

상온 상압 조건의 수용액 내에서의 2-회절선 페리하이드라이트-침철석 변환 속도에 대한 연구

김진환¹ · 박미선² · 유재영^{3,*}

¹한국건설기술연구원 지반연구소

²한국광해관리공단 광해기술연구소

³강원대학교 지질학과

요 약

페리하이드라이트는 지표 환경, 특히 광산 배수에 의해 오염된 하천 및 토양에서 매우 흔히 관찰되는 광물이다. 페리하이드라이트는 지표 환경에서 불안정한 광물이며, 시간이 지남에 따라 보다 안정한 광물인 침철석, 적철석 또는 레피도크로사이트로 변하게 된다. 이 연구의 목적은 실험을 통해 상온 상압 조건에서 2-회절선 페리하이드라이트가 침철석으로 변환하는 반응(이하 '변환 반응') 속도를 산정하는 것이다. 변환 반응 실험은 2-회절선 페리하이드라이트를 pH 5의 수용액에서 합성한 후, 이 수용액-침전물 혼합물을 25℃의 물중탕 조건에 보관하여 2-회절선 페리하이드라이트가 자연스럽게 침철석으로 변화될 수 있도록 진행하였다. 변환 반응 실험 시작 후 일정 시간 간격으로 수용액-침전물 혼합물을 채취하여 침전물을 여과, 건조 시킨 후 X-선 회절을 분석하였다. 순수한 침철석과 2-회절선 페리하이드라이트도 합성하였다. 합성된 2-회절선 페리하이드라이트와 침철석을 다양한 비율로 고르게 섞어 혼합물로 만든 뒤에 X-선 회절 분석을 하였다. 혼합물 X-선 회절을 패턴에 나타난 침철석의 (110) 회절선(21.2° 2θ CuKα)과 페리하이드라이트의 (110) 회절선(34.4° 2θ CuKα)의 강도 비율은 침철석의 함량에 비례하는 것으로 나타났으며, 이 관계를 이용하여 변환 반응 침전물의 X-선 회절 패턴으로부터 침철석의 함량을 구하였다. 이렇게 얻어진 침철석의 함량과 반응 시간과의 관계를 이용하여 변환 반응 속도를 계산하였다. 침철석의 함량을 반응 시간에 따라 살펴 본 결과, 변환 반응은 최소 두 단계의 속도가 다른 반응으로 이루어져 있으며, 처음 단계의 반응 속도 계수는 $2.15 \times 10^{-4}/\text{day}$ 이고 다음 단계 반응의 속도 계수는 $1.24 \times 10^{-2}/\text{day}$ 이었다.

주요어: 2-회절선 페리하이드라이트, 침철석, 변환 반응 속도

Jinhwan Kim, Misun Park and Jae-Young Yu, 2016, Study on the 2-line ferrihydrite to goethite transformation in an aqueous solution at an ambient temperature and pressure. *Journal of the Geological Society of Korea*. v. 52, no. 2, p. 121-127

ABSTRACT: Ferrihydrite is a common mineral found in many near surface environments, especially in the stream and soil contaminated by acid mine drainage. Ferrihydrite is an unstable mineral and should be transformed to another stable mineral such as goethite, hematite, or lepidocrocite with time. This study is to experimentally determine the transformation rate of 2-line ferrihydrite to goethite in an ambient condition. The starting 2-line ferrihydrite was synthesized in a solution of pH 5 and then allowed to stand to be spontaneously transformed to goethite in a water bath at 25℃. The aliquots of the reaction mixture were regularly extracted, filtered, and dried. The filter cakes were scanned with a x-ray diffractometer. The intensity ratios of a goethite peak to that of ferrihydrite were used to estimate the contents of goethite in the filter cakes. This study obtained X-ray diffraction profiles of a set of ferrihydrite-goethite mixtures with known mineral compositions and found that the intensity ratio of (110) diffraction lines of goethite to ferrihydrite is proportional to the percentage of goethite. The goethite contents in the filter cakes were estimated from their x-ray diffraction profiles with the intensity ratio and revealed that the transformation was at least a two-step process. The rate constants for the initial and accompanying second step were 2.31×10^{-4} and $1.37 \times 10^{-2}/\text{day}$, respectively.

