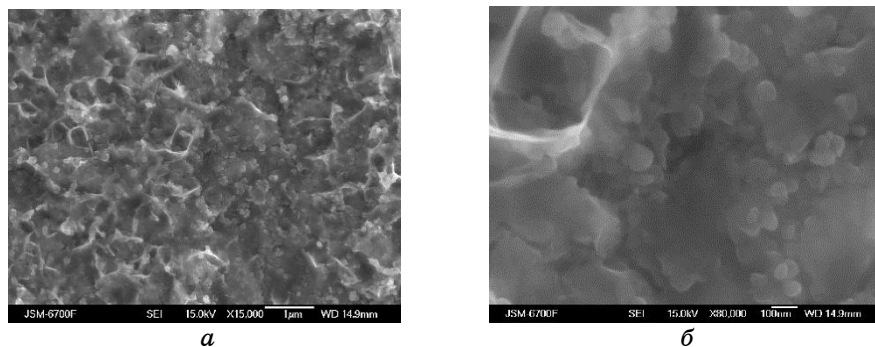


Рис. 4. Електронні фотографії зародкових частинок магнетиту на поверхні $GRI(CO_3^{2-})$ у системі $Fe^0(СтЗ)-H_2O-O_2$ для $pH_{вих} = 4$ і температури у $25^\circ C$.⁴

На початку експерименту в системі це є практично не можливим, а $\text{Fe}(\text{OH})_2$, як і магнетит, методом РФА *in situ* не реєструвався. Тому одержані дані свідчать, що основним шляхом формування УФОС в системах $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ та $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{CoCl}_2$ є процес накопичення та трансформації $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$.

$\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$ було зареєстровано також за високих температур ($50-70^\circ\text{C}$) попри низьку розчинність CO_2 [31].

В системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{CoCl}_2$, попри присутність Кобальт(II)-хлориду, було зареєстровано утворення лише $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$. З літератури відомо, що в ході формування $[\text{Fe}(\text{II})-\text{Fe}(\text{III})]$ -ШПГ перевага надається двовалентним аніонам перед одновалентними та карбонат-аніонам перед сульфат-аніонами. Так, у морській воді за співвідношення $[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}] = 19$ було зафіксовано утворення лише $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ [32]. В системі ж $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{CoCl}_2$ нами одержано $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$.

В системах $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{FeSO}_4$ і $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

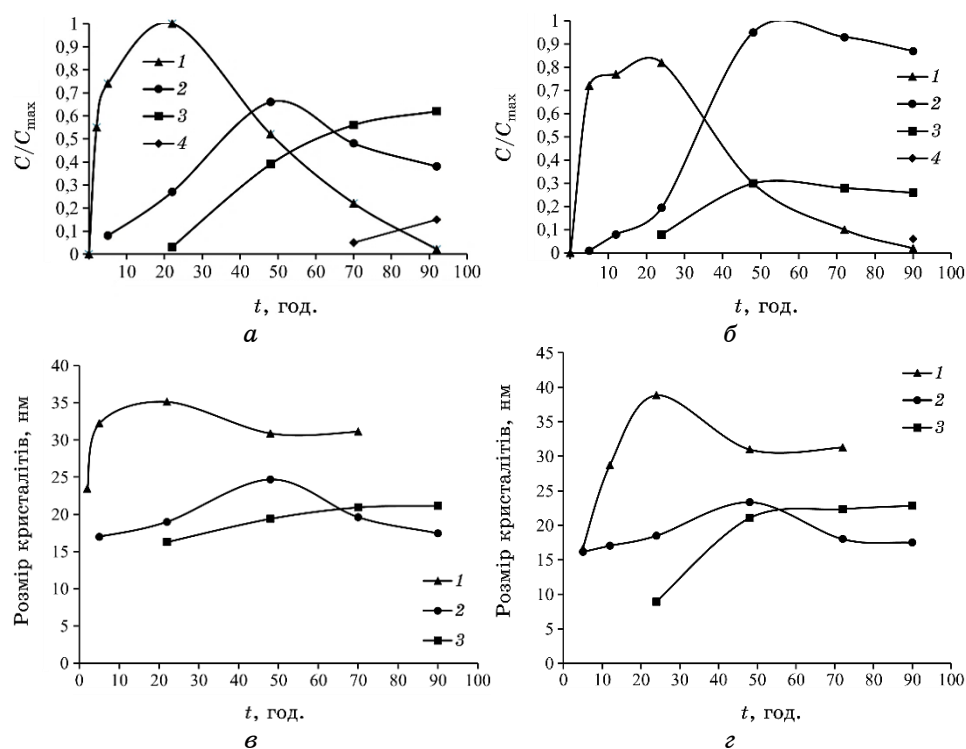


Рис. 5. Кінетичні залежності формування УФОС в системах $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{FeSO}_4$ (а, в) та $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (б, г) з $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{m+}) = 1000$ мг/дм³ для 25°C : 1 — $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$, 2 — $\alpha\text{-FeOOH}$, 3 — $\gamma\text{-FeOOH}$, 4 — Fe_3O_4 (в, г — кінетичні криві зміни розмірів кристалітів фаз).⁵

