

Nanocząstki – naturalne i syntetyczne tlenki żelaza w glebach

Nanoparticles – pedogenic and synthetic iron oxides in soils

Halina Dąbkowska-Naskręt

Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gleb, ul. Bernardyńska 6, 85-029 Bydgoszcz, email: dabkowska@utp.edu.pl

Zarys treści: Przeprowadzono charakterystykę pedogenicznych tlenków i wodorotlenków żelaza w glebach z uwzględnieniem ich składu mineralogicznego, stopnia krystaliczności, warunków tworzenia i wpływu zmian potencjału oksydoredukcyjnego na strukturę i wielkość krystalitów. Przedstawiono wpływ warunków hydromorficznych w mineralnych i organicznych glebach dolin rzecznych na dynamikę transformacji połączeń żelaza oraz rolę czynników środowiska, w tym obecność połączeń próchnicznych na tworzenie ferryhydrytu, getytu, lepidokrokitu. Dokonano oceny możliwości wykorzystania stopnia krystaliczności tlenków żelaza do oszacowania wieku gleby. Scharakteryzowano właściwości pedogenicznych tlenków żelaza o rozdrobnieniu nanokoloidalnym oraz pH – zależny ładunek cząstek koloidalnych. Na wybranych przykładach pokazano możliwości wykorzystania syntetycznych tlenków żelaza (nanomateriałów) w procesach remediacji gleb zanieczyszczonych chemicznie.

Słowa kluczowe: tlenki żelaza, gleby hydromorficzne, sorpcja gleb, nanocząsteczki żelaza

Abstract: The paper concerns characteristics of pedogenic iron oxides and hydroxides in soils with regard to their mineralogical composition, crystallinity, conditions of formation and the influence of the change of oxidation-reduction potential on the structure and the size of crystallites. The impact of hydromorphic conditions in mineral and organic soils of the river valleys on the dynamics of transformation of iron compounds was presented as well as the role of pedogenic factors on the ferrihydrite, goethite and lepidocrocite formation. Evaluation of the possibility to apply the crystallinity index of iron oxides for the estimation of the age of soil has been undertaken. Properties of pedogenic iron oxides occurring in colloidal form and pH-dependent charge of the particles were analysed. The possibility of the application of synthetic iron oxides (nanomaterials) for the remediation of contaminated soils was presented.

Key words: iron oxides, hydromorphic soils, sorptive properties, iron nanoparticles

Wstęp

Naturalne tlenki żelaza to minerały wtórne powstające w wyniku wietrzenia chemicznego krzemianowych minerałów pierwotnych. Substancje te, mimo że pod względem chemicznym są związkami o nieskomplikowanym składzie (zbudowane są z atomów Fe, O i H), różnią się termodynamiczną trwałością, strukturą krystaliczną oraz stopniem krystaliczności (Schwertmann 1988). Glebowe tlenki żelaza mogą mieć budowę krystaliczną (np. getyt, hematyt, lepidokrokit) lub amorficzną (ferryhydryt). W środowisku wodnym, tj. w wodach morskich, zbiorników wodnych, jezior i rzek, oraz w osadach dennych obecne są tlenki żelaza w formie koloidalnej. W większości rzek, w których badano zawartość rozpuszczalnego żelaza, stwierdzono relatywnie duże ilości tego składnika ($0,2\text{--}4\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) nawet do $20\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ w wodach strumieni na

obszarach występowania gleb organicznych, a wielkość koloidów tlenków żelaza w wodach rzek mieściła się w zakresie $0,22\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$. Połączenia te zarówno w glebach, jak i w wodach zbiorników wodnych są wysoce reaktywne i są kluczowym składnikiem ulegającym transformacjom w glebach i osadach hydromorficznych, zwłaszcza w warunkach zmieniającego się potencjału oksydoredukcyjnego. Uważa się, że tlenki żelaza, często zasocjowane ze związkami próchnicznymi, stanowią swoiste nośniki pierwiastków śladowych w środowisku (Pokrovsky, Schott 2002).

