Cr（Ⅲ）在不同氧化还原环境中的转化

李刚[1]，王聪[1]，解科峰[2]，魏小雅[3]，牛宏[4*]

1. 中南安全环境技术研究院股份有限公司，武汉 430051；
2. 湖北省水利水电规划勘测设计院有限公司，武汉 430070；
3. 湖北机场集团有限公司，武汉 430302；
4. 中南民族大学资源与环境学院，武汉 430074

第一作者，E-mail：tonglin162@163.com

* 通信作者，E-mail：niuhong@scuec.edu.cn

2024-07-17 收稿；2024-09-28 修回；2024-09-30 接受

基金项目：中央高校基本科研业务费专项资金项目(CZY23011)

中图分类号：X50　　文章编号：2096-8523(2025)02-0389-12　　doi: 10.19509/j.cnki.dzkq.tb20240407

摘　要：当环境处在氧化还原波动时，含 Fe(Ⅱ)黏土矿物如何影响 Cr(Ⅲ)的吸附解吸和价态转化，值得深入研究。通过制备氧化态、还原态、还原再氧化态 3 种不同状态的蒙脱石，对 Cr(Ⅲ)进行了吸附实验，测定吸附值、Fe(Ⅱ)/总 Fe、羟基自由基浓度以及价态变化，并且对吸附前后的蒙脱石固体材料进行了 X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外吸收光谱仪(FTIR)表征。结果显示，氧化态和还原态蒙脱石对 Cr(Ⅲ)的吸附率随 pH 值的增大而增加，还原态蒙脱石吸附率最高，因为铁含量最高，这 2 种状态下不发生价态变化。而还原再氧化态蒙脱石的吸附率最小，是由于 Fe(Ⅱ)迅速将氧气活化产生羟基自由基，Cr(Ⅲ)被迅速氧化为 Cr(Ⅵ)，pH 值越低，氧化率越高，在 8 h 测得 Cr(Ⅵ)又被还原性物质 Fe(Ⅱ)再次还原为 Cr(Ⅲ)。通过 Fe(Ⅱ)/总 Fe 值及羟基自由基浓度变化，验证了氧化还原环境发生改变，Fe(Ⅱ)的消耗率和羟基自由基的生成率有较高的相关性。通过实验可以发现，还原再氧化后会产生羟基自由基，影响 Cr(Ⅲ)的吸附解吸，并且强氧化性的羟基自由基可以氧化 Cr(Ⅲ)为有毒的 Cr(Ⅵ)，验证了地下环境氧化还原波动后会使铬出现“返黄”的假定。

关键词：三价铬 (Cr(Ⅲ))；氧化还原；吸附解吸；羟基自由基

重金属铬广泛应用于冶金、制革、电镀等工业活动中，导致大量废弃物产生并扩散至土壤环境[1-2]。铬在土壤中常以三价(Cr(Ⅲ))和六价(Cr(Ⅵ))2 种稳定价态存在[3]，Cr(Ⅲ)通常以氢氧化物(如 $Cr(OH)_3$)形式存在[4]，活性较低，溶解性和迁移性较小，容易吸附固定在土壤中，对动植物的危害相对较小，而 Cr(Ⅵ)常以游离态阴离子含氧酸根的形式存在[1]，活性高，迁移能力强，对动植物的危害远大于 Cr(Ⅲ)。现阶段修复铬污染土壤通常是化学和生物吸附，以及使用各种有机和无机改良剂将有毒的 Cr(Ⅵ)还原为毒性较低的 Cr(Ⅲ)再固定[5-9]，然而，修复完成后土壤中重新生成 Cr(Ⅵ)的现象时有发生[10-11]，说明 Cr(Ⅲ)发生了“返黄”，对“返黄”的研究大多讨论由锰氧化物的氧化作用导致[12-13]，而对其他因素关注较少。含铁黏土矿物在地下介质中广泛存在，地下环境为还原环境[14]，其中赋存的多种还原剂如土壤腐殖质、Fe(Ⅱ)、黄铁矿(FeS_2)、磁铁矿(Fe_3O_4)[15]，能够快速将氧化还原活性元素降至低价态[16]。在地表水交互等自然扰动和人工补给地下水等人为扰动因素下，地下水与氧气接触，地下环境介质中的 Fe(Ⅱ)可以活化氧气生成羟基自由基[14]，羟基自由基是一种强氧化性物质[17]，已有研究证实其可以降解多种污

著录信息：李刚，王聪，解科峰，等. Cr(Ⅲ)在不同氧化还原环境中的转化 [J]. 地质科技通报，2025，44(2)：389-400.
LI Gang, WANG Cong, XIE Kefeng, et al. Transformation of Cr(Ⅲ) in different redox environments[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2025, 44(2): 389-400.

© Editorial Office of Bulletin of Geological Science and Technology. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.　https://dzkjqb.cug.edu.cn

染物, 如四环素、三氯乙烯、邻苯二甲酸二乙酯和苯酚等有机污染物[14, 18-20], 也可以将 As(Ⅲ)氧化从而去除[20], 但是, 较少研究其对 Cr(Ⅲ)的影响。研究表明在降解污染物的过程中, 环境介质(如 pH 值)的改变会对降解产生影响[21]。黏土矿物作为一种吸附性极强的物质, 可以有效吸附重金属[22], 黏土矿物中存在的 Fe(Ⅱ)本身还是一种还原性物质[23]。因此, 当环境的氧化还原波动时, 关于含 Fe(Ⅱ)黏土矿物如何影响 Cr(Ⅲ)的吸附解吸和价态转化, 特别是 Cr(Ⅵ)解毒后的 Cr(Ⅲ)是否会被重新氧化, 值得深入研究。

本研究旨在揭示含铁黏土矿物在氧化还原环境变化下对 Cr(Ⅲ)的吸附解吸和价态转化机理, 探究 Fe(Ⅱ)生成羟基自由基的机理和对 Cr(Ⅲ)氧化的影响, 并考虑土壤环境介质(如: pH 值)对 Cr(Ⅲ)的吸附解吸和价态转化的影响, 以深入理解 Cr(Ⅲ)处于氧化还原波动环境下的迁移转化, 为 Cr 污染场地修复后 Cr(Ⅲ)可能的再氧化提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 材料制备

在土壤和地下沉积物中广泛存在含铁黏土矿物, 黏土矿物具有氧化还原活性, 铁的循环过程对铬的影响较大。已有研究表明蒙脱石可以作为重金属吸附剂的修复潜力, 如吸附水溶液中的三价砷和五价砷[24], 二价铜和二价镍[25]。蒙脱石通过表面介导还原固定氧化还原敏感污染物的能力对于受污染土地的评估和修复具有重要意义。蒙脱石是由颗粒极细的含水铝硅酸盐构成的层状矿物, 蒙脱石的层间结构由 1 个八面体氧化铝片夹在 2 个相对的四面体二氧化硅片之间, 蒙脱石片层发生离子的类质同象替换、产生层电荷, 从而使金属阳离子进入蒙脱石的层间域吸附固定, 对重金属阳离子具有良好的吸附作用。故选取蒙脱石为吸附剂, 实验用蒙脱石 SWy-3 购自美国黏土矿物协会(西拉斐特, 印第安纳州, 美国), 其含铁率为 2.3%, 平均比表面积为 65.2 m^2/g[26]。