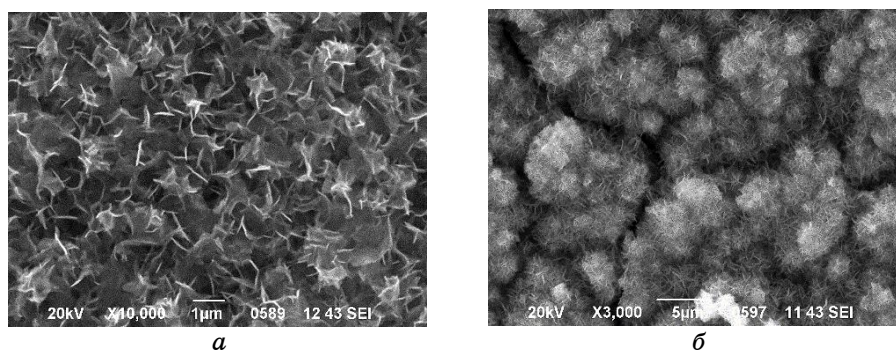


Рис. 6. Електронні фотографії $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$, утвореного в системах $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-FeSO}_4$ (а) чи то $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (б) для $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{n+}) = 1000 \text{ мг/дм}^3$ за 25°C через 2 години проведення експерименту.⁶

кінетичні закономірності формування УФОС детально описано нами у [15, 25, 33] (рис. 5).

Як видно з рис. 5, від початку експерименту упродовж 24 годин в обох системах відбувається утворення та накопичення $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ (рис. 6). Через 3 години після реєстрації $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ спостерігається поява та накопичення фази гетиту, що супроводжується надломом на кривій $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$. Помітне збільшення кількості гетиту реєструється після досягнення піку кривою $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ на фоні подальшого різкого зменшення кількості $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$. В цей же час фіксується утворення нової фази лепідокрокіту. Варто відмітити, що за більших концентрацій Феруму ($c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{n+}) = 1000 \text{ мг/дм}^3$) основними кінцевими УФОС є лепідокрокіт у ПШ і гетит у ППШ КД. Зі зменшенням $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{n+})$ до 10 мг/дм^3 склад змінюється у бік збільшення кількості магнетиту та зникнення гетиту.

$\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ являє собою гексагональні пластини розмірами у $\cong 1 \text{ мкм}$ в діаметрі та товщиною у кілька десятків нанометрів, хаотично розміщені на поверхні КД.

На рисунку 7 зафіксовано формування частинок УФОС в ході трансформації $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$.

Методом Мессбауерої спектроскопії нами було досліджено зразок $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$, одержаний в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-FeSO}_4$ для $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{2+}) = 1000 \text{ мг/дм}^3$ на поверхні КД. Додатково ідентифіковано фази лепідокрокіту та вюстити, які, вірогідно, є результатом окиснення $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ (лепідокрокіт) та наявності в структурі криці (вюстит).

Кінетичні залежності формування $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ представлено на рис. 8. З даних рисунку 8, а впливає важливий висновок: в

