

Halina Dąbkowska-Naskręt*

**NATURALNE I SYNTETYCZNE TLENKI ŻELAZA JAKO ADSORBENTY
PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH W GLEBACH**

**NATURAL AND SYNTHETIC IRON OXIDES AS ADSORBENTS OF
TRACE ELEMENTS IN SOILS**

Słowa kluczowe: tlenki żelaza, pierwiastki śladowe, adsorpcja, gleba.

Key words: iron oxides, trace elements, adsorption, soil.

The paper is an overview of concepts and the methods of the remediation processes of soils contaminated with heavy metals using iron oxides and metallic iron in the form of nanoparticles.

The results of the research undertaken in the last ten years showed that pedogenic iron oxides as well as bog iron ores added to soils contaminated with metals are effective sorbents. New technique based on nanoparticles of metallic iron with different modification is the latest one. The literature data indicate that the idea of metallic iron application in the form of very small particles supported by additional stabilization of nanoparticles is a very low cost, effective and promising method for the remediation of soils, and ground water.

1. WPROWADZENIE

Żelazo jest pierwiastkiem powszechnie występującym w epigeosferze, a dzięki charakterystycznej barwie jego związków, obecność żelaza jest dobrze widoczna. Żelazo jest składnikiem pierwotnych i wtórnych minerałów glebowych. Szczególnie duże zainteresowanie gleboznawców dotyczy tlenków i wodorotlenków żelaza (II i III). Nagromadzenie lub eluwiacja wolnych tlenków żelaza jest związana z elementarnymi procesami glebowymi: bielcowaniem, brunatnieniem, rdzawieniem, procesami glejowymi [Bigham i in. 2002].

* **Prof. dr hab. Halina Dąbkowska-Naskręt – Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gleb, Wydział Rolniczy, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, ul. Bernardyńska 6, 85-029 Bydgoszcz; tel.: 52 374 95 03; e-mail: dabkowska@utp.edu.pl**

Najczęściej występujące tlenki i uwodnione tlenki żelaza w glebach to: getyt, hematyt, ferryhydryt, lepidokrokit [Cornell, Schwertmann 2003]. Związki te, mimo że pod względem chemicznym są połączeniami o nieskomplikowanym składzie, różnią się zasadniczo strukturą oraz stopniem uwodnienia i stopniem krystaliczności. Tlenki żelaza o rozdrobnieniu koloidalnym mają na powierzchni ładunek elektryczny, którego znak i wielkość zależą od stężenia jonów potencjałotwórczych (H^+ i OH^-) w roztworze glebowym. Wolne tlenki żelaza, a zwłaszcza ferryhydryt, charakteryzuje duża powierzchnia właściwa. Wielkość całkowitej powierzchni właściwej cząstek waha się w granicach 120–632 m²/g [Dąbkowska-Naskręt 2000]. Ładunek elektryczny na powierzchni koloidalnych tlenków żelaza zależy od pH. Jeśli wartość pH jest poniżej punktu izoelektrycznego PZC (dla tlenków żelaza punkt ten jest przy pH = 7,1) powierzchnia tlenku żelaza jest naładowana dodatnio, a jeśli powyżej tego punktu, na powierzchni występuje ładunek ujemny, co odpowiada odpowiednio adsorpcji jonów ujemnych (pH < 7,1) oraz jonów dodatnich (pH > 7,1). Badania wielkości ziaren ferryhydrytu wykazały, że wielkości krystalitu tego minerału są rzędu kilku nm. Getyt ma krystality w zakresie od kilkudziesięciu nm do kilku μm .

Wysokie powinowactwo tlenków żelaza do pierwiastków śladowych przyczynia się do działania pedogenicznych tlenków żelaza jako filtra wielowartościowych kationów metali [Sauve i in. 2000].

Zdolności sorpcyjne w stosunku do metali układają w się następujący szereg: Pb ~ Cu >> Cd > Co [Brown i in. 1999], a dla ołowiu i miedzi są o rząd wielkości większe w porównaniu do kadmu i kobaltu.

2. ZDOLNOŚCI SORPCYJNE GLEBOWYCH TLENKÓW ŻELAZA I MOŻLIWOŚCI ICH WYKORZYSTANIA W PRAKTYCE

Liczne badania wykazały, że glebowe tlenki żelaza są efektywnymi adsorbentami metali ciężkich i innych kationów oraz zanieczyszczeń obdarzonych ładunkiem ujemnym [Jenne 1968; Ainsworth i in. 1994; Hartley, Lepp 2008; Jones, Brassington 1998; Sauve i in. 2000; Violante, Piqua 2002].