Key words: 2-Line ferrihydrite, goethite, transformation rate

* Corresponding author: +82-33-250-8557, E-mail: jyu@kangwon.ac.kr

(Jinhwan Kim, Geotechnical Engineering Research Division, Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology, Goyang-daero 283, Ilsan 10223, Republic of Korea; Misun Park, Institute of Mine Reclamation Technology, Mine Reclamation Corporation Segae-ro 2, Wonju 26464, Republic of Korea; Jae-Young Yu, Department of Geology, Kangwon National University, Kangwondaehakgil 1, Chuncheon 24341, Republic of Korea)

1. 서 언

페리하이드라이트(ferrihydrite: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)는 수화 철산화광물로 철 성분이 존재하는 호기성 환경인 토양, 하천 퇴적물, 및 기타 지표 환경 내에서 흔히 발견되는 광물이다(Schwertmann and Taylor, 1989). 이 광물은 상온 상압 하에서 쉽게 생성되고 넓은 표면적과 활발한 화학적 반응력을 갖고 있어 pH를 조절하고 중금속을 흡착하는 등 지표환경의 조절자로서 매우 중요한 역할을 한다(Liu *et al.*, 2016; Seda *et al.*, 2016). Chukrov가 처음으로 페리하이드라이트를 명명한 이후(Chukhrov *et al.*, 1974), 많은 연구자들이 이 광물에 대해 연구하였다. 페리하이드라이트는 일반적으로 결정도가 매우 낮으며 연구자들이 발표한 이 광물의 화학식과 구조 간에 서로 약간씩 차이를 보인다. 지금까지의 연구 결과에 의하면, 페리하이드라이트는 X-선 회절 패턴에서 나타나는 회절선의 개수에 따라 1-, 2-, 4-, 6-, 9-회절선 페리하이드라이트로 나뉜다(Eggleton and Fitzpatrick, 1988; Jambor and Dutrizac, 1998; Martinez and McBride, 1998).

페리하이드라이트는 열역학적으로 불안정해서 시간이 지나면 상대적으로 안정한 침철석이나 적철석 혹은 레피도크로사이트로 변한다(Liu *et al.*, 2010). 페리하이드라이트가 다른 광물로 바뀌는 변환 반응(transform reaction)에 대해서는 그 동안 많은 연구가 있었으며, 어떤 요인에 의하여 변환 반응이 조절되는지 실내 실험을 통해 연구가 이루어졌다. 페리하이드라이트의 변환 반응에 영향을 미치는 요인 중 가장 중요한 것은 pH와 온도로 알려져 있다(Liu *et al.*, 2010; Das *et al.*, 2011a). 용존 성분의 존재 여부 또한 변환 반응에 중요한 영향을 미치는데, 이들 성분은 페리하이드라이트 표면에 흡착됨으로써 변환 반응을 방해하여 늦추는 것으로 보고되었다(Cornell and Schwertmann, 1979; Schwertmann and Murad, 1983, Cornell, 1985, 1988; Cornell and Giovanoli, 1987, 1988; Vempati and Loepert, 1989; Jambor and Dutrizac, 1998; Hui *et al.*, 2007; Ristić *et al.*, 2007; Das *et al.*,

2011b). 지금까지의 연구 결과, 측정된 변환 반응의 속도는 서로 많은 차이가 난다. 이는 변환 반응에 미치는 요인들이 서로 다른 것이 주원인이며, 페리하이드라이트의 침철석 전이량의 분석에 있어서 발생되는 오차로 인하여 나타나는 것으로 판단된다.

X-선 회절 분석은 광물의 정성 정량 분석을 위한 가장 강력한 방법으로 알려져 있다. 최근에는 X-선 회절 분석을 이용한 광물 정량법을 컴퓨터 프로그램화 하면서, 장비만 갖추면 방법에 대한 이론적인 깊은 이해 없이도 누구나 쉽게 접근할 수 있다(Bish and Post, 1989; Young, 1993). 하지만 X-선 회절 분석을 이용한 광물의 정량 분석은 결정도가 낮은 광물들, 특히 페리하이드라이트와 같이 표준 회절 패턴이 잘 갖추어져 있지 않은 광물들에 대해서는 분석 결과가 정확하지 않을 수 있다. 더욱이 아직도 많은 실험실에서는 필요한 X-선 회절 분석 장치와 컴퓨터 시스템을 갖추지 못하고 있다. 이러한 경우를 위해 간단하게 광물 정량을 할 수 있는 방법이 필요하다.