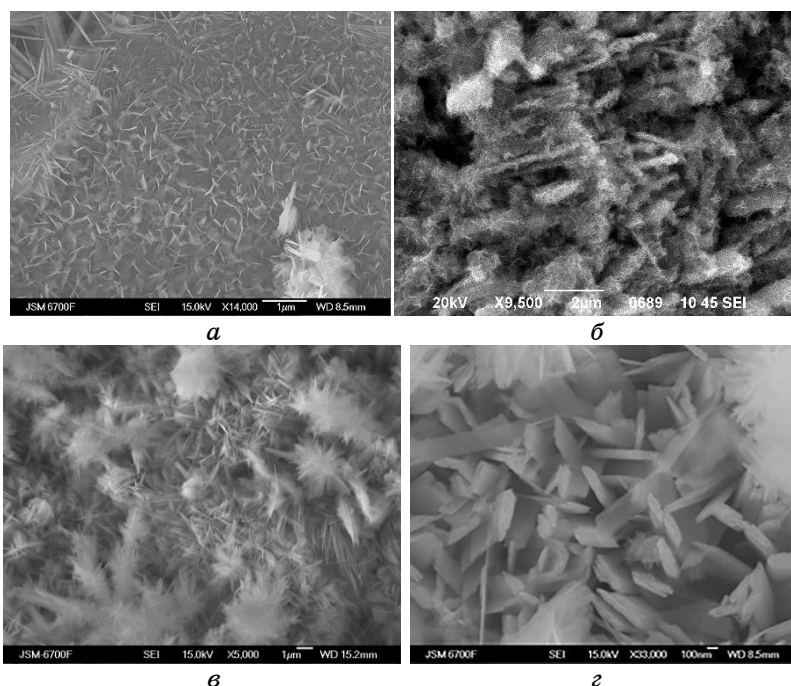


Рис. 7. Електронні фотографії частинок лепідокрокіту (*а, в*) та гетиту (*б, г*) в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-FeSO}_4$ для $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{2+}) = 1000 \text{ мг/дм}^3$, сформованих шляхом трансформації $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$: *а, б* — на початку процесу, *в* і *г* — наприкінці.⁷

утворенні УФОС визначальну роль відіграють електродні процеси — за доданого Ферум(II)-сульфату з $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{2+}) = 10, 100$ та 1000 мг/дм^3 відносна кількість утвореного $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ практично однакова, хоча у випадку доданого Ферум(III)-сульфату кількості $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ відрізняються. Зіставляючи цей факт з ходом кривих накопичення $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ і гетиту (рис. 5, *б*), можна розглядати, що відбувається паралельне витрачання $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ на формування гетиту. Зрозуміло, що збільшення $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{n+})$ істотно пришвидшує їхнє окиснення [34] та приводить до утворення фаз Ферум(III)-гідроксид-оксидів як основних. В системі з Ферумом(III) можна припустити як загалом меншу кількість утвореного $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ і формування УФОС за іншими механізмами, так і паралельно витрату $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ на формування УФОС, за участю аквагідроксокомплексів іншого складу.

Збільшення концентрації доданих сульфатів Феруму(II)/(III) в ДС приводить до зростання часу накопичення однієї й тієї ж кількості $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ до моменту його різкої трансформації.

Згідно з [34–37], формування лепідокрокіту шляхом трансфо-

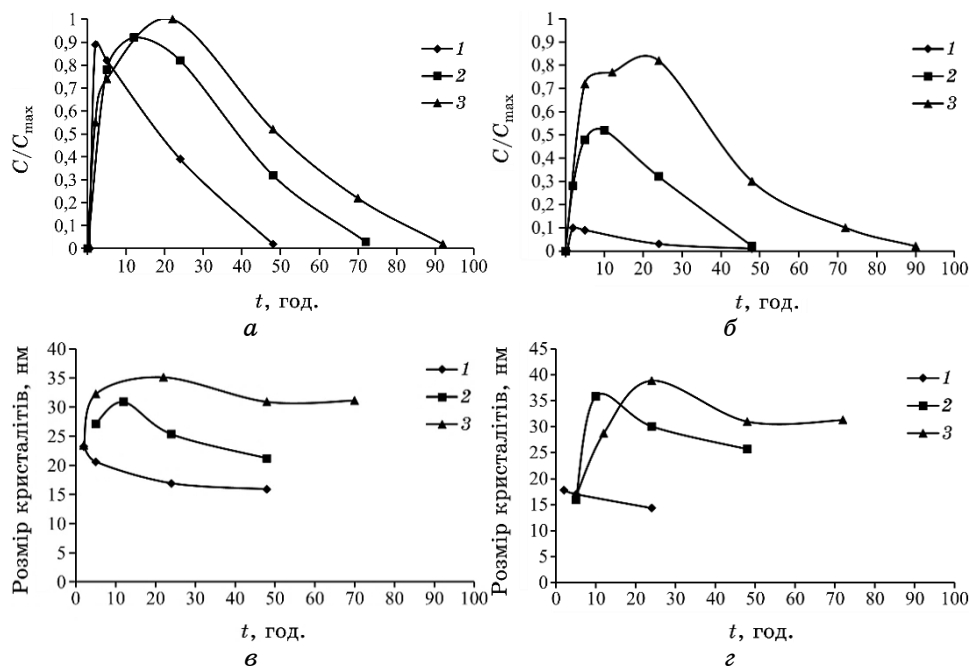


Рис. 8. Кінетичні залежності процесів формування фази $\text{GR}_{\text{II}}(\text{SO}_4^{2-})$ в системах $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{FeSO}_4$ (а, в) та $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (б, г) для 25°C : в, г — кінетичні криві зміни розмірів кристалітів фаз; криві 1, 2, 3 відповідають $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{n+}) = 10, 100$ та 1000 мг/дм³.