1.1.1 氧化态蒙脱石的制备

将 240 mL 浓度为 1 mol/L 的碳酸氢钠与 10 mL 浓度为 0.9 mol/L 的柠檬酸钠混合制成缓冲溶液(pipes 缓冲溶液), 取 25 mL pipes 缓冲溶液和 40 mL 超纯水, 加入干燥厌氧瓶中, 再加入 6.0 g 蒙脱石 SWy-3 并混匀, 放入 70℃ 的水浴锅中加热 4 h。加热结束后, 自然冷却 1 h。将冷却后的厌氧瓶小心打开, 倒入 50 mL 离心管中, 10000 r/min 转速下离心 2 min, 倒掉上清液, 加入浓度为 1 mol/L 的 NaCl 溶液, 10000 r/min 转速下离心清洗 1 次, 倒掉上清液, 加入超纯水再离心清洗 3 次。最后倒掉上清液, 加入 40 mL 超纯水得到氧化态蒙脱石储备液, 倒入试剂瓶中密封。

1.1.2 还原态蒙脱石的制备

取 25 mL pipes 缓冲溶液和 40 mL 超纯水, 加入 6.0 g 蒙脱石 SWy-3 后, 混匀并通入氮气, 通氮气 45 min 后, 加入 0.5 g 连二亚硫酸钠后立即密封, 摇匀。放入 70 ℃ 的水浴锅中加热 4 h, 加热结束后, 自然冷却 1 h。将冷却后的厌氧瓶转移至手套箱小心打开, 倒入 50 mL 离心管中, 密封好后移出手套箱, 10000 r/min 转速下离心 2 min, 转移至手套箱, 倒掉上清液, 密封, 加入无氧的浓度为 1 mol/L NaCl 溶液, 10000 r/min 转速下离心清洗 1 次, 转移至手套箱倒掉上清液, 加入无氧超纯水离心清洗 3 次。最后倒掉上清液, 加入 40 mL 无氧超纯水得到还原态蒙脱石储备液, 倒入试剂瓶中密封, 且保存在厌氧手套箱中。

1.1.3 还原再氧化态蒙脱石的制备

还原步骤与还原态蒙脱石的制备方法相同, 后续在使用时将还原态蒙脱石从手套箱中取出使其再次氧化后使用。

1.2 吸附实验

1.2.1 氧化态蒙脱石的吸附

首先测定氧化态蒙脱石中的含铁率, 进而计算出体系中所加的蒙脱石含量。取 1 mL 的氧化态蒙脱石于 10 mL 离心管中, 加入 3.6 mL 浓度为 3.6 mol/L 的 H_2SO_4 和 400 μL 质量分数为 48% 的 HF, 采用酸消解的方法, 将离心管放入摇床, 在 200 r/min 的转速下振荡溶解 6 h, 以保证矿物颗粒的破坏与铁离子的溶出, 将溶液过 0.45 μm 滤膜后测定。采用 1,10-菲罗啉法测定总铁和 Fe(Ⅱ), 由标准曲线计算 Fe(Ⅱ)浓度和总铁浓度。

取 33.74 mL 氧化态蒙脱石于反应瓶中, 加入 20 mL Cr(Ⅲ)标准溶液或 10 mL Cr(Ⅵ)标准溶液, 加入超纯水, 滴加 H_2SO_4 或 NaOH 调节初始 pH 值至 5, 7, 9, 模拟天然水体下的典型环境[27], 得到 100 mL 蒙脱石混合液, 摇匀, 最终蒙脱石质量浓度 20 g/L, Cr(Ⅲ)质量浓度 10 mg/L, Cr(Ⅵ)质量浓度 10 mg/L。进行吸附批实验, 将混合液分装 10 mL 至 50 mL 离心管中, 将离心管放入摇床, 在 200 r/min 的转速下震荡, 分别于 1, 2, 4, 8, 12, 24, 36, 48 h 取出用于后续测试。移出离心管, 取 2 mL 混合液于 10 mL 离心管中, 采用上述酸消解的方法, 将铁离子析出, 将滤液

过 0.45 μm 滤膜后，采用 1,10-菲罗啉法测定总铁和 Fe(Ⅱ)浓度。剩余混合液离心后，上清液用 0.22 μm 滤膜过滤，用火焰原子吸收光谱仪测得总铬浓度，用二苯碳酰二肼分光光度法测得 Cr(Ⅵ)浓度，换算成质量后，总铬减去 Cr(Ⅵ)算得 Cr(Ⅲ)浓度。沉淀加入浓度为 3 mol/L 的 HCl(比例为 1 g 沉淀：50 mL HCl)放入摇床消解 24 h，用于测沉淀中的总铬和 Cr(Ⅵ)，方法同上清液。实验平行重复 2 次。

1.2.2　还原态蒙脱石的吸附

在手套箱中取 28.96 mL 还原态蒙脱石于反应瓶中，加入 20 mL Cr(Ⅲ)标准溶液或 10 mL Cr(Ⅵ)标准溶液，加入超纯水，得到 100 mL 蒙脱石混合液，摇匀，最终蒙脱石质量浓度 20 g/L，Cr(Ⅲ)质量浓度 10 mg/L，Cr(Ⅵ)质量浓度 10 mg/L。后续实验步骤与氧化态蒙脱石吸附相同，所加的溶液均为充分通氮气后的无氧状态，将反应容器打开的步骤需在手套箱中进行。

1.2.3　还原再氧化态蒙脱石的吸附

将还原态蒙脱石移出手套箱，暴露于空气中搅拌 5 ~ 10 min 使体系通入氧气，后续实验步骤与氧化态蒙脱石吸附步骤相同。

1.3　测试方法

1.3.1　铬的测定

总铬的测定使用火焰原子吸收光谱仪，测定浓度后对比标准曲线换算成质量。Cr(Ⅵ)的测定采用二苯碳酰二肼分光光度法，移取 5 mL 混合溶液进行离心操作，取上清液转移至 50 mL 比色管中，用水稀释至标线。加入 0.5 mL 体积比为 1∶1 H_2SO_4 溶液和 0.5 mL 体积比为 1∶1 H_3PO_4 溶液，摇匀。加入 2 mL 显色剂，摇匀。5 ~ 10 min 后，在 540 nm 波长下，用 10 mm 的比色皿，以水做参比，用紫外分光光度计测定吸光度，对比标准曲线可查得 Cr(Ⅵ)的含量。根据守恒原则，总铬质量减去 Cr(Ⅵ)质量得到 Cr(Ⅲ)质量。

1.3.2　铁的测定

总铁和 Fe(Ⅱ)的测定采用 1,10-菲罗啉法，Fe(Ⅱ)的测定方法为：取 200 μL 滤液于 25 mL 比色管中，依次加入 1 mL 质量分数为 0.5% 的 1,10-菲罗啉溶液、5 mL 浓度为 5 mol/L 的乙酸铵缓冲溶液，加入超纯水至 25 mL 标线，摇匀后避光显色 15 min，将获得的溶液用 10 mm 比色皿，以水为参比，在波长 510 nm 处用紫外分光光度计测量吸光度，由标准曲线算得 Fe(Ⅱ)浓度。总铁的测定原理是先将溶液中 Fe(Ⅲ)全部还原为 Fe(Ⅱ)再测定，取 200 μL 滤液于 25 mL 比色管中，依次加入 2 mL 质量分数为 10% 的盐酸羟胺、1 mL 质量分数为 0.5% 的 1,10-菲罗啉溶液、5 mL 浓度为 5 mol/L 的乙酸铵缓冲溶液，加入超纯水至 25 mL 标线，摇匀后避光显色 15 min。将获得的溶液用 10 mm 比色皿(以水为参比)，在波长 510 nm 处用紫外分光光度计测量吸光度，由标准曲线算得总铁浓度[28]。