Stwierdzono, że zdolności sorpcyjne względem jonów PO_4^{3-} gleb zasobnych w tlenki żelaza są znacznie większe, aniżeli innych składników gleby. Podobnie właściwości sorpcyjne w stosunku do innych anionów nieorganicznych (AsO_3^-) oraz organicznych są uzależnione od ilości tlenków Fe i Al [Violante, Piqua 2002].

Jones i Brassington [1998] oraz Hanna [2007] wykazali, że uwodnione tlenki żelaza adsorbują kwasy organiczne (np. kwas cytrynowy) w glebach kwaśnych.

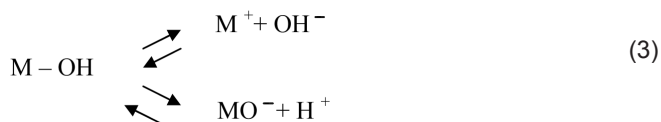
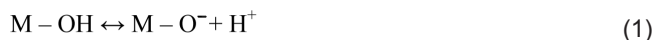
Wolne tlenki żelaza (zarówno pedogeniczne, jak i syntetyczne, dodane do gleby w celu jej rekultywacji) są skuteczniejszym sorbentem metali ciężkich (Cd, Cu, Pb i Zn), jeżeli gleby są poddane następującym po sobie cyklom natleniania i nasilenia procesów redukcji (cykle redox), co powoduje trwałe wiązanie metali, porównywalne z procesem współstrącania oraz

chemisorpcji [Thomson i in. 2006; Contin i in. 2007]. Warunki redukcyjne (E_h od - 200 mV do - 400 mV) powodują redukcję jonów Fe(III) do Fe(II) i zwiększenie rozpuszczalności, a cykl oksydacyjny ponowne wytrącanie połączeń Fe(III) oraz współstrącanie Cd, Cu, Zn i Pb. Proces ten znalazł odbicie w zmniejszeniu zawartości łatwo przyswajalnych, DTPA ekstrahowanych form tych metali z gleb poddanych rekultywacji przy zastosowaniu cykliów redox [Contin 2007].

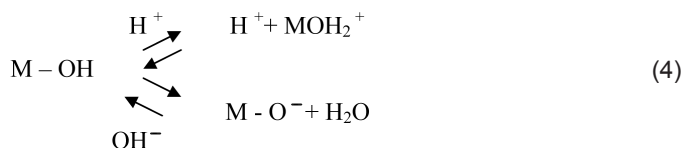
Emisje przemysłowe oraz rozwój aglomeracji miejskich to główne źródła podwyższonych zawartości metali w glebach, osadach oraz wodach powierzchniowych i gruntowych. Badania ostatnich kilku lat przyniosły obiecujące wyniki wykorzystania właściwości sorpcyjnych i redukcyjnych żelaza i produktów jego utleniania jako skutecznego sorbenta lub materiału remediacyjnego wód i gruntów [Cundy 2008].

Studia laboratoryjne i badania w warunkach polowych wykazały, że zarówno żelazo w formie Fe^{+2} jak i Fe metaliczne redukuje i zmniejsza toksyczność takich metali jak Cr(VI) w wodzie gruntowej i glebie [Puls i in. 1999]. Zjawiska sorpcji na powierzchni naturalnych tlenków żelaza odgrywają istotną rolę w procesach zmniejszania zawartości dostępnych form metali w glebach oraz stanowią o wiązaniu metali ciężkich przez osady denne rzek [Sipos i in. 2009; Sharma i in. 2009]. Badania prowadzone na osadach jeziornych wykazały, że kadm jest wiązany bezpośrednio przez powierzchniowe grupy hydroksylowe uwodnionych tlenków żelaza przy pH bliskim obojętnego [Randall i in. 1999]. Uwodnione tlenki żelaza stanowią też skuteczny adsorbent pierwiastków promieniotwórczych [Macašek, Bartoś 2000]. Syntetyczny amorficzny uwodniony tlenek żelaza ($Fe_2O_3 \cdot 3.5 H_2O$) był wykorzystywany do usuwania radioaktywnych pierwiastków z odpadów promieniotwórczych: Pn, Am oraz ^{137}C , ^{90}Sr i ^{106}Ru [Rathore i in. 2004].