рмації $[\text{Fe}(\text{II})-\text{Fe}(\text{III})]$ -ШПГ може відбуватися топотактично або ж за механізмом розчинення–переосадження. Утворення гетиту можливе лише за другим механізмом. Як видно з рис. 5, б, утворення максимальної кількості гетиту корелює із меншою кількістю накопиченого $\text{GR}_{\text{II}}(\text{SO}_4^{2-})$. В системі з Ферумом(II) (рис. 5, а), де зафіксовано вдвічі більшу кількість фази лепідокрокіту, зафіксовано й відносну одиницю $\text{GR}_{\text{II}}(\text{SO}_4^{2-})$. В той же час, в обох системах ми спостерігаємо зменшення середнього розміру кристалітів $\text{GR}_{\text{II}}(\text{SO}_4^{2-})$, але не до нуля, що може бути свідченням перебігу твердофазної топотактичної трансформації $\text{GR}_{\text{II}}(\text{SO}_4^{2-})$ до лепідокрокіту. Також на фото (рис. 7, в) хаотичне розміщення частинок лепідокрокіту нагадує розміщення пластин $\text{GR}_{\text{II}}(\text{SO}_4^{2-})$.

Згідно з [34, 38], процес формування УФОС за механізмом розчинення–переосадження має бути дуже чутливим до швидкості розчинення $[\text{Fe}(\text{II})-\text{Fe}(\text{III})]$ -ШПГ, оскільки зі збільшенням концентрації Ферум(II)-катионів збільшується швидкість їхнього окиснення. Для $\text{pH} = 8$ вона визначається дифузією кисню.

Утворення фази магнетиту є характерним процесом для обох

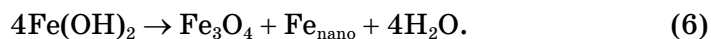
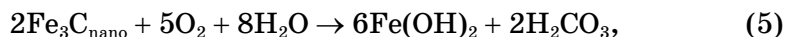
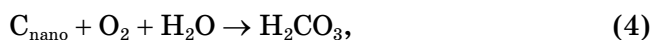
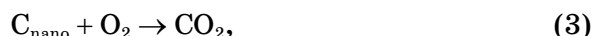
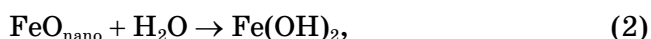
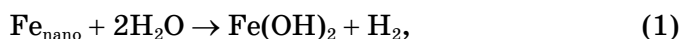
систем $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-FeSO}_4$ і $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ із $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{n+}) = 10$ та 100 мг/дм³.

Таким чином, аналіза кінетичних закономірностей утворення УФОС в досліджуваних системах (рис. 5, 8) уможливило зробити ряд додаткових висновків про перебіг процесів утворення УФОС та оптимальні фізико-хімічні умови одержання їх.

В літературі розглядають два механізми формування $[\text{Fe}(\text{II})\text{-Fe}(\text{III})]\text{-ШПГ}$ в розчинах: шляхом співосадження лугом суміші катіонів Феруму(II) та (III) у необхідних пропорціях чи окисненням суспензії Ферум(II)-гідроксиду [39, 40].

Методом РФА *in situ* нам не вдалося зафіксувати формування $\text{Fe}(\text{OH})_2$. А авторами [41] для одержання та фіксації $\text{Fe}(\text{OH})_2$ було застосовано специфічні умови.

З іншого боку, на поверхні КД можуть мати місце нанохімічні трансформації. Оскільки в структурі криці присутні нанорозмірні частинки Ферум(II)-оксиду (вюстити), що продемонстровано методом Мессбауерої спектроскопії, нанорозмірні частинки вуглецю та карбиду Феруму (цементиту), які, незважаючи на малий вміст у зразках криці, за рахунок своїх розмірів мають специфічні властивості та в присутності води та кисню можуть вступати у ряд процесів, що описуються наступними рівняннями реакцій [42–44]:



Як видно, можливі додаткові шляхи утворення на поверхні КД $\text{Fe}(\text{OH})_2$ та CO_2 .

Відомо, що $\text{GR}(\text{II})(\text{SO}_4^{2-})$ характеризується постійним складом $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [45]; для нього не характерні проміжні сполуки іншого складу навіть в ході окиснення.