1.3.3　羟基自由基的测定

使用高效液相(HPLC)测定对羟基苯甲酸。将乙腈和质量分数为 0.1% 的三氟乙酸按体积比 35∶65 的比例混合，将其作为流动相。设置条件：测试波长 255 nm，柱温 30℃，流速 1 mL/min，运行时间 8 min。

取适量的蒙脱石于反应瓶中，再加入 25 mL 浓度为 20 μmol/L 的苯甲酸溶液和适量超纯水，得到 50 mL 的混合液，最终蒙脱石质量浓度 20 g/L、苯甲酸浓度 10 μmol/L。进行吸附批实验，将反应瓶放置在磁力搅拌器上搅拌，分别于 1, 2, 4, 8, 16, 24, 36, 48 h 移取 5 mL 溶液进行抽滤操作，将获得的滤液用 0.22 μm 的滤膜过滤后，取 0.5 mL 滤液和 0.5 mL 甲醇溶液于液相小瓶中用 HPLC 检测对羟基苯甲酸(*p*-HBA)的浓度，甲醇的作用是猝灭羟基自由基。测定还原态蒙脱石时实验操作在手套箱中进行，所加溶液为无氧状态，测定还原再氧化态蒙脱石时，将还原态蒙脱石从手套箱中取出进行操作。测试结束后，运用式(1)进行换算，得到羟基自由基的浓度。

$$C_{\cdot OH} = 5.87 \times C_{HBA}, \quad (1)$$

式中：$C_{\cdot OH}$ 为羟基自由基的浓度，mol/L；C_{HBA} 为对羟基苯甲酸的浓度，mol/L。

1.4　材料表征

本实验采用 ESCALAB250Xi X 射线光电子能谱仪，采用单色 Al Kαx 射线源(入射光子的能量 $h\nu$= 1 486.6 eV)。以 C(1s)能级(284.8 eV)作为参考结合能。采用高分辨光谱法测定了蒙脱石表面铁和铬的价态和质量分数。在减去智能基线(avantage 5.52)后，使用高斯−洛伦兹峰形状的最小二乘法拟合高分辨率光谱。X 射线衍射技术 XRD(X-ray diffraction)，通过对材料进行射线衍射，分析其衍射图谱，获得材料的成分、材料内部原子或分子的结构或形态等信息。本实验采用 D8-Advance 型号衍射仪扫描样品，以铜靶，Kα 为射线源(波长 λ=0.154 18 nm)，扫描范围为 0° ~ 90°，步长为 0.04°，量程为 1 000 cm/s，电压为 40 kV，电流 40 mA。FTIR(Fourier transform infrared spectroscopy)是指傅立叶变换红外吸收光谱仪，本实

验使用 ANTARIS Ⅱ型傅里叶红外光谱仪分析测试，确定材料中官能团的变化。

2　结果与讨论

2.1　不同氧化还原环境对 Cr（Ⅲ）吸附的影响

蒙脱石对 Cr(Ⅲ)的吸附效能可以通过测定沉淀中 Cr(Ⅲ)浓度进行量化评估，图 1 展示了不同初始 pH 值环境下，氧化态、还原态、还原再氧化态蒙脱石在 Cr(Ⅲ)吸附方面的差异性，发现吸附反应均在 1 h 内快速发生，这与蒙脱石的强吸附性能有关[29]。通过对 3 种状态蒙脱石在不同 pH 值条件下对 Cr(Ⅲ)的吸附率进行分析(表 1)，发现 pH 值分别为 7 和 9 时的吸附率高于 pH 值为 5 的情况，这是因为当环境处于中性至碱性条件时，蒙脱石易于吸附 Cr(Ⅲ)形成难溶沉淀，吸附过程迅速达到平衡状态。特别在 pH 值为 9 时，3 种状态的蒙脱石在 1 h 内对 Cr(Ⅲ)的吸附率均达到最大值，与前人研究中土壤 pH 值增大导致 Cr(Ⅲ)吸附量增加的结果[30] 相吻合，主要是因为随着 pH 值的升高，氢氧根离子的活性增强，有利于 Cr(Ⅲ)的特定吸附过程。在 pH 值为 5 时，由于 H^+在蒙脱石中占据一部分吸附位点，导致 3 种状态蒙脱石吸附率均最低，值得注意的是，在此 pH 值条件下，3 种状态的蒙脱石在吸附 4 h 后均发生了解吸现象，这是由于 pH 值的降低促进了 Cr(Ⅲ)的移动和释放，解吸率分别为 2.9%，3.66%，1.33%。

氧化态在 pH 值为 5 时的吸附率最低，推测是低 pH 值下游离态的 Cr^{3+}离子与氧化态蒙脱石中的 Fe(Ⅲ)发生反应生成新物质，阻碍了 Cr^{3+}的吸附。相较于氧化态蒙脱石，还原态的蒙脱石在 3 组 pH 值条件下对 Cr(Ⅲ)的吸附率均增加，该状态下吸附率最大，这与其较高的铁含量有关。当还原态蒙脱石再次暴露于氧气中时，其吸附率相较于还原态有所降低。在 1 h 内，Cr(Ⅲ)迅速发生吸附，而在 1 ~ 8 h 内，Cr(Ⅲ)浓度逐渐降低，这可能是由于部分 Cr(Ⅲ)发生氧化反应生成 Cr(Ⅵ)，同时伴随着解吸过程，氧化的机制是先吸附至蒙脱石上再发生氧化。8 ~ 24 h 内 Cr(Ⅲ)浓度再次升高，是因为生成的 Cr(Ⅵ)发生了还原反应，还原的机制是 Cr(Ⅵ)在上清液中还原为 Cr(Ⅲ)再吸附至蒙脱石上。具体而言，pH 值为 5 条件下，Cr(Ⅲ)质量浓度在 1 h 达到 8.49 mg/L，8 h 降至 2.71 mg/L，24 h 升高至 6.28 mg/L，最终平衡质量浓度为 6.57 mg/L；pH 值为 7 条件下，Cr(Ⅲ)质量浓度在 1 h 达到 8.7 mg/L，8 h 降至 6.43 mg/L，24 h 升高至 8.59 mg/L，最终平衡质量浓度为 8.66 mg/L；pH 值为 9 条件下，Cr(Ⅲ)质量浓度在 1 h 达到 8.07 mg/L，8 h 降至 7.12 mg/L，24 h 升高至 7.66 mg/L，最终平衡质量浓度为 7.72 mg/L。pH 值为 5 条件下发生氧化再还原的程度最大，pH 值为 7 次之，pH 值为 9 最小，和价态变化相对应。

2.2　吸附过程中 Fe 的变化

蒙脱石中只有八面体 Fe，保险粉还原不改变八面体 Fe 的排布，因此氧化态和还原态蒙脱石中铁均占据八面体位，二者区别仅为 Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)的区别。图 2 显示的是在不同初始 pH 值条件下，蒙脱石吸附 Cr(Ⅲ)过程中 Fe(Ⅱ)/总 Fe 的变化，比值的变化一方面可以验证蒙脱石氧化还原环境是否发生了改变，另一方面 Fe(Ⅱ)的减少可以与羟基自由基的生成量相对应。还原态和还原再氧化态蒙脱石是蒙脱石经还原步骤得到的产物，因此其中的 Fe(Ⅱ)浓度远远高于氧化态蒙脱石，Fe(Ⅱ)/总 Fe 还说明了蒙脱石的还原能力差异，比值越大，还原能力越大，还原态蒙脱石还原能力最大，其次是还原再氧化态蒙脱石，氧化态蒙脱石还原能力最小。