이 연구의 목적은 2-회절선 페리하이드라이트(이하 Fr)-침철석(이하 Gt) 혼합물(이하 FGM)의 X-선 회절 패턴 상의 회절선의 강도비(intensity ratio)를 이용하여 정량적으로 Fr과 Gt의 함량을 결정한 후, 이를 이용하여 변환 반응의 속도(상수)를 계산하고 이를 기존 연구의 속도 상수와 비교해 보는 것이다. X-선 회절선의 강도비를 이용하여 광물의 함량을 결정하는 방법은 복잡한 계산 없이 단순히 정해진 회절선의 강도를 측정하면 될 뿐만 아니라, 매번 분석할 때마다 강도비를 이용한 검량식(working curve)를 따로 구할 필요가 없다. 2-회절선 페리하이드라이트의 침철석 전이량을 결정하는 분석에 있어서 이 연구에서 제시한 검량식이 도움이 될 수 있을 것으로 기대한다.

2. 연구 방법

2.1 광물 합성과 혼합물의 X-선 회절 분석

순수한 Fr과 Gt를 각각 실험실에서 따로 합성하

였다. Fr은 Eggleton and Fitzpatrick (1988)의 방법을 변형한 Yu *et al.* (2002)의 방법을 따라 다음과 같이 합성하였다: 1) 2L 5 μ M Fe(NO₃)₃·9H₂O 용액을 준비한다. 2) 1M NaOH 용액을 더해 pH를 5로 맞춘다. 3) 잠시 후 침전이 완결되면 5분 동안 약 7000G의 속도로 원심 분리하여 침전물을 모은다. 4) 원심분리된 침전물을 50°C에서 말린다. Gt는 Cornell and Giovanoli (1985)의 방법에 따라 합성하였다. 합성 용액의 pH를 12로 맞추는 것을 제외하고 Fr 합성과 기본적으로 같다.

합성된 순수한 Fr과 Gt를 섞어 10, 30, 50, 70, 및 90 중량% Gt 함량을 갖는 FGM을 만들었다. 순수한 Fr, 순수한 Gt 그리고 위 FGM을 X-선 회절 분석하였다. X-선 회절분석은 강원대학교 지질학과에 설치된 Rigaku Dmax 2200v를 사용하여 수행하였으며 Cu 타겟으로부터 X-선을 발생시켰다. 이때 X-선 회절 분석 조건은 속도 1°/분, 주사 범위 2 θ 10-70°, 주사 간격 0.02°, 전압 전류 40 kV 30 mA, 그리고 슬릿 1°-1°-0.15 mm이다.

2.2 Fr -Gt 변환 반응 실험

2.1의 방법으로 준비한 Fr 합성용액을 25°C 물중탕에서 약 한달 정도 보관하여 Gt로 변환되도록 하

였다. 변환 반응이 일어나는 동안 주기적으로 침전물 시료를 채취하였다. 실험 시작 후 2, 4, 7, 12, 20, 그리고 28일이 지난 후 실험 용액의 부분 시료 0.3 L를 채취 즉시 여과 및 원심분리를 하였고, 걸러진 반응 침전물은 50°C 조건에서 건조시킨 후 X-선 회절 분석하였다. 이 때의 X-선 회절 분석 조건은 2.1과 같다. 변환 실험 동안 pH는 처음 4.76에서 28일 후에는 4.86으로 측정되어 거의 변화하지 않은 것으로 나타났다.