В свою чергу, автори [32] стверджують про визначену ними лабораторно можливість формування $\text{GR}(\text{II})(\text{SO}_4^{2-})$ на поверхні криці в морській воді без утворення $\text{Fe}(\text{OH})_2$ як прекурсору, однак на основі його моношарів. Акумулявання Fe^{2+} - та OH^- -йонів, генерованих внаслідок проходження катодної й анодної реакцій, на поверхні криця/морська вода різко приводить до осаження шару $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Такі моношари в подальшому мають об'єднуватися з утворенням фази $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Однак в присутності розчиненого O_2 Fe^{2+} -катиони моношарів $Fe(OH)_2$ окиснюються до Fe^{3+} -катионів, що веде до утворення позитивно заряджених гідроксидних моношарів складу $[Fe^{II}_{1-x}Fe^{III}_x(OH)_2]^{x+}$. Водночас, на гідроксидних моношарах далі будуть формуватися негативно заряджені проміжні шари, створені із сульфат-аніонів і молекул води. I $GR_{II}(SO_4^{2-})$ може бути одержаний безпосередньо, без утворення фази $Fe(OH)_2$.

Отже, одержані для досліджуваних систем кінетичні залежності демонструють процес формування $[Fe(II)-Fe(III)]$ -ШПГ на початкових етапах експерименту та фіксацію інших УФОС через певний час після початку експерименту. Останнє відбувається на фоні різкого зменшення кількісних характеристик $[Fe(II)-Fe(III)]$ -ШПГ або ж паралельно зі сповільненням його накопичення, що свідчить на користь формування кінцевих УФОС за рахунок перетворення $[Fe(II)-Fe(III)]$ -ШПГ.

1. Виходячи з утворення практично однакової кількості $GR_{II}(SO_4^{2-})$ за всіх трьох концентрацій $c_{вих}(Fe^{2+})$, можна зробити висновок, що визначальну роль у кількості $GR_{II}(SO_4^{2-})$ відіграють електродні процеси. Однак певна невелика кількість доданих катионів Феруму та сульфат-аніонів бере участь в утворенні $GR_{II}(SO_4^{2-})$, оскільки в присутності сульфатів Феруму(II) та (III) утворюється більша кількість $[Fe(II)-Fe(III)]$ -ШПГ, аніж в системі $Fe^0(СтЗ)-H_2O-O_2$, за їхньої відсутності. Збільшення кількості доданого Ферум(II)-сульфату понад $c_{вих}(Fe^{2+}) = 10$ мг/дм³ практично не впливає на кількість утвореного $GR_{II}(SO_4^{2-})$.

2. Введення катионів Феруму в систему $Fe^0(СтЗ)-H_2O-O_2$ приводить до сповільнення електродних процесів і збільшення часу накопичення критичної кількості фази $GR_{II}(SO_4^{2-})$, після досягнення якої починається процес трансформації її основної кількості. Це сприяє формуванню Ферум(III)-гідроксид-оксидів. Зі збільшенням $c_{вих}(Fe^{n+})$ в ряду 10, 100, 1000 мг/дм³ час накопичення однакової кількості $GR_{II}(SO_4^{2-})$ до початку трансформації зростає від кількох годин до доби.

3. Концентрації доданих катионів Феруму впливають на склад кінцевих УФОС та на процеси трансформації $GR_{II}(SO_4^{2-})$. Заряд доданого катіону Феруму не впливає принципово на кінцевий склад УФОС за однакової $c_{вих}(Fe^{n+})$, однак варіює їхнє співвідношення. За більших $c_{вих}(Fe^{n+})$ процеси зсуваються в бік утворення Ферум(III)-гідроксид-оксидів.

4. З великою вірогідністю кількість кінцевих УФОС корелює з кількістю утвореного $GR_{II}(SO_4^{2-})$.

На основі одержаних даних і проведеної аналізи, в тому числі в наших попередніх публікаціях [13–16, 25, 33], для подальшого дослідження колоїдно-хемічних властивостей обрано ультрадисперсні та нанорозмірні частинки магнетиту, кобальтвмісної фе-

ришпінелі та лепідокрокіту, одержані за умов накопичення їх у максимальній кількості, зокрема умовної одиниці, а також за мінімального впливу фізико-хімічних умов на систему, що буде розкрито в наступних публікаціях.

4. ВИСНОВКИ

Основними шляхами утворення УФОС в системі $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2$ є формування та накопичення шаруватих подвійних гідроксидів Феруму I та II типу з наступними їх окисненням і трансформацією до кінцевих ультрадисперсних і нанорозмірних частинок магнетиту, кобальтвмісної феришпінелі, лепідокрокіту та гетиту.