W glebach klimatu umiarkowanego tlenki i uwodnione tlenki żelaza występują jako wytrącenia w formie kongrecji, tworzą otoczki na powierzchni ziaren glebowych oraz występują w formie zdyspergowanej, szczególnie w glebach hydromorficznych (Schwertmann, Taylor 1989). Silnie rozdrobnione tlenki żelaza charakteryzu-

ją się średnią średnicą ziaren rzędu kilku nanometrów (Hiemstra i in. 2010). Stanowią one składnik o specyficznych cechach i mają wpływ na właściwości gleb.

Charakterystyka naturalnych tlenków żelaza

Tlenki i uwodnione tlenki żelaza (III) występują w glebach i osadach w różnych formach: amorficznych jak ferryhydryt lub dobrze wykryształizowanych jak getyt lub hematyt (Jambor, Dutrizac 1998). Każdy minerał z grupy tlenków żelaza może występować w postaci kryształicznej o różnej wielkości kryształów, zróżnicowanej całkowitej powierzchni właściwej oraz różnej rozpuszczalności i różnych właściwościach sorpcyjnych. Ważniejsze minerały z tej grupy zestawiono w tabeli 1.

Getyt to najbardziej rozpowszechniony tlenek żelaza, występuje we wszystkich elementach środowiska. Jest produktem wietrzenia o największej termodynamicznej trwałości w warunkach naturalnych, dlatego jest końcowym ogniwem transformacji połączeń żelaza, uwzględniając mniej stabilne fazy (Schwertmann 1985).

Hematyt – występuje w glebach, osadach oraz skałach i charakteryzuje się dużą termodynamiczną trwałością. Jest głównym składnikiem gleb w suchych i półsuchych regionach, w glebach klimatu śródziemnomorskiego oraz w klimacie umiarkowanym w sprzyjających warunkach (suchy, porowaty, zasobny w węglany materiał skały macierzystej) (Bigham i in. 2002). Według Schwertmanna (1988) na obszarze północnej chemisfery przybliżona granica występowania pedogenicznego hematytu to 40°.

Maghemit – występuje w asocjacji z hematytem w glebach strefy tropikalnej i subtropikalnej. Może być produktem transformacji getytu w trakcie pożaru lasu lub wypalania pokrywy roślinnej (Ketterings i in. 2000).

Magnetyt – w glebach jest zazwyczaj pochodzenia litogenicznego, jest to minerał odpowiedzialny za właściwości magnetyczne skał i osadów (Bigham i in. 2002). Występowanie tlenków żelaza (np. magnetytu lub maghemitu) może być efektem emisji pyłów przemysłowych do gleb (Łukasik i in. 2012).

Ferryhydryt – powszechny w środowisku, gdzie w wodach powierzchniowych jony Fe(II) ulegają szybkiemu utlenieniu do Fe(III), a obecność materii organicznej inhibituje wzrost kryształów (Childs 1992). Występuje w glebach o zmiennym poziomie lustra wody gruntowej. Jego obecność związana jest z inhibującym działaniem związków próchnicznych oraz jonów fosforanowych i krzemianowych. Jest minerałem metastabilnym i zazwyczaj występuje z getytem i lepidokrokitem.

Lepidokrokitem często tworzy się w warunkach hydromorficznych, w glebach okresowo wysyconych wodą, nadając poziomowi barwę pomarańczową (Bigham i in. 2002).

Green rust – wodorotlenek Fe(II) – został zidentyfikowany w glebach reduktomorficznych (Levis 1997, Trolard i in. 1997).

Schwertmanit – jest słabo krystalicznym minerałem, składnikiem ochrowych wytrąceń, często występuje w asocjacji z ferryhydrytem.

Tlenki żelaza były przedmiotem szczegółowych badań w glebach hydromorficznych (Abdelmoula i in. 1998, Kovalev, Sarychev 2007, Guichon, Desiuroni 2010). Tworzyły się one w dolinach rzecznych, gdzie warunki hydrologiczne i zasilanie zalewowymi wodami powierzchniowymi oraz wodami gruntowymi były kluczowe dla powstawania i przeobrażeń gleb. Zazwyczaj w dolinach rzek występują gleby zróżnicowane typologicznie, z przewagą mad rzecznych, gleb torfowych, torfowo-murszowych i murszowych (Niedźwiecki i in. 2010). Ich rozmieszczenie jest związane z mikrorzeźbą doliny różnicującą czas stagnowania wód zalewowych oraz z uwilgotnieniem gleby. Badania połączeń żelaza w madach wiślanych wykazały, że tlenki żelaza stanowią od 10 do 14% całkowitej zawartości żelaza, z czego ponad 80% to połączenia niekryształiczne-amorficzne (Dąbkowska-Naskręt 2000b).