3. 결과 및 토의

3.1 합성 Fr, Gt, 및 FGM의 X-선 회절 패턴

그림 1은 순수한 Fr, Gt, 그리고 FGM의 X-선 회절 분석 결과이다. Fr에 비해 훨씬 결정도가 좋은 Gt 때문에, Gt의 함량이 50%가 넘으면 Gt의 회절선에 비해 Fr의 회절선들이 상대적으로 분명치 않아짐을 알 수 있다. 하지만, 30에서 40° 2 θ 에 걸친 Fr의 회절선은 산포되긴 했으나 분명히 인식할 수 있음을 알 수 있다. 이 회절선의 피크 위치는 34.4° 2 θ 인데, 이것이 Fr의 가장 강한 회절선이며, Eggleton and Fitzpatrick (1988)이 제시한 (110) 격자($d=0.25$ nm)의 회절선이다. Gt의 가장 강한 회절선은 각각 21.1 및 36.6° 2 θ 에서

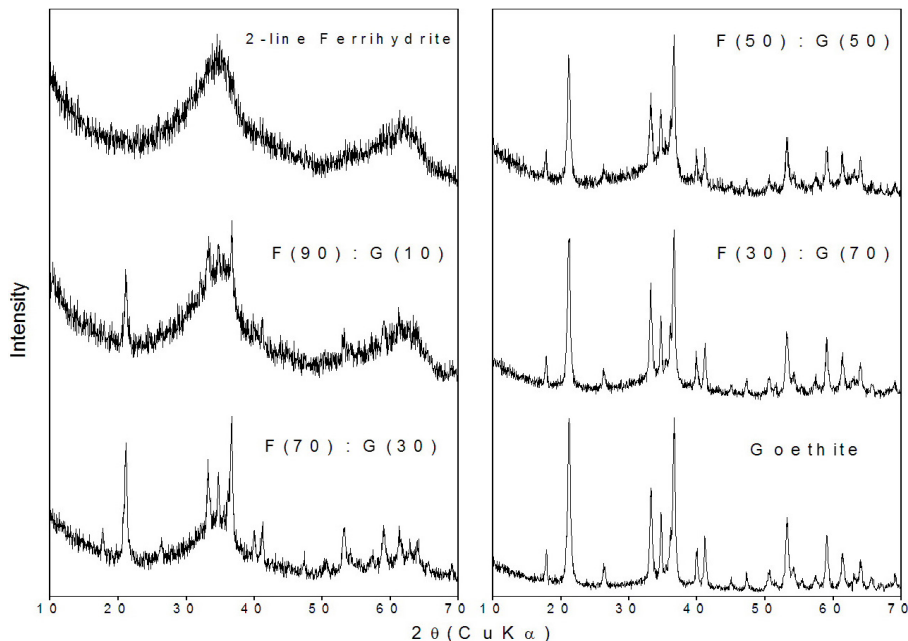


Fig. 1. XRD patterns of the synthesized Fr, Gt and FGM (F=Fr peaks, G=Gt peaks).

나타나는 (110) 및 (111) 회절선이다. 이중 (111) 회절선은 Gt의 양이 상대적으로 적을 때 34.4° 2θ 의 Fr 회절선과 구분하기 어려운 단점이 있다. 이에 반해 21.1° 2θ 의 (110) 회절선은 모든 조성의 FGM에서 뚜렷이 구분된다. 따라서, FGM의 조성을 평가하기 위해서는 Fr과 Gt 모두 (110) 회절선을 이용하는 것이 바람직하다.

앞서 언급한 바와 같이 각 광물의 회절선의 강도를 그대로 이용하여 FGM의 조성을 파악하는 것은 바람직하지 않다. 이는 회절 분석 조건, 출력기에 의한 스케일링, 시료의 준비 상태 등에 따라 같은 양의 같은 광물이라도 다른 회절 강도를 보여줄 수 있기 때문이다. 이러한 문제점은 Fr과 Gt의 (110) 회절선 강도 비율을 이용하여 FGM의 조성을 계산함으로써

어느 정도 해결할 수 있다.

그림 2는 FGM의 Fr 및 Gt의 (110) 회절선 강도를 측정하는 방법을 보여주는 것이며, 그림 3 및 표 1은

Table 1. Intensity ratios of (110) peaks of Fr to Gt as a function of Gt content(%) of FGM.