Вирішальну роль у механізмах формування УФОС відіграють електродні процеси на поверхні КД, доступ кисню та вуглекислого газу повітря, склад ДС, температура та нанохімічні трансформації на поверхні КД.

Накопичення гелю $\text{Fe}(\text{OH})_2$ є практично неможливим в умовах досліджуваної системи $\text{Fe}^0(\text{СтЗ})\text{-H}_2\text{O-O}_2$, однак не виключеним є формування $[\text{Fe}(\text{II})\text{-Fe}(\text{III})]\text{-ШПГ}$ на основі його моношарів в ході окиснення їх за участю відповідних аніонів.

Електродні процеси на поверхні КД є визначальними для кількості проміжних і кінцевих УФОС.

Зростання вихідних концентрацій $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{n+}) = 10, 100, 1000 \text{ мг/дм}^3$ приводить до зсуву співвідношення фаз у бік накопичення більшої кількості Ферум(III)-гідроксид-оксидів. Заряд доданого катіону Феруму принциповим чином не впливає на кінцевий склад УФОС за однакових $c_{\text{вих}}(\text{Fe}^{n+})$, однак впливає на співвідношення фаз. Формування Ферум(III)-гідроксид-оксидів шляхом трансформації $[\text{Fe}(\text{II})\text{-Fe}(\text{III})]\text{-ШПГ}$ перебігає як за механізмом розчинення-переосадження, так і топотактичної трансформації.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. *Kolloidno-Khimicheskie Osnovy Nanonauki* [Colloidal-Chemical Foundations of Nanoscience] (Eds. A. P. Shpak and Z. R. Ul'berg) (Kiev: Akadempriodika: 2005) (in Russian).
2. M. D. Glinchuk and A. V. Ragulya, *Nanoferroiki* [Nanoferroics] (Kiev: Naukova Dumka: 2010) (in Russian).
3. U. Schwertmann and R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization* (Weinheim: WILEY-VCH Verlag: 2000); <https://doi.org/10.1002/9783527613229>
4. I. S. Chekman, *Visn. NAN Ukrayiny*, No. 7: 21 (2012) (in Ukrainian).
5. P. P. Gorbyk, *Poverkhnost'*, 7, No. 22: 297 (2015) (in Russian).
6. R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses* (Weinheim: Wiley-VCH: 2003).