Obszary gleb hydromorficznych (bagien, mokradel) – ang. wetland – to tereny, na których lustro wody gruntowej zalega na poziomie 30 cm lub wyżej przez co najmniej 5% okresu aktywności mikrobiologicznej w sezonie wegetacyjnym (Environmental Laboratory 1987).

W dolinach rzecznych występują też gleby bagienne i czarne ziemie. Na obszarach okresowo zalewanych w glebach i osadach zachodzą procesy hydromorficzne. W okresie nadmiaru wody i deficytu tlenu wzrasta aktywność anaerobowych i fakultatywnych mikroorganizmów i przeważają procesy redukcji jonów Mn(III), Fe(III), SO_4^{2-} oraz denitryfikacji jonów NO_3^- . Następujące po sobie procesy wysycenia gleby wodą (warunki redukcyjne) oraz natlenienia (warunki utleniające) prowadzą do naprzemiennych procesów redukcyjnych i utleniających, szczególnie dla związków żelaza. W okresie wysycenia wodą żelazo Fe(III) ulega redukcji do Fe(II). W okresie suchym jony Fe(II) stopniowo ulegają utlenieniu i wytrącają się jako tlenki lub wodorotlenki żelaza o różnym stopniu krystaliczności. Zmiany stopnia utlenienia żelaza zachodzą szybciej aniżeli innych jonów, ale nie są natychmiastowe, bo zależą od pH, wielkości potencjału oksydoredukcyjnego i obecności materii organicznej oraz

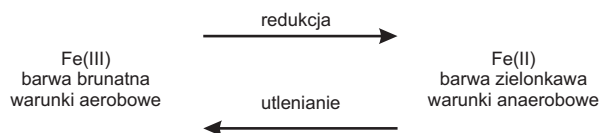
Tabela 1. Minerale Fe występujące w glebach i osadach (Bigham i in. 2002)

Table 1. Fe minerals in soils and sediments (Bigham et al. 2002)

Tlenki:	Wodorotlenki:	Uwodnione tlenki:
Hematyt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Ferryhydryt $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Getyt $\alpha\text{-FeOOH}$
Maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Green rust $\text{Fe}(\text{OH})_2$	Lepidokrokitem $\gamma\text{-FeOOH}$
Magnetyt Fe_3O_4		Schwertmanit $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6 \cdot \text{SO}_4$

uziarnienia materiału (Guichon, Desimoni 2010). Proces zachodzi według schematu:

Biorąc pod uwagę różną barwę związków żelaza Fe(III) i Fe(II) (Munsell 1954), zabarwienie materiału



w profilu glebowym może być wskaźnikiem warunków hydrologicznych obszaru.

Thomson (1998) scharakteryzował zależność czasu zalegania wody w glebie i cech morfologicznych oraz opisał korelację warunków hydrologicznych mokradeł z roślinnością hydrofilową i glebami hydromorficznymi. Stężenie jonów Fe(II), jonów Mn(II) i wielkość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego E_h oraz wilgotność gleby to parametry hydromorficzności środowiska.

Rozpuszczalność związków Fe(II) jest większa aniżeli Fe(III), co powoduje ługowanie Fe(II) przez wody oraz transport do środowiska. Gleboznawcy opisują to jako usuwanie żelaza niekrzemianowego w procesie oglejenia. Poziom glejowy przybiera barwę popielatą (Schwertmann 1988).

Identyfikacja gleb z poziomem glejowym jest istotna dla prawidłowego przeprowadzenia zabiegów melioracji w przypadkach gleb będących w użytkowaniu rolniczym, ale również ważna dla wydzielenia obszarów gleb bagiennych podlegających ochronie (zbiorniki retencyjne wody).