在氧化态下的蒙脱石体系中，鉴于原始蒙脱石中 Fe 元素主要以 Fe(Ⅲ)形态存在，且反应过程中暴露于氧气环境，缺乏能够促使 Fe(Ⅲ)还原为 Fe(Ⅱ)的还原剂，因此在 3 组不同的 pH 值条件下，Fe(Ⅱ)

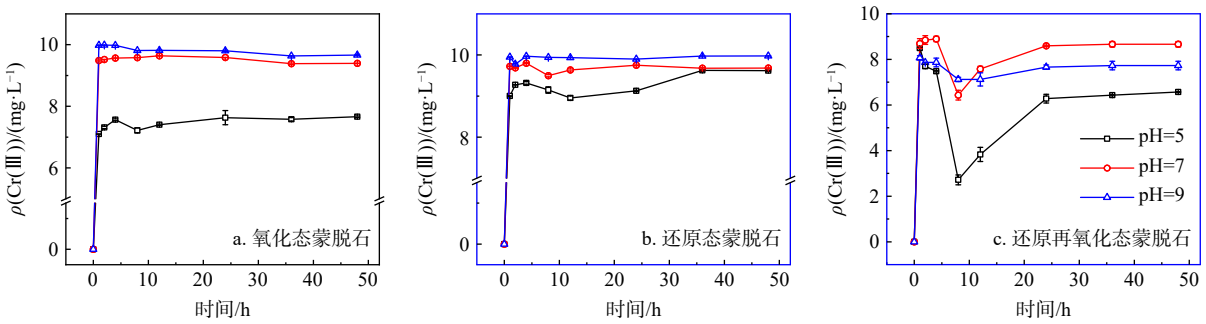


图 1　不同 pH 值条件下蒙脱石对 Cr(Ⅲ) 的吸附曲线

Fig. 1　Adsorption curves of Cr(Ⅲ) by montmorillonite under different pH conditions

表 1　不同 pH 值条件下蒙脱石对 Cr(Ⅲ) 的吸附率

Table 1　Adsorption rates of Cr(Ⅲ) by montmorillonite under different pH conditions　　吸附率/%

蒙脱石状态	pH=5	pH=7	pH=9
氧化态	76.62	93.93	96.64
还原态	96.19	96.80	99.76
还原再氧化态	65.68	86.62	77.30

与总 Fe 的比例保持稳定且较低。图 3a 呈现了氧化态蒙脱石在初始状态下 Fe 元素的 X 射线光电子能谱(XPS)图谱，其中 Fe 元素主要呈现 Fe(Ⅲ)形态，具体表现为在 713 eV 和 726.62 eV 处出现 Fe(Ⅲ)的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 特征峰[31]。同时，也观察到了位于 709.3 eV 和 722.39 eV 的 Fe(Ⅱ)的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 特征峰，这些峰对应于 FeO。在 716.36 eV 处出现的峰是 Fe(Ⅱ)的 $2p_{3/2}$ 特征峰[32]。在加入 Cr(Ⅲ)并反应 48 h 后的 XPS 图谱(图 3b)中，Fe(Ⅱ)与 Fe(Ⅲ)的比例变化不大。在还原态蒙脱石中，加入 Cr(Ⅲ)反应 48 h 后，在 713.1 eV 和 726.9 eV 处检测出 Fe(Ⅲ)的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 特征峰，Fe(Ⅱ)与 Fe(Ⅲ)的比例变化不大。在还原再氧化态蒙脱石中加入 Cr(Ⅲ)反应 48 h 后，和初始状态相比较，Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)的特征峰位置未发生改变，在 710.1 eV 和 723 eV 检测到 Fe(Ⅱ)的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 特征峰，在 713 eV 和 727.2 eV 检测到 Fe(Ⅲ)的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 特征峰，Fe(Ⅱ)与 Fe(Ⅲ)的比例由 37.88%∶62.12% 变为 25.48%∶74.52%，说明有 Fe 的氧化。

图 4 显示的是 3 种状态的蒙脱石在原始状态下和吸附 Cr(Ⅲ)反应 48 h 后的 XRD 谱图，均表现出了蒙脱石的特征峰，因为蒙脱石所含的成分较多导致衍射峰较多，可以发现蒙脱石在被还原后，也出现了 Fe_2O_3，衍射角在 62.3°，是通入了氧气的原因，Fe(Ⅱ)被氧化，在未加 Cr(Ⅲ)时，3 种状态蒙脱石均未检测出铬的峰。氧化态和还原态蒙脱石吸附了 Cr(Ⅲ)后，其在 54.8°衍射角位置出现了 Cr_2O_3，在还原再氧化态下，检测到 Cr(Ⅲ)被氧化为 Cr(Ⅵ)，但在 XRD 谱图中未检测到和 Cr(Ⅵ)相关的峰，原因是 Cr(Ⅵ)在混悬液中主要存在于上清液中，因此在蒙脱石固体中难以检测到，在该状态中可以发现 Fe(Ⅱ)被氧化为 Fe_2O_3 的形式。

铁的氧化还原在生物地球化学循环中作为电子受体和供体起着重要作用，对修复土壤和水污染物具有重要意义，FTIR 是通过探索与 Fe 配位的-OH 基团的弯曲和伸缩振动来表征蒙脱石中 Fe 配位结构的有效工具[33-34]。蒙脱石 Swy-3 是 2 个羟基位于空位同一侧的顺式八面体结构[35-36]，红外技术只能观察到共享羟基的阳离子对，八面体铁的氧化态和结构环境可以由相邻 2 个八面体阳离子(M-M-OH，M 代表金属)上的羟基的吸收带得出。图 5 是氧化态、还原态、还原再氧化态 3 种状态蒙脱石在未加铬的原始状态下的 FTIR 整体图谱，波数段在 500～4 000 cm^{-1}，由于只观察到与 Al-Al 和 Fe-Fe 相连的振动，推测只有这些实体共享羟基。由于在蒙脱石 Swy-3 中，活性 Fe(Ⅱ)物质只存在于 Al-Fe(Ⅱ)-OH 基团中[37]，且只会在还原状态下出现，但在谱图中并未发现其对应的吸收峰，未检测到 Fe(Ⅱ)-Fe(Ⅲ)和 Fe(Ⅱ)-Fe(Ⅱ)实体，推测是蒙脱石结构重排需要的活化能更高，而蒙脱石 Swy-3 不利于形成八面体结构，这与前人的研究结果一致[38]。可以观察到 821，1 575，3 560，3 630 cm^{-1} 4 个吸收峰，由于这 4 个位置的特征峰在还原态下强度都大幅降低，因此推测这 4 个特征峰均与 Fe(Ⅲ)有关。

在还原态时，818 cm^{-1} 处的吸收峰处于 M-M-OH 弯曲振动范围，推测为 Fe(Ⅲ)-Fe(Ⅲ)-OH 实体，1 575 cm^{-1} 吸收峰处的 Al-Fe(Ⅲ)-OH 带大幅减少，原理上推测应该是完全消失，这是通入少量氧气的原因，在再氧化态下该吸收峰重新出现，和氧化态一致，说明铁在被还原的过程中保留在蒙脱石晶格中，当再次氧化时被重新羟化。3 560 cm^{-1} 处于 M-M-