Mechanizm adsorpcji na uwodnionym tlenku żelaza ma zarówno charakter wymiany kationowej, jak i anionowej:



lub:



Znacząca adsorpcja przy $\text{pH} > 8$ umożliwiła redukcje stężenia pierwiastków radioaktywnych w odpadzie i obniżenie promieniowania α o 98% oraz znaczące zmniejszenie emisji promieniowania β oraz γ .

Wiele technik *in situ* rekultywacji gleb i wód zanieczyszczonych metalami ciężkimi opiera się na wykorzystaniu odpadów bogatych w tlenki żelaza [Lombi 2004; Namasivayam 1995] oraz naturalnych złóż rud żelaza. Naturalne tlenki żelaza wyizolowane ze skał laterytowych (bogate w magnetyt) były także wykorzystywane do usuwania metali ciężkich ze ścieków [Chen i in. 1991; Safarikowa 1995].

Rudy darniowe to czwartorzędowe utwory żelaziste, które powstały wskutek procesów biochemicznych na terenach podmokłych [Ratajczak, Rzepa 2001]. Rudy te dobrze sorbują metale ciężkie z roztworów wodnych takie jak: Pb(II) , Zn(II) , Cr(III) i Cr(VI) . Stwierdzono, że metale pozostają w większości związane w wyniku sorpcji specyficznej (chemisorpcji) i tworzenia trwałych wiązań chemicznych między kationem metalu pozbawionym otoczki hydratacyjnej a powierzchnią sorbentu rudy darniowej [Bahranowski i in. 2000; Mc Bride 2000].

W rudzie darniowej tlenki żelaza występują w formie pojedynczych krystalitów, mających rozmiary od kilku do kilkudziesięciu nanometrów. Zawartość Fe_2O_3 w rudach miążkich waha się w zakresie 34,41–58,31%, a zawartości FeO w zakresie 0,17–2,39%. Pośród tlenków żelaza wyróżniono ferryhydryt, getyt i lepidokrokit [Rzepa, Ratajczak 2004]. Tlenki te posiadają dużą powierzchnię właściwą, nawet do $800 \text{ m}^2/\text{g}$, oraz charakteryzują je wysokie wartości PZC, wahające się w zakresie pH 7–9. Podobnie getyt występujący w rudzie darniowej odznacza się drobnokrystalicznością. Średnia wielkość jego krystalitów jest rzędu kilkunastu μm , a wielkość powierzchni właściwej tego minerału dochodzi do $200 \text{ m}^2/\text{g}$ [Rzepa 2003]. W rudzie darniowej występować też może syderyt i wiwianit [Kaczorek, Sommer 2003].

Badania laboratoryjne prowadzone w ostatnich latach wykazały, że rolę efektywnego materiału do remediacji środowiska, w tym glebowego, oraz wiązania zanieczyszczeń kationowych, takich jak: Pb(II) , Cu(II) , Ni(II) , Cr(VI) i As(III) mogą pełnić cząsteczki nanożelaza [Alowitz, Scherer 2002], tj. żelaza metalicznego o bardzo dużym rozdrobnieniu.

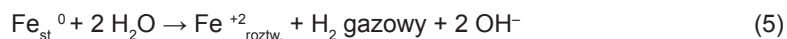
Analiza dyfraktometryczna cząstek nanożelaza wykazała, że ziarna tego materiału mają średnią średnicę $70,2 \mu\text{m}$ ($\text{SD} \sim 49,6$), a na powierzchni nanocząstek żelaza w wyniku procesu korozji występują tlenki żelaza w formie uwodnionych tlenków żelaza, głównie ferryhydrytu [Furukawa 2002].

Specyficzna powierzchnia właściwa cząstek nanożelaza, wyliczona metodą BET, wynosi od 12 000 do 17 000 m^2/kg , średnio $14\,500 \text{ m}^2/\text{kg}$. Na podstawie badań dyfraktometrycznych stwierdzono, że cząstki nanożelaza są zbudowane z rdzenia w formie metalicznego żelaza (Fe^0) oraz otoczki z tlenków żelaza (FeO) na jego powierzchni [Sun i in. 2006]. Wykazano, że w roztworze wodnym, w wyniku hydroksylacji powierzchnia jest pokryta FeOOH [Nurmi i in. 2005; Lin i in. 2005; Sun i in. 2006]. Wyznaczony punkt izoelektrycz-

ny (PZC) cząstek nanożelaza występuje przy pH ~ 8,3 i jest wyższy aniżeli dla magnetytu (Fe_3O_4) (ok. ~ 6,8) oraz maghemitu ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) (ok. ~ 6,6).