7. P. S. Haddad, T. M. Martins, L. D'Souza-Li, Li M. Li, K. Metze, R. L. Adam, M. Knobel, and D. Zanchet, *Mat. Sci. Eng. C*, **28**: 489 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.msec.2007.04.014>
8. A. T. Khalil, M. Ovais, I. Ullah, M. Ali, Z. K. Shinwari, and M. Maaza, *Green. Chem. Lett. Rev.*, **10**, No. 4: 186 (2017); <https://doi.org/10.1080/17518253.2017.1339831>
9. S. Vasantharaj, S. Sathiyavimal, P. Senthilkumar, F. Lewis Oscar, and A. Pugazhendhi, *J. Photochem. Photobiol. B*, **192**: 74 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.12.025>
10. S. Pakapongpan, Y. Poo-arporn, A. Tuantranont, and R. P. Poo-arporn, *Talanta*, **241**: 123184 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.123184>
11. V. A. Prokopenko, *Obrabotka Dispersnykh Materialov i Sred: Sbornik Nauchnykh Rabot* [Processing of Dispersed Materials and Media: Coll. of Sci. Papers] (Odessa: RPA Votum: 1999), Iss. 9, p. 170 (in Russian).
12. V. A. Prokopenko, *Proc. of '4th International Conference on Carpathian Euroregion Ecology CERECO'2003' (Apr. 28–30, 2003, Misholc-Tapolca)*, p. 191.
13. O. M. Lavrynenko, V. Yu. Starchenko, S. V. Netreba, and V. A. Prokopenko, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, **2**, No. 4: 393 (2011).
14. O. M. Lavrynenko, S. V. Netreba, V. A. Prokopenko, and Ya. D. Korol, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, **2**, No. 1: 93 (2011).
15. O. M. Lavrynenko, Ya. D. Korol, S. V. Netreba, and V. A. Prokopenko, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, **1**, No. 3: 338 (2010).
16. E. N. Lavrynenko and S. V. Netreba, *Tr. Odess. Politekh. Univ.*, **2**, No. 30: 250 (2008) (in Russian).
17. O. N. Razumov, V. A. Prokopenko, E. N. Lavrynenko, S. V. Mamunya, and A. P. Skoblik, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **5**, No. 1: 217 (2007) (in Russian).
18. O. M. Lavrynenko, V. I. Kovalchuk, S. V. Netreba, and Z. R. Ulberg, *Nano Studies*, Iss. 7: 295 (2013).
19. G. A. Dorofeev, A. N. Streletskii, I. V. Povstugar, A. V. Protasov, and E. P. Elsukov, *Colloid J.*, **74**, No. 6: 675 (2012) (in Russian).
20. N. P. Zhuk, *Kurs Korrozii i Zashchity Metallov* [Corrosion and Metal Protection Course] (Moskva: Metallurgiya: 1968) (in Russian).
21. V. V. Zozulya, E. N. Lavrynenko, V. A. Prokopenko, and N. V. Pertsev, *Ukrainskiy Khimicheskii Zhurnal*, **66**, No. 7: 48 (2000) (in Russian).
22. O. M. Lavrynenko, *Oderzhannya Kompozytsiynykh Strukturovanykh System na Osnovi Ferum Oksygenvmisnykh Mineraliv, Yikh Struktura ta Vlastyvosti* [Preparation of Composite Structured Systems Based on Ferrum Oxygen-Containing Minerals, Their Structure and Properties] (Thesis of Diss. for Dr. Chem. Sci.) (Kyiv: F. D. Ovcharenko Institute of Biocolloid Chemistry, N.A.S.U.: 2013) (in Ukrainian).
23. H. Tamura, *Corros. Sci.*, **50**, No. 7: 1872 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.03.008>
24. V. A. Prokopenko, E. N. Lavrynenko, S. V. Mamunya, and S. N. Budankova, *Nanostrukturne Materialoznavstvo*, No. 1: 59 (2008) (in Russian).
25. V. A. Prokopenko and S. V. Netreba, *Proc. of 5th Intern. Conf. of Assoc. 'Carpathian Euroregion' (CERECO—2014) (March 26–28, 2014)* (Uzhorod: Lira: 2014), p. 170 (in Russian).
26. T. Sugimoto and E. Matijevic, *J. Coll. Interf. Sci.*, **74**, No. 1: 227 (1980).

- [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(80\)90187-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(80)90187-3)
27. S. A. Kahani and M. Jafari, *J. Magn. Magn. Mater.*, **321**, No. 13: 1951 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.12.026>
 28. Y. Zhang, L. Charlet, and P. W. Schindler, *Colloids and Surfaces*, **63**, Nos. 3–4: 259 (1992); [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(92\)80247-Y](https://doi.org/10.1016/0166-6622(92)80247-Y)
 29. J.-H. Jang, R. Mathur, L. J. Liermann, S. Ruebush, and S. L. Brantley, *Chem. Geol.*, **250**, Nos. 1–4: 40 (2008).
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.02.002>
 30. L. I. Antropov, *Teoretychna Ehlektrokhimiya* [Theoretical Electrochemistry] (Kyiv: Lybid': 1993) (Ukrainian translation).
 31. Yu. Yu. Lur'ye, *Spravochnik po Analiticheskoy Khimii* [Handbook of Analytical Chemistry] (Moskva: Khimiya: 1979) (in Russian).
 32. S. Pineau, R. Sabot, L. Quillet, M. Jeannin, Ch. Caplat, I. Dupont-Morrall, and Ph. Refait, *Corros. Sci.*, **50**, No. 4: 1099 (2008).
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.11.029>
 33. O. M. Lavrynenko, S. V. Ntreba, and P. O. Kosorukov, *Nano Studies*, Iss. 6: 93 (2012).
 34. *Gipergennyye Okisly Zheleza v Geologicheskikh Protsessakh* [Hypergene Iron Oxides in Geological Processes] (Eds. N. V. Petrovskaya) (Kiev: Naukova Dumka: 1975) (in Russian).
 35. S. Suzuki, K. Shinoda, M. Sato, S. Fujimoto, M. Yamashita, H. Konishi, T. Doi, T. Kamimura, K. Inoue, and Y. Waseda, *Corros. Sci.*, **50**, No. 6: 1761 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.02.022>
 36. S. H. Drissi, Ph. Refait, M. Abdelmoula, and J. M. R. Génin, *Corros. Sci.*, **37**, No. 12: 2025 (1995); [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(95\)00096-3](https://doi.org/10.1016/0010-938X(95)00096-3)
 37. A. A. Olowe and J. M. R. Génin, *Corros. Sci.*, **32**, No. 9: 965 (1991);
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(91\)90016-I](https://doi.org/10.1016/0010-938X(91)90016-I)
 38. A. N. Astanina and A. P. Rudenko, *Zhurn. Fiz. Khimii*, **45**, No. 2: 345 (1971) (in Russian).
 39. U. Schwertmann and H. Fechter, *Clay Miner.*, **29**, No. 1: 87 (1994);
<https://doi.org/10.1180/claymin.1994.029.1.10>
 40. N. Boucherit, A. Hugot-Le Goff, and S. Joiret, *Corros. Sci.*, **32**, Nos. 5–6: 497 (1991); [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(91\)90103-V](https://doi.org/10.1016/0010-938X(91)90103-V)
 41. M. Yamashita, H. Konishi, T. Kozakura, J. Mizuki, and H. Uchida, *Corros. Sci.*, **47**, No. 10: 2492 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.10.021>
 42. S. Bhowmick, S. Chakraborty, P. Mondal, W. V. Renterghem, S. V. Berghe, G. Roman-Ross, D. Chatterjee, and M. Iglesias, *Chem. Eng. J.*, **243**: 14 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.049>
 43. G. B. Sergeev, *Nanokhimiya* [Nanotechnology] (Moskva: MSU PH: 2003) (in Russian).
 44. *Kratkaya Khimicheskaya Ehntsiklopediya. Tom 2* [Brief Chemical Encyclopedia. Volume 2] (Ed. I. L. Knunyants) (Moskva: Sovetskaya Ehntsiklopediya: 1963) (in Russian).
 45. C. Ruby, M. Usman, S. Naille, K. Hanna, C. Carteret, M. Mullet, M. François, and M. Abdelmoula, *Appl. Clay Sci.*, **48**, Nos. 1–2: 195 (2010);
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.017>