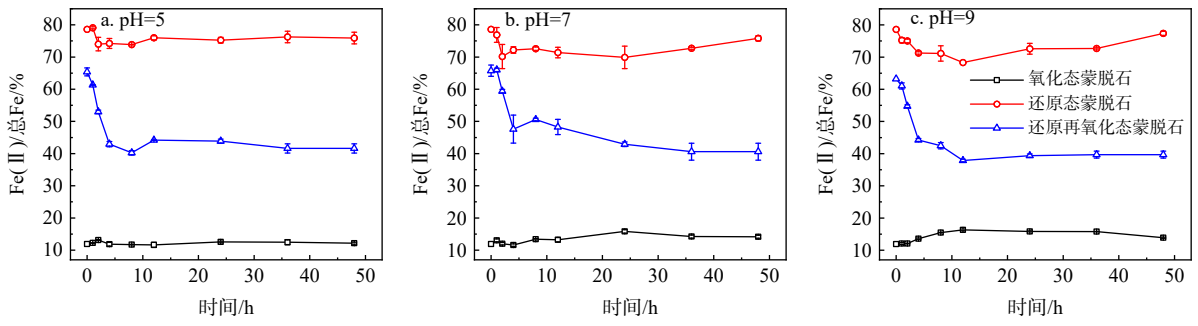


图 2　不同 pH 值条件下蒙脱石吸附 Cr(Ⅲ) 过程中 Fe(Ⅱ)/总 Fe 的变化

Fig. 2　Variations of Fe(Ⅱ)/total Fe ratio during the adsorption of Cr(Ⅲ) by montmorillonite under different pH conditions

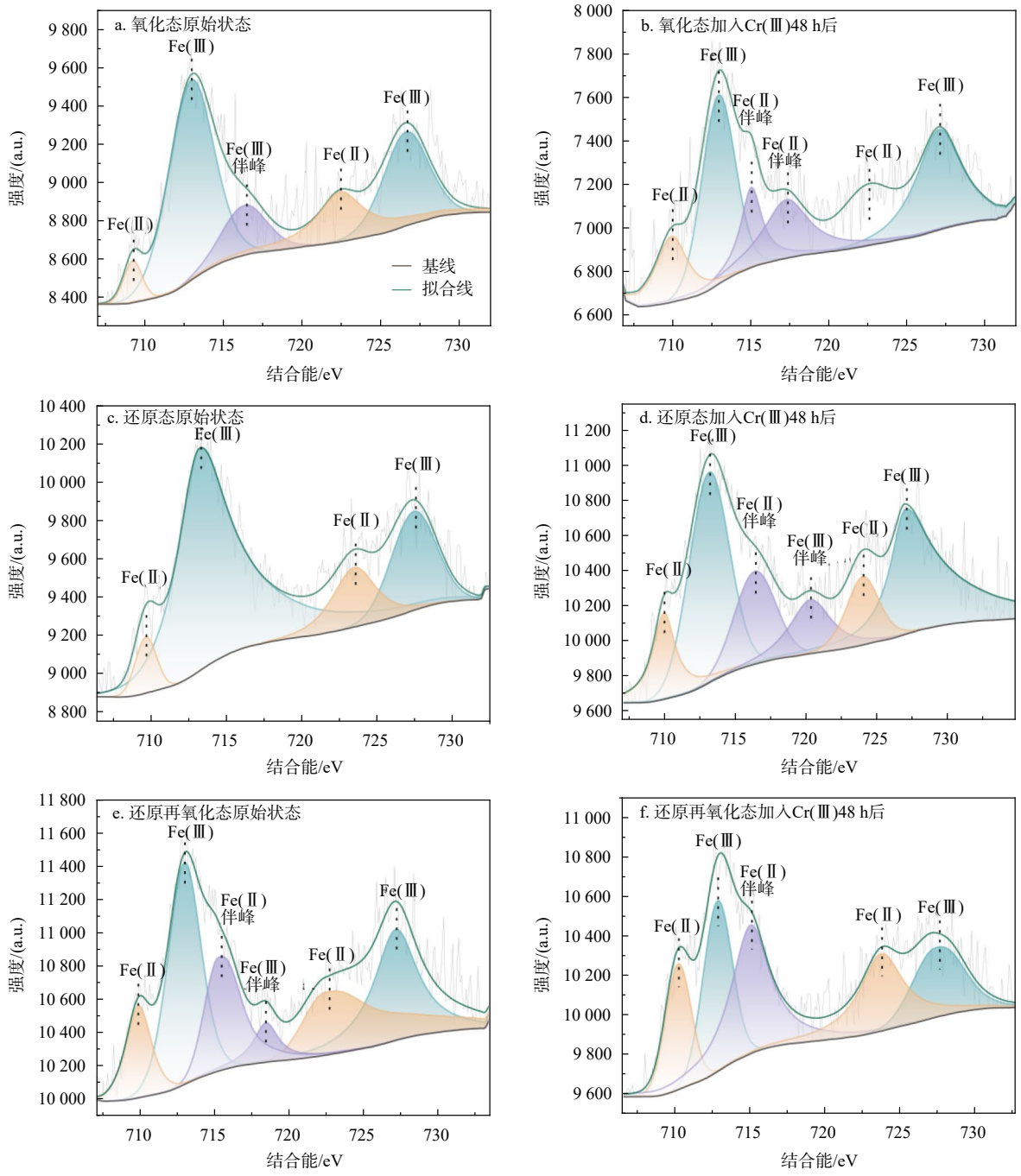


图 3　蒙脱石中 Fe 的 XPS 谱图

Fig. 3　XPS spectra of Fe in montmorilite

OH 拉伸振动范围，为 Al-Fe(Ⅲ)-OH 基团的伸缩带，在还原态中变到 3 556 cm^{-1} 位置，经再氧化后回到 3 560 cm^{-1}，说明蒙脱石的强烈脱羟基反应在再氧化过程中是可逆的[39]。还原态中 3 630 cm^{-1} 属于水分子的 H-O-H 拉伸振动，因为蒙脱石在还原的过程中会形成水分子，从而增强其对邻近-OH 基团的吸引力，吸收带位置转移到更高的波数[40]。Fe(Ⅲ)的还原伴随着去羟基化和结构重排，这些行为通过再氧化实现可逆[41]。

2.3　吸附过程中羟基自由基的产出

图 6 是在不同初始 pH 值的条件下，3 种状态蒙脱石产出羟基自由基的变化。处于氧化态环境时，蒙脱石中铁大多以 Fe(Ⅲ)的形式存在，而羟基自由基是由活化 Fe(Ⅱ)生成的，暴露空气中不足以生成羟基自由基，由图 2 也可以看出 Fe(Ⅱ)几乎没有被消耗。当蒙脱石被还原后，其中的 Fe(Ⅲ)大部分被还原为 Fe(Ⅱ)形式，且环境处于厌氧中，因此理论上也不会生成羟基自由基，但在实验室的环境中，用手

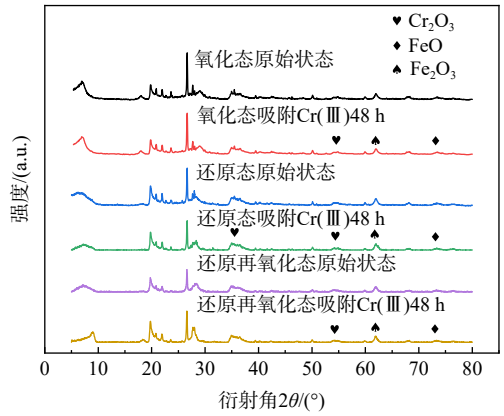


图 4　蒙脱石吸附 Cr(Ⅲ) 的 XRD 谱图

Fig. 4　XRD profiles of Cr(Ⅲ) adsorption by montmorillonite

套箱模拟无氧环境，实验操作过程中不可避免通入少量氧气，因此在还原态条件下测得少量羟基自由基的生成，由 Fe(Ⅱ)的变化量也可看出少量 Fe(Ⅱ)被消耗，但生成羟基自由基的浓度不足以氧化 Cr(Ⅲ)，实验中也未测得有 Cr(Ⅵ)生成。