Cząstki nanożelaza z powierzchnią pokrytą tlenkami Fe adsorbują na swojej powierzchni ligandy na drodze sorpcji specyficznej lub niespecyficznej. Przy pH powyżej punktu izoelektrycznego (pH ~ 8) powierzchnia cząstek nanożelaza (pokryta tlenkiem Fe) ma ładunek ujemny i tworzy kompleksy powierzchniowe z kationami [Sun i in. 2006].

Jednocześnie w środowisku anaerobowym zerwartościowe żelazo, biorąc udział w reakcjach redox jako elektronodonor ($E^0 - 440 \text{ mV}$), powoduje wzrost pH wskutek tworzenia się jonów OH^- zgodnie z reakcją:



Koncepcja wykorzystania właściwości redukujących żelaza i właściwości sorpcyjnych jego tlenków znalazła zastosowanie do remediacji gleb i wód gruntowych zanieczyszczonych metalami ciężkimi [Quinn 2007; Zhang 2003]. Cząsteczki nanożelaza są wprowadzane bezpośrednio do gruntu w formie zawiesiny lub z dodatkiem dyspergenta (w postaci emulsji z cieczą hydrofobową), co przeciwdziała aglomeracji cząstek i zwiększa ich reaktywność [Xu 2007].

Kierunki transformacji reaktywnych, o dużej powierzchni specyficznej cząstek żelaza oraz efektywność sorpcji zanieczyszczeń będą uzależnione od składu fazy ciekłej systemu gleba – roztwór oraz od obecności jonów konkurujących i materii organicznej [Baalousha 2009]. Nie wszystkie aspekty i długoterminowe skutki wprowadzania silnie rozdrobnionych ziaren nanożelaza do środowiska są w pełni rozpoznane, co wiąże się z kompleksowością procesów chemicznych i mikrobiologicznych, w których bierze udział ten metal i jego połączenia tlenkowe [Masciangioli, Zhang 2003]. Zwraca się uwagę na zagrożenia silnie rozdrobnionego żelaza dla zdrowia ludzi i niebezpieczeństwo rozpylania takiego żelaza w powietrzu.

Cząstki nanożelaza wykorzystuje się do konstrukcji tzw. reaktywnych barier przepuszczalnych (ang. permeable reactive barriers) tzn. stref reaktywnych składających się z ziaren nanożelaza, wprowadzonych poniżej zwierciadła wody gruntowej na obszarach zanieczyszczonych, które stanowią aktywną przeszkodę w rozprzestrzenianiu się zanieczyszczeń typu: pierwiastki śladowe, pierwiastki promieniotwórcze oraz zanieczyszczenia organiczne [Joo, Cheng 2006].

Warunkiem zachowania właściwości sorpcyjnych cząstek jest przeciwdziałanie ich aglomeracji i utrzymanie w formie suspensji, np. przez dodanie nanocząstek węgla [Ponder 2000].

Na bazie nanocząstek wytworzono także materiały polimerowe, które stanowią materiał składający się z nanocząstek uwodnionych tlenków żelaza umieszczonych w porowatym polimerze o dużej wytrzymałości, który można regenerować [Sylvester i in. 2007].

Adsorpcja metali śladowych przez fazę stałą gleby to istotny proces ograniczający toksyczne skutki ich nagromadzenia w środowisku. Pedogeniczne tlenki żelaza są zaliczane do najbardziej efektywnych adsorbentów pierwiastków śladowych. Koncepcja wykorzystania właściwości sorpcyjnych tlenków żelaza w praktyce znalazła szerokie zastosowanie, a metody są nadal udoskonalane.

3. PODSUMOWANIE

Wykorzystanie naturalnie występujących tlenków żelaza oraz żelaza w formie nanocząstek do remediacji zanieczyszczonych gleb i wód gruntowych jest obiecującą techniką rekultywacji obszarów zanieczyszczonych.

Żelazo w formie połączeń tlenkowych oraz metaliczne jest efektywnym reduktantem i sorbentem pierwiastków śladowych, a także zanieczyszczeń organicznych metodą *in situ* oraz *ex-situ*. Obszerna literatura przedmiotu i liczne badania prowadzone w ciągu ostatnich lat wskazują na potencjalne możliwości praktycznego wykorzystania zarówno nanożelaza, jak i rud żelaza.

Wydaje się, że wykorzystanie naturalnych właściwości sorpcyjnych i nieinwazyjny przebieg procesu remediacji z wykorzystaniem żelaza i jego związków może znaleźć szerokie zastosowanie zwłaszcza, że jest to materiał łatwo dostępny, a koszty jego zastosowania relatywnie niskie.