Na terenach podmokłych wskutek procesów biochemicznych i zmieniających się warunków oksydacyjno-redukcyjnych tlenki żelaza wytrącały się w formie rudy darniowej. Czwartorzędowe złoża rudy darniowej zawierają w składzie ferryhydryt, getyt i lepidokrokit (Rzepa, Ratajczak 2004). Tlenki żelaza występują w formie kryształitów, mających rozmiary od kilku do kilkudziesięciu nanometrów (Bahranowski i in. 2000).

Stopień krystaliczności glebowych tlenków żelaza jest również uzależniony od wieku gleby (Dąbkowska-Naskręt 1990). W glebach wytworzonych z osadów starszych udział krystalicznych tlenków żelaza jest wyższy aniżeli w glebach powstałych z materiałów młodszych wiekowo. Badania gleb powstałych z osadów glacialnych zlodowacenia Warty oraz z holocenijskich osadów aluwialnych w dolinie dolnej Wisły wykazały, że udział krystalicznych tlenków żelaza był znikomy w tych ostatnich, a indeks krystaliczności (stosunek $Fe_{\text{amor.}}$ do Fe_{wolne}) był bliski 1. Natomiast w glebach pochodzenia glacialnego indeks krystaliczności tlenków żelaza wahał się w granicach 0,23–0,40 (Dąbkowska-Naskręt 1990).

Właściwości sorpcyjne glebowych tlenków żelaza

Liczne badania wykazały, że glebowe tlenki żelaza są efektywnymi adsorbentami metali ciężkich oraz zanie-

czyszczeń obdarzonych ładunkiem ujemnym (Dąbkowska-Naskręt 2000a, 2001, 2009, Contin i in. 2007). Proces ten znalazł zastosowanie przy rekultywacji gleb zanieczyszczonych z wykorzystaniem wymuszonych cyklów oksydacyjno-redukcyjnych.

Wykazano, że tlenki żelaza o rozdrobnieniu koloidalnym mają na powierzchni ładunek elektryczny, którego znak i wielkość zależą od stężenia jonów potencjałotwórczych w roztworze glebowym. Wolne tlenki żelaza, a zwłaszcza ferryhydryt, charakteryzuje duża powierzchnia właściwa, która waha się w granicach 120–632 m²·g⁻¹ (Dąbkowska-Naskręt 1996).

Ładunek elektryczny na powierzchni koloidalnych tlenków żelaza jest związany z odczynem. Jeśli pH w środowisku 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 adsorpcji jonów ujemnych (przy pH < 7,1) lub jonów dodatnich (pH > 7,1).

Wolne tlenki żelaza są skuteczniejszym sorbentem, jeśli w glebach następują po sobie cykle natlenienia (warunki aerobowe) i nasilenia procesów redukcji (zawodnienia) – tj. cykle redox, co powoduje trwałe wiązanie metali i innych zanieczyszczeń porównywalne z procesem współstrącania i chemisorpcji (Contin i in. 2007). Warunki redukcyjne (E_h od 200 mV do 400 mV) wywołują redukcję jonów Fe(III) do Fe(II) i zwiększenie rozpuszczalności, a cykl oksydacyjny – ponowne wytrącenie połączeń Fe(III) oraz współstrącanie zanieczyszczeń: Pb, Cd, Zn.

Badania na osadach jeziornych wykazały, że kadm wiązany jest bezpośrednio przez powierzchniowe grupy hydroksylowe uwodnionych tlenków żelaza przy pH bliskim obojętnego (Randall i in. 1999).

Wiele technik *in situ* rekultywacji gleb i wód zanieczyszczonych metalami ciężkimi opiera się na wykorzystaniu odpadów bogatych w tlenki żelaza oraz naturalnych tlenków żelaza w postaci rud.