% Gt	(110) peak intensity (in cm)		Intensity ratio
	Gt	Fr	
0	0	1.4	0.0
10	1.3	1.5	0.87
30	2.0	0.8	2.5
50	2.1	0.6	3.5
70	2.5	0.5	5.0
100	2.7	0.3	9.0

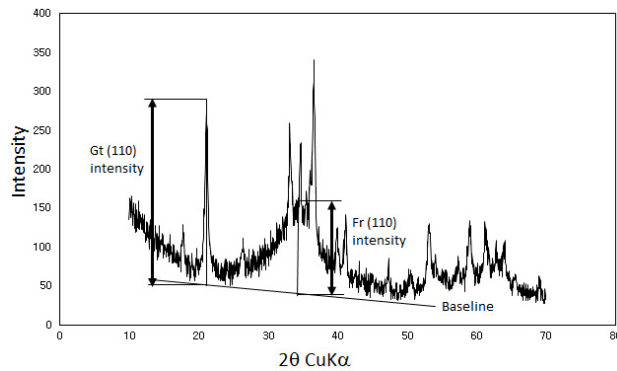


Fig. 2. Setting the baseline and measuring the peak intensities on the diffraction patterns.

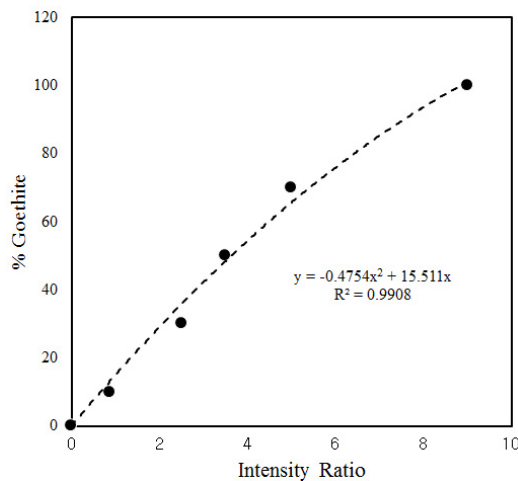


Fig. 3. The goethite content (in weight %) in FGM as a function of the intensity ratio of the (110) peaks of Gt to that of ferrihydrite.

이렇게 측정된 회절선 강도의 비, 즉 $y = (\text{Gt 회절선 강도}) / (\text{Fr 회절선 강도})$ 와 FGM 내 Gt의 함량(x %)와의 관계를 나타낸 것이다. 회절선 강도비와 함량과의 관계를 회귀분석하면 아래와 같은 식을 얻을 수 있다:

$$y = -0.4754x^2 + 15.511x \quad (1)$$

위 회귀선의 $R^2 = 0.9904$ 이다. 이 식을 통해 Fr-Gt 변환 실험 결과 얻어진 FGM의 조성을 계산하였다.

3.2 Fr-Gt 변환 속도

그림 4는 Fr-Gt 변환 실험 결과 얻어진 FGM의 X선 회절 분석 패턴이다. 불안정한 Fr이 시간이 지남에 따라 Gt로 바뀌면서 Gt 회절선이 점점 뚜렷해지는 것을 알 수 있다. Gt 회절선은 실험 시작 7일 후 구분할 수 있고, 28일이 지난 후에는 모든 회절선을 알아볼 수 있다. 앞서 기술한 방법을 사용하여 이 회절 패턴으로부터 Gt의 함량을 계산하였으며, 표 2에 그 결과를 정리하였다.

만일 Fr-Gt의 변환 반응이 1차 반응(first order reaction)이라면, 반응 후 남은 Fr의 비율(F)은 아래와 같은 시간의 함수로 계산할 수 있다.

$$-\ln(F) = kt \quad (2)$$

위 식에서 $F = (\text{남은 Fr의 양}) / (\text{원래 Fr의 양})$, $k = \text{변환 반응 속도 상수}$, 그리고 $t = \text{경과 시간}$ 이다. F 는 계산된 Gt의 함량(W)으로부터 다음과 같이 계산하였다:

$$F = 1 - W/100 \quad (3)$$

그림 5a는 실험 경과 시간에 따른 $-\ln(F)$ 값을 도식한 것으로, Fr-Gt 변환 반응이 단순한 단일 일차 반응이 아닌 것을 나타낸다. 반응 초기에는 변환 속도가 매우 느리며, 이때의 반응 속도 상수(초기 반응 속도 상수, 그림 5b 추세선의 기울기)는 $2.15 \times 10^{-4} / \text{day}$ 로 매우 낮은 값을 갖는다. 20일이 지난 후에 반응 속도는 갑자기 증가하는데, 이때의 반응 속도 상수(2기 반응 속도 상수)는 $1.24 \times 10^{-2} / \text{day}$ 로 초기에 비해

Table 2. Estimated Gt contents of the precipitates from Fr-Gt transformation experiment.