PIŚMIENNICTWO

- AINSWORTH C.C., PILO J.L., GASSMAN P.L., VAN DER SKEYS W.G. 1994. Cobalt, cadmium and lead sorption to hydrous iron oxides: residence time effect. *Soil Sci. Soc. Am. Journal*. 58: 1615–623.
- ALOWITZ M., SCHERER M. 2002. Kinetic of nitrate, nitrite and Cr(VI) reduction by iron metal. *Environ. Sci. Technology* 36: 299–306.
- BAALOUSHA M. 2009. Agregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: influence of particle concentration, pH and natural organic matter. *Sci. Total Environment* 407: 2093–2101.
- BAHRANOWSKI K., RZEPA G., KORONA W., RATAJCZAK T. 2000. Skład fazowy i chemiczny oraz właściwości sorpcyjne jako kryteria możliwości kompleksowego wykorzystania rud darniowych. *Górn. Odkryw.* 42: 198–209.
- BIGHAM J.M., FITZPATRICK L., SCHULZE D.G. 2002. Iron oxides. [W]: *Soil mineralogy with Environmental Application*. Dixon J.B., Schulze D.G. [ed]. SSSAm. In. Madison, WI. 324–360.
- BROWN W.A., SHERIFF B.J., SAWICKI J.A., SPARLING R. 1999. *Geochim et Cosmochim Acta*, 63: 2163–2169.

- CHEN W.Y., ANDERSON P.R., HOLSEN T.M. 1991. Res. Journal. Water Pollut. Control. Fed. 63: 958.
- CONTIN M., MONDINI C., LEITA L., DE NOBILI M. 2007. Enhanced soil toxic metal fixation in iron (hydr)oxides by redox cycles. *Geoderma* 140: 164–175.
- CORNELL R.M., SCHWERTMANN U. 2003. *The iron oxides: structure, properties reactions, occurrences and uses*. 2nd ed. Wiley – VCH, München.
- COVELO E.F., VEGA F.A., ANDRADE M.L. 2007. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. *Journal. Hazardous Mat.* 140: 308–315.
- CUNDY A.B., HOPKINSON L., WHITBY R.L. 2008. Use of iron – based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. *Science Total Environment* 400: 42–51.
- DĄBKOWSKA-NASKRĘT H. 2000. Status of iron in alluvial soils from the Wisła River Valley. *J. Plant. Nutrition.* 23: 1549–1557.
- DONG D., LIN L., HUA X., LU Y. 2007. Comparison of lead, cadmium, copper and cobalt adsorption in metal oxides and organic materials in natural surface coatings. *Microchem. Journal* 85: 270–275.
- FURUKAWA Y., KIUR J.W., WATKINS J., WILKIN R.T. 2002. Formation of ferrihydrite and associated iron corrosion products in permeable reactive barriers of zero – valent iron. *Environ. Sci. Techn.* 36: 5469–5475.
- HANNA K. 2007. Sorption of two aromatic acids to iron oxides: experimental study and modelling. *Journal. Colloid Interface Sci.* 309: 419–428.
- HARTLEY W., LEPP N.W. 2008. Remediation of arsenic contaminated soils by iron – oxide application, evaluated in terms of plant productivity, arsenic and phytotoxic metal uptake. *Sci. Total Environ.* 390: 35–44.
- JENNE E.A. 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni Cu and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides: [W] Gould R.F. Trace minerals in soils. *Adv. In chemistry.* Am. Chem. Soc. Washington, DC. 73: 337–387.
- JONES D.L., BRASSINGTON D.S. 1998. Sorption of organic acids in acid soils and its implication in the rhizosphere. *Eur. Journal. Soil. Sci.* 49: 447–455.
- JOO S.H., CHENG I.F. 2006. *Nanotechnology for environmental remediation*. Springer Science.
- KACZOREK D., SOMMER M. 2003. Micromorphology, chemistry and mineralogy of bog iron ores from Poland. *Catena.* 54: 393–402.
- KANEL S., MANNING B., CHARLET L., CHOI H. 2005. *Environ. Sci. Technology* 39: 1291.
- LIN Y., CHOI H., DIONISION D., LAVRY G.W. 2005. *Chem. Mat.* 17: 5315.
- LOMBI E., HAMON R.E., WIESEHAMMER G. 2004. Assessment of use of industrial by – products to remediate a copper and arsenic contaminated soil. *Journal. Environ. Qual.* 33(3): 902–910.
- MACAŠEK F., BARTOŠ P. 2000. A magnetic sorbent for radiocesium and radiostrontium removal from clay and soil suspensions. *Journal. Radio Nucl. Chem.* 246, 3: 565–569.