Syntetyczne tlenki żelaza jako materiał remediacyjny zanieczyszczonych gleb i wód

Koncepcja wykorzystania właściwości sorpcyjnych tlenków żelaza znalazła zastosowanie do remediacji zanieczyszczonych gleb i wód gruntowych z użyciem nie pedogenicznych (syntetycznych) tlenków Fe (Zhang 2003). Do środowiska wprowadza się cząstki nanożelaza, które, jak stwierdzono w oparciu o analizę dyfraktometryczną, zbudowane są z rdzenia w formie metalicznego żelaza oraz otoczki z tlenków żelaza, powstających w wyniku korozji na jego powierzchni (Sun i in. 2006). Cząsteczki nanożelaza wykorzystuje się do konstrukcji tzw. reaktywnych barier przepuszczalnych (ang. permeable reactive barriers), tzn. stref reaktywnych składających się z ziaren nanożelaza na obszarach zanieczyszczonych, które stanowią aktywną przeszkodę w rozprzestrzenia-

niu się zanieczyszczeń typu: metale ciężkie, pierwiastki promieniotwórcze oraz zanieczyszczenia organiczne. Warunkiem zachowania właściwości sorpcyjnych cząstek jest utrzymanie ich dużej powierzchni i przeciwdziałanie aglomeracji (Joo, Cheng 2006). Na bazie nanocząstek żelaza wytwarza się także materiały polimerowe składające się z nanocząstek uwodnionych tlenków żelaza umieszczonych w porowatym polimerze o dużej wytrzymałości, który można regenerować. Wykorzystywane są one m.in. do uzdatniania wody (Sylvester i in. 2007).

Wnioski

Pedogeniczne tlenki żelaza mogą stanowić wskaźniki przebiegających procesów glebotwórczych, w tym zachodzących w warunkach hydromorficznych. Powszechnie występujący w glebach o zmiennym poziomie lustra wody gruntowej lub w warunkach okresowych zalewów ferryhydryt dzięki budowie koloidalnej i dużej powierzchni właściwej oraz pH – zależnemu ładunkowi elektrycznemu powierzchni, jest ważnym sorbentem metali ciężkich, pierwiastków promieniotwórczych i zanieczyszczeń organicznych. Efektywność wiązania i dezaktywacji zanieczyszczeń o różnym charakterze i składzie można zwiększyć przez aplikację syntetycznych koloidalnych tlenków żelaza, które tworzą się na ziarnach nanożelaza, ulegających procesom korozji. Remediacja gleb i wód zanieczyszczonych z zastosowaniem nanocząstek żelaza jest relatywnie nową, obiecującą techniką wykorzystującą składniki i zjawiska naturalne, zachodzące w środowisku, które składają się m.in. na procesy samooczyszczenia się wód.