Elapsed time (days)	Intensity Ratio	Estimated Gt%
2	6.90×10^{-4}	1.07×10^{-2}
4	6.62×10^{-3}	1.03×10^{-1}
7	1.25×10^{-2}	1.94×10^{-1}
12	1.33×10^{-2}	2.07×10^{-1}
20	2.85×10^{-2}	4.43×10^{-1}
28	6.47×10^{-1}	9.84

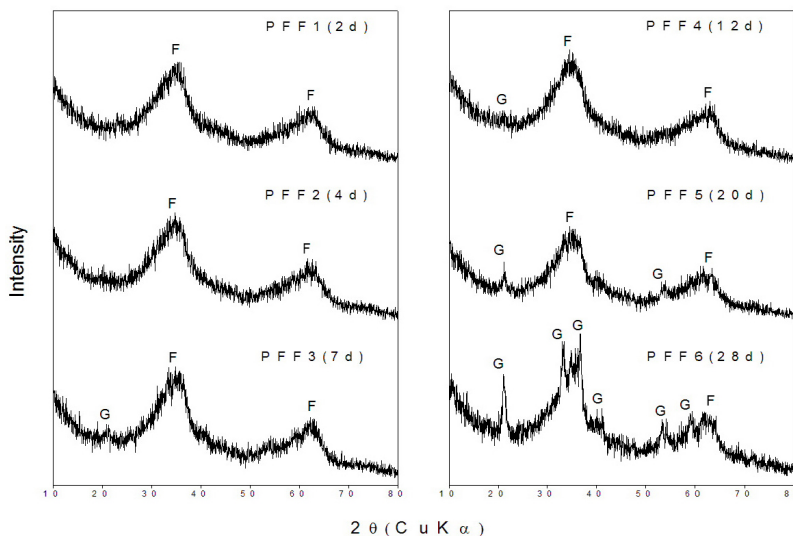


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the precipitates from the Fr-Gt transformation experiments (F=Fr peaks, G=Gt peaks).

약 60배 정도 빨라졌음을 알 수 있다.

Fr-Gt 변환 반응의 반응 반시간(half time of reaction; $\tau_{1/2}$)은 다음 식에 의해 계산 된다:

$$\tau_{1/2} = \ln 2 / k \quad (4)$$

식(4)에 따라 계산하면, 변환 반응의 반응 반시간은 초기에는 3224일이지만, 나중에는 56일에 불과한 것으로 나타난다.

많은 연구자들이 Fr-Gt 변환 반응에 대해 연구하였지만, 반응 속도 상수를 정확하게 보고한 경우는 많지 않다. Das *et al.* (2011a)는 pH와 온도 조건을 변화시키는 일련의 변환 실험을 수행하며 반응 속도를 측정하였는데, 이 연구와 가장 비슷한 조건인 pH=7, 25°C에서 1.77×10^{-3} /day의 반응 속도 상수를 얻었다. 이 값은 이 연구의 초기와 2기 반응 속도 상수의 중간 값을 갖는 점을 주목할 만하다.