当蒙脱石环境由还原态向氧化态过渡时，由于氧气通入，蒙脱石中的 Fe(Ⅱ)迅速将氧气活化产生大量羟基自由基，在不同初始 pH 值条件下羟基自由基的生成量有所差别，羟基自由基生成量大小顺序为：pH=5 > pH=7 > pH=9。初始 pH=5 条件下，羟基自由基生成量在 8 h 内快速发生并达到平衡，这是由于 Fe(Ⅱ)快速将氧气活化，此后 Fe(Ⅱ)氧化速率基本不变，羟基自由基产出量呈平缓状态，48 h 测得浓度为 224.06 μmol/L。pH=7 条件下，羟基自由基浓度在 12 h 前快速增加，此后速度减缓，但仍在增加，在 36 h 达到平衡，这是由于 Fe(Ⅱ)先迅速氧化，而后氧化速率减小，48 h 测得浓度为 135.65 μmol/L。pH=9 条件下最终生成的羟基自由基浓度最低，48 h 测得浓度为 94.4 μmol/L，该条件下 Fe(Ⅱ)在 24 h 氧化速率不变，因此在 24 h 时羟基自由基产出平缓，在 36 h 达到平衡。羟基自由基作为氧化剂，可以将 Cr(Ⅲ)氧化，因此羟基自由基生成量越大，氧化程度越大，这可以与 Cr(Ⅲ)的氧化程度相对应。由于羟基自由基的产生与 Fe(Ⅱ)的变化有关，羟基自由基累计量和 Fe(Ⅱ)变化量的趋势如图 7 所示，可以发现二者关联性很高(R^2>0.95)。羟基自由基的反应路径是还原态蒙脱石中 Fe(Ⅱ)给氧气电子形成 O^{2-}，进一步还原形成 H_2O_2，Fe(Ⅱ)与 H_2O_2 进一步反应形成羟基自由基，反应遵从 Haber-Weiss 机理[42]。

2.4　吸附过程中 Cr（Ⅲ）的价态变化

图 8 显示的是 Cr(Ⅲ)在不同初始 pH 值条件下，3 种不同状态蒙脱石吸附 Cr(Ⅲ)过程中发生的价态转化，由于体系中加入的总铬含量不变，因此可以用 Cr(Ⅵ)的生成浓度值来衡量 Cr(Ⅲ)的氧化程度。在氧化态环境中，Cr(Ⅲ)理论上可能会有部分被氧气氧化，但在实验中未测得有 Cr(Ⅵ)生成，是 Cr(Ⅲ)初

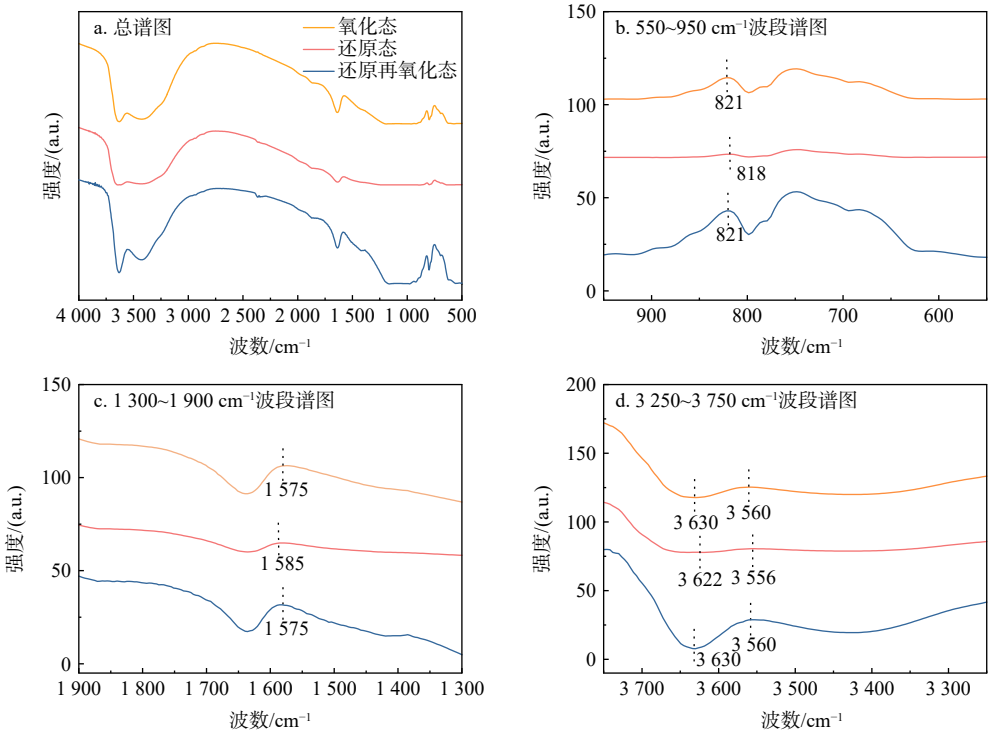
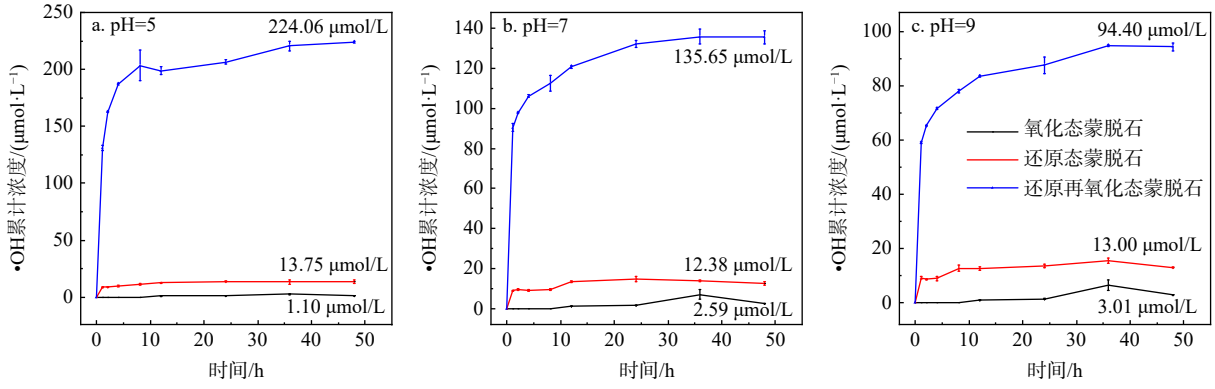


图 5　蒙脱石在原始状态下的 FTIR 谱图

Fig. 5　FTIR spectra of montmorillonite in its original state



图中数值为48 h时测得的·OH浓度值

图 6　不同 pH 值下蒙脱石吸附 Cr(Ⅲ) 过程中羟基自由基的变化

Fig. 6　Changes in hydroxyl radical content during Cr(Ⅲ) adsorption by montmorillonite urder different pH conditions