¹ Fig. 1. Scheme of the distribution of UIOCs in $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{-H}_2\text{O-O}_2$ system during the experiment, where: 1—steel disc; 2—substances of the surface layer; 3—film of substances of the near-surface layer; 4—substances formed in the dispersion medium.

² Fig. 2. XRD patterns in situ of UIOCs formed in the surface and near-surface layers of the steel disk in total (a) and substances formed only in the surface layer of the steel disk (b) after 24 hours in the $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-FeSO}_4$ system with $c_{\text{init}}(\text{Fe}^{2+}) = 1000 \text{ mg/dm}^3$.

³ Fig. 3. Kinetics of UIOCs phases' formation in $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CoCl}_2$ system (a) and sizes of their crystallites (b) at initial pH of 5.5, $c_{\text{init}}(\text{Co}^{2+}) = 100 \text{ mg/dm}^3$ at 25°C , where: 1— $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$; 2— $\gamma\text{-FeOOH}$; 3—cobalt ferrous ferrite.

⁴ Fig. 4. SEM images of nucleated magnetite particles on the surface of $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$ in the $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{-H}_2\text{O-O}_2$ system at initial pH of 4 and temperature of 25°C .

⁵ Fig. 5. Formation kinetics of UIOCs in $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-FeSO}_4$ (a, e) and $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (b, z) systems at $c_{\text{init}}(\text{Fe}^{n+}) = 1000 \text{ mg/dm}^3$ and 25°C , where: 1— $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$; 2— $\alpha\text{-FeOOH}$; 3— $\gamma\text{-FeOOH}$; 4— Fe_3O_4 (e, z—kinetic curves of changes in crystallite sizes of phases).

⁶ Fig. 6. SEM images of $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ formed in the $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-FeSO}_4$ (a) and $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (b) systems at $c_{\text{init}}(\text{Fe}^{n+}) = 1000 \text{ mg/dm}^3$ at 25°C after 2 hours of the experiment.

⁷ Fig. 7. SEM images of lepidocrocite (a, e) and goethite (b, z) particles in $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-FeSO}_4$ system with $c_{\text{init}}(\text{Fe}^{2+}) = 1000 \text{ mg/dm}^3$ formed by transformation of $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$; a, b—at the beginning of the process, e, z—at the end.

⁸ Fig. 8. Kinetics of $\text{GRII}(\text{SO}_4^{2-})$ phase formation processes in $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-FeSO}_4$ (a, e) and $\text{Fe}^0(\text{St3})\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (b, z) systems at 25°C , where: e, z—kinetic curves of changes in crystallite size of the particles; curves 1, 2, 3 correspond to $c_{\text{init}}(\text{Fe}^{n+})$ of 10, 100, and 1000 mg/dm^3 .