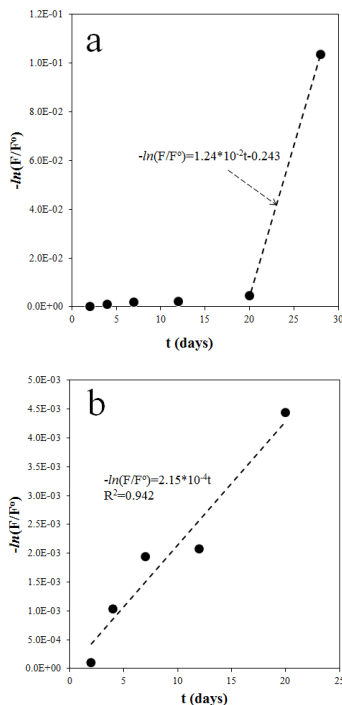
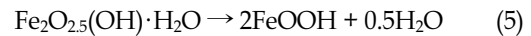


Fig. 5. Plot of the negative logarithm of the fraction of residual Fr versus time in the transformation experiment. a; the whole data with the line indicating the rate of the second transformation stage. b; the data of the first stage of transformation with the linear regression line (broken line).

그림 5에서 보이는 것처럼 Fr-Gt의 변환 반응이 초기와 2기가 단계별로 왜 그렇게 확연히 다른지에 대한 이유는 분명치 않다. 이와 비슷한 현상은 미생물의 접종 실험에서도 흔히 관찰되는데, 미생물이 본격적인 대사에 앞서 적응하는데 시간이 걸리기 때문인 것으로 알려져 있다. Fr-Gt 변환 반응에서도 Fr과 수용액 간의 계면에서 Gt로 변환되기 위한 준비 단계의 화학적 변화가 진행되는 것으로 추정되는데, 이에 대해서는 좀 더 자세한 연구가 필요하다.

Fr의 화학식을 $\text{Fe}_2\text{O}_{2.5}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 라고 하면(Yu *et al.*, 2002), Fr-Gt 변환 반응식은 아래와 같이 표현할 수 있다.



즉 이 변환 반응은 광물의 재구성과 함께 진행되는 탈수반응임을 알 수 있으며, 따라서 반응 속도를 결정하는 주 요인은 온도와 물의 활동도(activity)가 되어야 한다. Das *et al.* (2011a, 2011b)을 비롯한 많은 연구자들이 pH가 변환 반응의 매우 중요한 요소로 지적하였는데 이는 아마도 수용액의 수소 이온 농도가 변환 반응에 간접적으로 작용한 결과인 것으로 생각되며 이에 대해서도 심도 있는 연구가 필요하다.

4. 결 론

FGM의 광물 조성 정량을 위해 Fr 및 Gt의 (110) X-선 회절선 강도의 비율을 이용하는 것은 매우 효율적인 방법으로 판명되었다. 광물 정량에 이용되는 식을 이용하여 Fr-Gt 변환 반응의 속도를 계산한 결과, 변환 반응은 최소 두 단계의 과정을 거치는 것으로 나타났다. 첫 번째 단계의 반응 속도 상수는 2.15×10^{-4} /day이고, 두 번째 단계의 반응 속도 상수는 1.24×10^{-2} /day로 두 번째 반응 속도가 초기보다 60배 정도 빠른 것으로 나타났다. 초기 반응 속도가 느린 이유는 Fr이 Gt로 변환하기에 필요한 적절한 화학적 적응 과정 때문인 것으로 추측된다. Fr-Gt 변환 반응의 반응식을 보면, 광물의 재구성 및 탈수 과정만 있어, 대부분의 연구자들이 중요한 요소로 고려하고 있는 pH의 역할은 간접적인 것으로 판단된다. Fr-Gt 변환 반응의 화학적 적응 과정과 pH의 역할에 대해서는 추후 심도 있는 연구가 필요하다.

사 사

이 연구는 2014년도 강원대학교 대학회계 학술연구 조성비로 수행하였으며(관리번호-120141508), 일부 국토교통과학기술진흥원 건설기술연구사업 13 건설연구S03 “터널사공 중 디지털 맵핑을 통한 온라인 암판정 기술 및 운영모델 개발” 과제의 지원을 받아 수행되었다. X-선 회절 분석에 많은 도움을 주신 강원대학교 지질학과 노진환 교수, 그리고 이 논문의 부족한 부분을 크게 개선하도록 도움을 주신 두분의 익명 심사자께도 감사드린다.

REFERENCES

Bish, D.L. and Post, J.E., eds., 1989, Modern powder Diffraction, Reviews in mineralogy, V. 20. Mineralogical Society of America, 369 p.