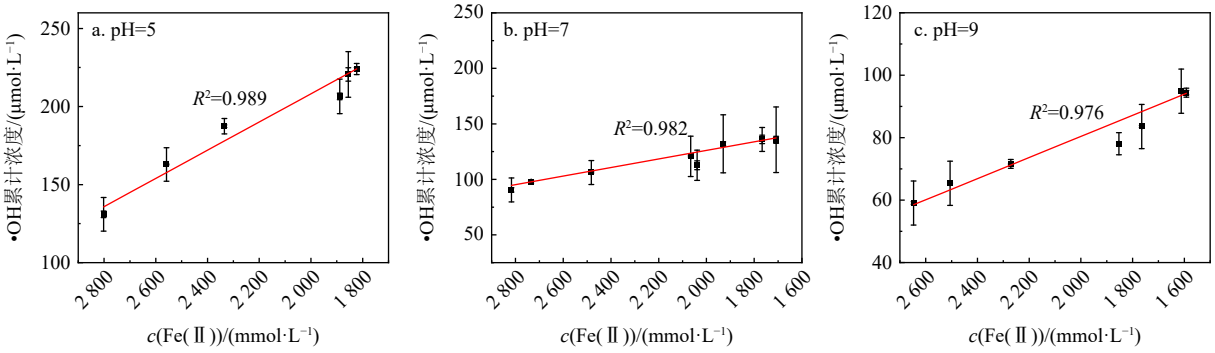


图 7　不同 pH 值下羟基自由基和 Fe(Ⅱ) 浓度变化的相关性

Fig. 7　Correlations between hydroxyl radical and Fe(Ⅱ) concentration changes under different pH conditions

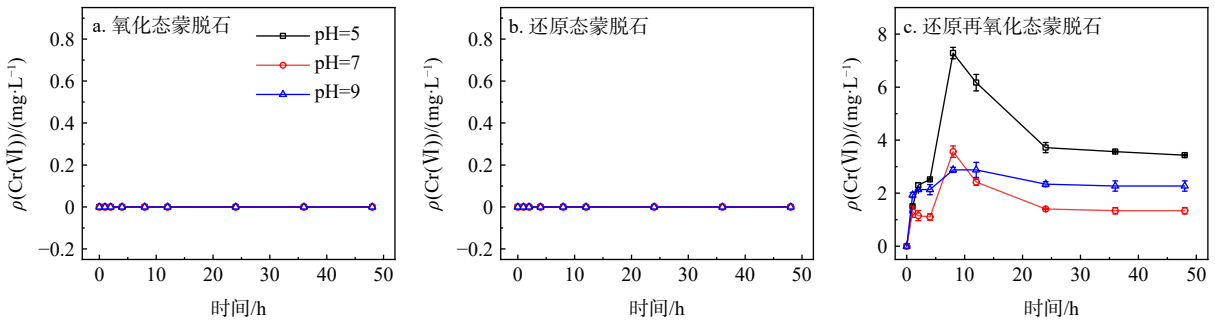


图 8　不同状态蒙脱石吸附 Cr(Ⅲ) 过程中 Cr(Ⅵ) 的质量浓度变化

Fig. 8　Concentration changes of Cr(Ⅵ) during the adsorption of Cr(Ⅲ) by montmorillonite under different pH conditions

始浓度较低或反应时间不够长，因为 Cr(Ⅲ)在自然环境中很难直接被氧气氧化为 Cr(Ⅵ)。Cr(Ⅲ)在还原态下，虽然测得有少量羟基自由基生成，但未测得有 Cr(Ⅵ)生成，是羟基自由基浓度过低，还不足以将 Cr(Ⅲ)氧化，这与前人的研究结果一致，即在缺氧条件下几乎不产生 Cr(Ⅵ)[43]。

对比发现，还原再氧化态环境下发生的氧化还原反应最强烈，价态变化最明显，3 组 pH 值条件下均测得有 Cr(Ⅵ)生成，但浓度差异明显，氧化程度为：pH=5 > pH=7 > pH=9，这与已有研究的结果一致，原因是低 pH 可以促进 Cr(Ⅲ)溶解，并导致 Cr(Ⅲ)离子的扩散[44]，增加了 Cr(Ⅲ)被氧化的可能性。以往的研究表明，pH 值对 Cr(Ⅲ)的氧化是通过改变体系的氧化还原电位来实现的，即改变 H^+和 OH^-的浓度，随着 pH 值的增加，表面负电荷增加，Cr(Ⅲ)很容易与 OH^-形成沉淀[45]，减少了 Cr(Ⅲ)的氧化。在 pH=5 的酸性条件下测得的 Cr(Ⅵ)质量浓度最高，氧化反应快速发生，在第 8 h 时达到最大值 7.28 mg/L，由羟基自由基生成浓度也可发现在这一阶段生成速率最快，快速将 Cr(Ⅲ)氧化，此后 Cr(Ⅵ)浓度迅速下降，在 24 h 达到平衡，在沉淀中未测得 Cr(Ⅵ)数值增加，这说明 Cr(Ⅵ)不是发生了吸附，而是在 Cr(Ⅲ)氧化

为 Cr(Ⅵ)后又发生了还原反应，Cr(Ⅵ)再次被还原为 Cr(Ⅲ)，还原率为 52.9%，24 h 后还原反应停止，通过 Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)的数值变化可以看出，Fe(Ⅱ)在 24 h 达到平衡，不再继续减少，不足以使还原反应持续发生，最终 Cr(Ⅵ)质量浓度为 3.43 mg/L，这与前人的研究一致，Cr(Ⅲ)在 pH=5.5 以上时溶解度大大降低，因此在酸性条件下氧化更容易发生，Cr(Ⅲ)的溶解度也是影响其氧化的一大因素[46]。由吸附结果来看，由于在中性至碱性条件下蒙脱石吸附的 Cr(Ⅲ)容易形成络合物或沉淀，减少了吸附位点和氧化还原位点，且电子传递效率低，因此 pH=7 和 pH=9 条件下不止吸附率小，Cr(Ⅲ)的氧化也受到抑制。在 pH=7 条件下，Cr(Ⅵ)的质量浓度在 1 h 内迅速增加，在 1 ~ 4 h 内质量浓度减小，上清液和沉淀中 Cr(Ⅵ)的数值在这一时间段均减小，说明 Cr(Ⅵ)没有被吸附，而是发生还原反应，Cr(Ⅵ)被还原为 Cr(Ⅲ)，还原率为 62.5%，在 4 ~ 8 h 内 Cr(Ⅵ)质量浓度再次迅速增加，由羟基自由基质量浓度值可以发现，在这一时间段内羟基自由基生成速率快，氧化反应快速发生。在 8 h 之后，Cr(Ⅵ)质量浓度持续降低，再次发生了还原反应，在 24 h 达到平衡，平衡质量浓度为 1.34 mg/L。在 pH=9 条件下，Cr(Ⅲ)被氧化为 Cr(Ⅵ)的程度最低，在 8 h 达到最大值 2.88 mg/L，之后少量 Cr(Ⅵ)被还原，还原的程度也最低，还原率为 21.2%，Cr(Ⅵ)质量浓度在 24 h 达到平衡，最终质量浓度为 2.27 mg/L。