- MASCIANGIOLI T., ZHANG W. 2003: Environmental nanotechnology. Potential and pitfalls. *Environ. Sci. Technol.* 37: 102 A–108 A.
- McBRIDE M.B. 2000. Chemisorption and precipitation reactions [W]: M.E. Sommer (ed) *Handbook of Soil Science*. CRC Press, New York. B 265–302.
- NAMASIVAYAM C., RANGANATHAN K. 1995. Removal of Cd(II) from waste water by adsorption on waste Fe(III)/ Cr(III) hydroxide. *Water Research*. 29: 1737–1744.
- NURMI J.T., TRATNYEK P.G., SARATHY V., BAER W.R., AMONETTE J.E., PECHER K. 2005. *Environ. Sci. Technol.* 39(5): 1221.
- PONDER S., DARAB J.G., MALLOUK T.E. 2000. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero – valent iron. *Environ. Sci. Technol.* 34: 12, 2564–2569.
- PORTER S.K. 2004. Toxic metals in the environment: thermodynamic consideration for possible immobilization strategies for Pb, Cd, As, Hg, Cr. *Rev. Environ. Sci. Technol.* 34: 495–604.
- PULS W., PAUL C.J., POWELL R.M. 1999. The application of *in situ* permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate – contaminated ground water: a field test. *Appl. Geochem.* 14: 989–1000.
- RANDALL S.R., SHERMAN D.M., RAGMARSDOTTIR K.V., COLLINS C.R. 1999. The mechanism of cadmium surface complexation on iron oxyhydroxide minerals. *Geochim. Cosmochim Acta* 63: 2971–2987.
- RATAJCZAK T., RZEPA G. 2001. Skład mineralny polskich rud darniowych i ich właściwości sorpcyjne – stan badań. *Zesz. Nauk. AGH, Geologia*. 27: 457–474.
- RATHORE N.S., PALEBYA K., VENNGOPALAN A.K. 2004. *Journal Radioanal. Nuc. Chem.* 262, 3: 543–549.
- RZEPA G., RATAJCZAK T. 2004. Skład mineralny rud darniowych a ich właściwości sorpcyjne. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 20, 2: 61–73.
- SAFARIKOWA M., SAFARIK I. 1995. Oczyszczanie wody. *Chem. Listy* 89: 280.
- SAUVE S., MARTINEZ C.E., McBRIDE M., HENDERSHOT W. 2000. Adsorption of lead (Pb²⁺) by pedogenic oxides, ferrihydrite and leaf compost. *Soil Sci. Soc. Am. Journal*. 64, (2): 595–599.
- SHARMA M.K., JAIN C.K., SINGHED D.C., CHOUBEY V.K. 2009. Kinetics of sorptions of lead on bed sediments of river Hindon. *Environ. Monit. Assess.* 157: 11–21.
- SIPOS P., NEMETH T., KISKOVACS V., MOHAI I. 2009. Association of individual soil mineral constituents and heavy metals as studied by sorption experiments and analytical electron microscopy analyses. *Journal Hazardous Materials* 168: 1512–1520.
- SUN Y., LIX, CAO J., ZHANG W., WANG H.P. 2006. Characterization of zerovalent iron nanoparticles. *Advances Coll. Interface Sci.* 120: 47–56.
- SYLVESTER P., WESTERHOFF P., MOLLER T., BADRUZZAMAN M., BOYD O. 2007. A hybrid sorbent utilising nanoparticles of hydrous iron oxides for arsenic removal from drinking water. *Environ. Eng. Sci.* 24: 104–112.

- THOMSON A., CHADERICK O.A., RANCOURT W.G. 2006. Iron oxide crystallinity increases during soil redox oscillations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70 (7): 1710–1727.
- VIOLANTE A., PIQUA M. 2002. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. *Soil Sci. Soc. Am. Journal* 66: 1788–1796.
- WANG K., XING B. 2002. Adsorption of cadmium by goethite pretreated with phosphate. *Chemosphere* 48: 665–670.
- XU I. 2006. Reductive immobilisation of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles. *Water Research* 41: 10, 2101–2108.
- ZHANG W. 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *J. Nanoparticle Res.* 5 (3-4) 323–332.