Literatura

- Abdelmoula M., Trolard F., Bourrie G., Gemin J.M., 1998. Evidence for the Fe(II)-Fe(III) green rust "fougerite" mineral occurrence in a hydromorphous soil and its transformation with depth. *Hyperfine Interactions* 112(1-4): 235-238.
- 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 M., Fitzpatrick R.W., Schultze D.G., 2002. Iron oxides. W: J.B. Dixon, D.G. Schultze (red.), *Soil Mineralogy with Environmental Applications*. Soil Sci. Soc. Am. Inc., Madison, WI, s. 323-336.
- Childs C.W., 1992. Ferrihydrite: A review of structure, properties and occurrence in relation to soils. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 155: 441-448.
- Contin M., Mondini C., Leital L., De Nobili M., 2007. Enhanced soil toxic metal fixation in iron hydroxides by redox cycles. *Geoderma* 140: 164-175.
- Dąbkowska-Naskręt H., 1990. Skład i właściwości fizykochemiczne wybranych gleb aluwialnych Doliny Dolnej Wisły z uwzględnieniem ich cech diagnostycznych. *Rozprawy ATR, Bydgoszcz* 38: 1-117.
- Dąbkowska-Naskręt H., 1996. Wolne tlenki żelaza i ich wpływ na całkowitą powierzchnię właściwą gleb aluwialnych. *Rocz. Glebozn. XL-VII(3/4)*: 23-29.
- Dąbkowska-Naskręt H., 2000a. Hydrous manganese and iron oxides as a scavenger of lead in selected arable soils. *Mengen und Spurenelemente* 20: 158-164.
- Dąbkowska-Naskręt H., 2000b. Status of iron in alluvial soils from the Wisła River valley, Poland. *Journal of Plant Nutrition* 23, 11: 1549-1557.
- Dąbkowska-Naskręt H., 2001. The role of free iron oxides in association of lead and cadmium in black earths Gleyic Phaeozem (black earths). *Acta Agrophysica* 50: 105-111.
- Dąbkowska-Naskręt H., 2009. Naturalne i syntetyczne tlenki żelaza jako adsorbenty pierwiastków śladowych w glebach. *Ochr. Środ. Zas. Natur.* 41: 630-640.
- Environmental Laboratory, 1987. Corps of Engineers wetlands delineation manual Tech. Rap.Y-87-1. US Army Corps of Engineers Water Ways. Exp. Stn., Vicksburg, MS.
- Guichon B.A., Desimoni J., 2010. Mossbauer studies of one representative hydromorphic soil of the coastal area of the Rio de La Plata. *Hyperfine Interact.* 195: 77-83.
- Hiemstra T., Antelo J., Rehnemaine R., van Riemsdijk W., 2010. Nanoparticles in natural systems. The effective reactive surface area of the natural oxide fraction infield samples. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 74: 41-58.
- Jambor J.L., Dutrizac J.E., 1998. Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a wide-spread iron oxyhydroxide. *Chem. Rev.* 98: 2549-2585.
- Joo S.H., Cheng I.F., 2006. *Nanotechnology for environmental remediation*. Springer Science.
- Keterrings Q.M., Bigham J.M., Laperde V., 2000. Changes in soil mineralogy and texture caused by slash-and-burn fires in Sumatra, Indonesia. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 64: 1108-1117.
- Kovalev I.V., Sarychev I.V., 2007. Iron in Hydromorphic Gray Forest Soils. *Moscow Univ. Soil Science Bull.* 62(2): 83-89.
- Lewis D.G., 1997. Factors influencing the stability and properties of green rust. W: K. Auerswald (red.), *Soils and environment: soil processes from mineral to landscape scale*. Catena Verlag, Reiskirchen, s. 345-372.
- Łukasik A., Rachwał M., Strzyszczyk Z., 2012. Wykorzystanie podatności magnetycznej gleb w identyfikacji potencjalnych źródeł wtórnej emisji na terenach parków miejskich. *Roczniki Gleboznawcze* 63(4): 34-40.
- Munsell A.H., 1954. *Soil color charts*. Munsell Color Company, Baltimore, Maryland, USA.
- Niedźwiecki E., Winkler L., Wojcieszczuk T., Malinowski R., Sankel A., 2010. Zróżnicowanie warunków siedliskowych i zbiorowisk roślinnych w dolinie Iny w okolicach Sowna. *Water-Environment-Rural Areas* 10(1): 133-144.
- Pokrovsky O.S., Schott J., 2002. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries. *Chem. Geol.* 190: 141-179.
- 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.
- Rzepa G., Ratajczak T., 2004. Skład mineralny rud darniowych a ich właściwości sorpcyjne. *Gospod. Surowcami Mineral.* 20(2): 61-73.
- Schwertmann U., 1985. The effect of pedogenic environments on iron oxide mineral. W: B.A. Stewart (red.), *Advances in soil science*. Springer-Verlag, New York, s. 171-200.
- Schwertmann U., 1988. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. W: J.W. Stucki (red.), *Iron in soils and clay minerals*. NATO ASI, Ser C. 217. D. Reidel Publ., Dordrecht, s. 267-308.
- Schwertmann U., Taylor R.M., 1989. Iron oxides. W: J.B. Dixon, S.B. Weed (red.), *Minerals in Soil Environment*. Wyd. 2. SSSA Book, Ser. T. SSSA, Madison, WI, s. 379-438.
- Sun Y., Cao J., Zhang W., Wang H.P., 2006. Characterization of zerovalent iron nanoparticles. *Adv. Coll. Interface Sci.* 120: 47-56.
- Sylvester P., Westerhoff P., Moller T., Badruzzaman M., Boyd O., 2007. A hybrid sorbent utilizing nanoparticles of hydrous iron oxides for arsenic removal from drinking water. *Environ. Eng. Sci.* 24: 104-112.
- Thomson A., Bell J.C., 1998. Hydric conditions and hydromorphic properties within a Mollisol catena in southeastern Minnesota. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62(4): 116-1125.
- Trolard F., 1997. Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mössbauer and Raman spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61: 1107-1111.
- Zhang W., 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *J. Nanoparticle Res.* 5(3-4): 323-332.