Chukhrov, F.V., Zvyagin, B.B., Gorshkov, A.I., Yermilova, L.P. and Balashova, V.V., 1974, Ferrihydrite. *International Geology Review*, 10, 1131-1143.

Cornell, R.M., 1985, Effect of simple sugars on the alkaline transformation of ferrihydrite into goethite and hematite. *Clays and Clay Minerals*, 33, 219-227.

Cornell, R.M., 1988, The Influence of some divalent cations on the transformation of ferrihydrite to more crystalline products. *Clay Minerals*, 23, 329-332.

Cornell, R.M. and Giovanoli, R., 1985, Effect of solution conditions on the proportion and morphology of goethite formed from ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 38, 469-476.

Cornell, R.M. and Giovanoli, R., 1987, Effect of silicate species on the transformation of ferrihydrite into goethite and hematite in alkaline media. *Clays and Clay Minerals*, 35, 21-28.

Cornell, R.M. and Giovanoli, R., 1988, The influence of copper on the transformation of ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) into crystalline products in alkaline media. *Polyhedron*, 7, 385-391.

Cornell, R.M. and Schwertmann, U., 1979, Influence of organic anions on the crystallization of ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 27, 402-410.

Das, S., Hendry, M.J. and Dugan, J.E., 2011a, Transformation of two-line ferrihydrite to goethite and hematite as a function of pH and temperature. *Environmental Science & Technology*, 45, 268-275.

Das, S., Hendry, M.J. and Dugan, J.E., 2011b, Effects of adsorbed arsenate on the rate of transformation of 2-line

ferrihydrite at pH 10. *Environmental Science & Technology*, 45, 5557-5563.

Eggleton, R.A. and Fitzpatrick, R.W., 1988, New Data and a Revised Structural Model for Ferrihydrite. *Clays and Clay minerals*, 36, 111-124.

Hui, L., Ping, L., Meiyang, Z., Yu, W. and Yuhan, S., 2007, Fe(II)-induced transformation from ferrihydrite to lepidocrocite and goethite. *Journal of Solid State Chemistry*, 180, 2121-2128.

Jambor, J.L. and Dutrizac, J.E., 1998, Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chemical Reviews*, 98, 2549-2585.

Liu, H., Ma, M., Qin, M., Yang, L. and Wei, Y., 2010, Studies on the controllable transformation of ferrihydrite. *Journal of Solid State Chemistry*, 183, 2045-2050.

Liu, J., Zhu, R., Xu, T., Xu, Y., Ge, F., Xi, Y. and Zhu, J., 2016, Co-adsorption of phosphate and zinc(II) on the surface of ferrihydrite. *Chemosphere*, 144, 1148-1155.

Martinez, C.E. and McBride, M.B., 1998, Coprecipitates of Cd, Cu, Pb and Zn in iron oxides: Solid phase transformation and metal solubility after aging and thermal treatment. *Clays and Clay minerals*, 46, 537-545.

Ristić, M., De Grave, E., Musić, S., Popović, S. and Orehovec, Z., 2007, Transformation of low crystalline ferrihydrite to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in the solid state. *Journal of Molecular Structure*, 834-836, 454-460.

Schwertmann, U. and Murad, E., 1983, Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 31, 277-284.

Schwertmann, U. and Taylor, R.M., 1989, Iron Oxides. *Minerals in Soil Environments*, 1, 379-438.

Seda, N.N., Koenigsmarka, F. and Vadas, M.T., 2016, Sorption and coprecipitation of copper to ferrihydrite and humic acid organomineral complexes and controls on copper availability. *Chemosphere*, 147, 272-278.

Vempati, R.K. and Loepert, R.H., 1989, Influence of structural and adsorbed Si on the transformation of synthetic ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 37, 273-287.

Young, R.A., 1993, The Rietveld Method, Intl. Union of Crystallographers Monograph on Crystallography, V. 5. Oxford University Press, 298 p.

Yu, J.-Y., Park, M. and Kim, J., 2002, Solubilities of synthetic schwertmannite and ferrihydrite. *Geochemical Journal*, 36, 119-132.

Received : March 19, 2016

Revised : April 14, 2016

Accepted : April 18, 2016