对吸附 Cr(Ⅲ)前后的蒙脱石固体进行 XPS 分析(图 9)，发现在未加入 Cr(Ⅲ)的原始氧化态、还原

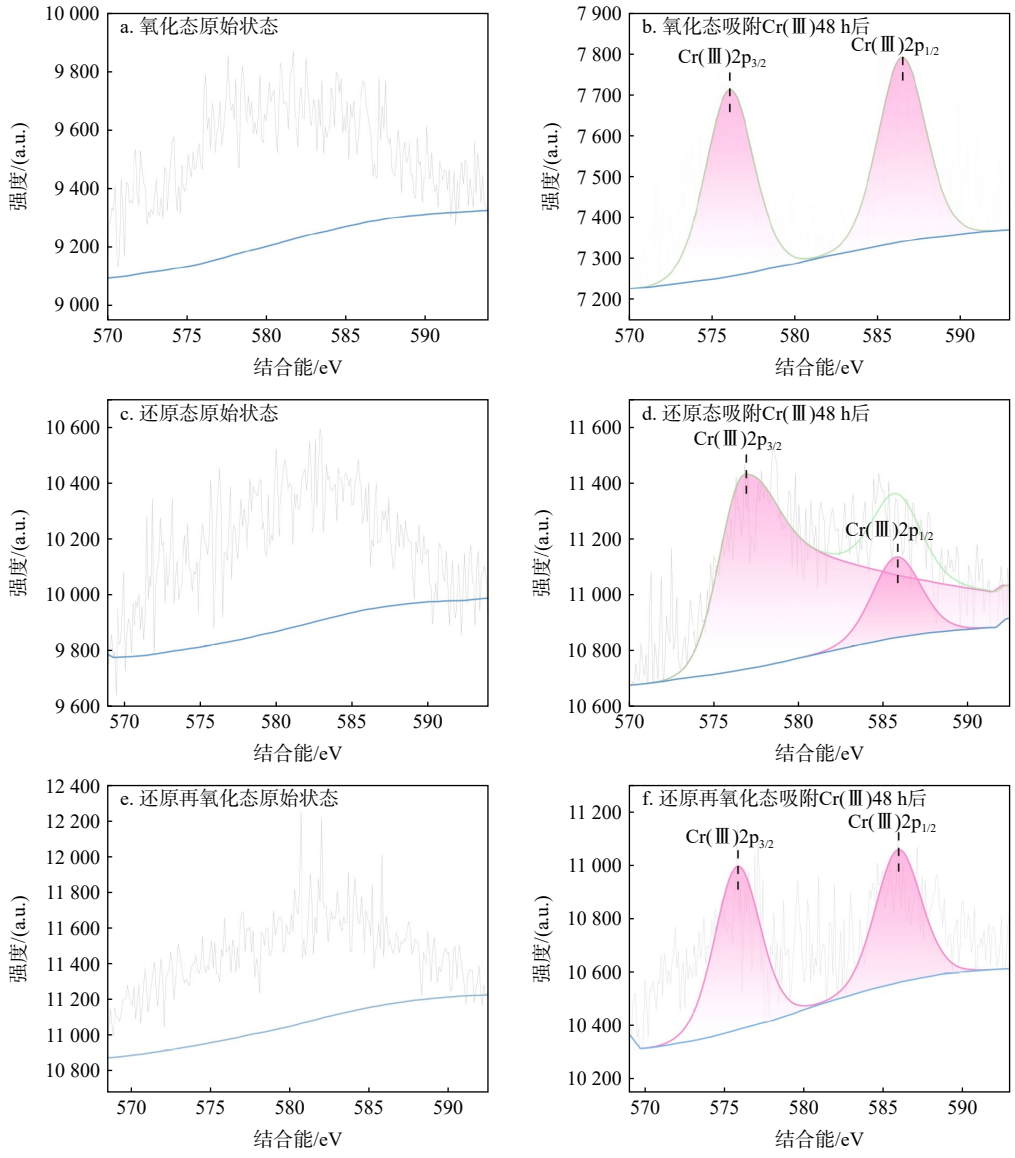


图 9　蒙脱石中铬的 XPS 光谱图

Fig. 9　XPS spectra of chromium in montmorillonite

态、还原再氧化态蒙脱石中(图 9a, c, e), XPS 光谱图中均未检测到铬。氧化态蒙脱石在加入 Cr(Ⅲ)反应 48 h 后, 检测到了蒙脱石中 $Cr(OH)_3$ 氧化生成的固体, Cr 的 2p 轨道光谱显示, Cr 以 Cr(Ⅲ)形式存在, 结合能为 576 eV 和 586.5 eV, 物质推测为 Cr_2O_3, XRD 图谱中验证了猜测, 证实铬的价态并未发生改变。还原态蒙脱石吸附 Cr(Ⅲ) 48 h 后, 也只有 Cr(Ⅲ)的存在, 因为还原态环境处于厌氧中, Cr(Ⅲ)不会被氧化, 结合能位置在 577 eV、578.5 eV, 物质为 CrO(OH)[32]。在还原再氧化态蒙脱石中, 由于发生了价态转化, Cr(Ⅲ)被氧化为 Cr(Ⅵ), 但 Cr 2p 光谱只显示铬有两个峰, 结合能为 575.9 eV、585.9 eV, 分别属于 Cr_2O_3 和 Cr(Ⅲ)-Fe(Ⅲ)氢氧化物[47], 未检测到 Cr(Ⅵ)的峰, 再次说明氧化生成的 Cr(Ⅵ)分布在上清液中, 未被蒙脱石吸附。

3 结论

(1)初始 pH 值不同, 蒙脱石对 Cr(Ⅲ)的吸附量有所差异。在氧化态下, pH 值为 5, 7, 9 的吸附率分别为 76.62%, 93.93%, 96.64%。在还原态下, pH 值为 5, 7, 9 的吸附率分别为 96.19%, 96.80%, 99.76%; 吸附率随 pH 值的增大而增大, 是因为随着 pH 值的升高, 氢氧根离子的活性增强, 有利于 Cr(Ⅲ)的特定吸附过程。在还原再氧化态下, pH 值为 5, 7, 9 的吸附率分别为 65.68%, 86.62%, 77.30%, 在中性条件下吸附率最大。在 3 种状态下, 还原态蒙脱石对 Cr(Ⅲ)的吸附率最大, 还原再氧化态最小, 是因为吸附的 Cr(Ⅲ)发生了氧化反应, 被氧化为 Cr(Ⅵ)释放到上清液中。

(2)Fe(Ⅱ)的减少程度可以和羟基自由基的产生速率相对应, 在氧化态条件下, Fe 不发生价态变化, 主要以 Fe(Ⅲ)形式存在, 不产生羟基自由基, 因此 Cr(Ⅲ)不发生氧化还原反应, 未测得 Cr(Ⅵ)生成。在还原态中, 实验过程通入少量氧气, Fe(Ⅱ)和羟基自由基均少量增加, 但不足以氧化 Cr(Ⅲ), 也未测得有 Cr(Ⅵ)生成。蒙脱石环境再次通入氧气时, 蒙脱石中高浓度的 Fe(Ⅱ)迅速被氧气活化产生羟基自由基, Cr(Ⅲ)被迅速氧化为 Cr(Ⅵ), 3 组 pH 值下的氧化率不同, pH=5 > pH=7 > pH=9, 氧化后的 Cr(Ⅵ)释放到上清液中, XPS、XRD 均未检测到 Cr(Ⅵ)。在 8 h 后 Cr(Ⅵ)又被还原性物质 Fe(Ⅱ)再次还原为 Cr(Ⅲ), 还原率差异为: pH=5 > pH=9 > pH=7, 由吸附数据发现还原后的 Cr(Ⅲ)再次被吸附至蒙脱石中。3 组 pH 值下 Cr(Ⅵ)浓度均在 24 h 达到平衡。

(3)通过实验可以发现, 还原再氧化后会产生羟基自由基, 影响 Cr(Ⅲ)的吸附解吸, 并且强氧化性的羟基自由基可以氧化 Cr(Ⅲ)为有毒的 Cr(Ⅵ), 验证了地下环境氧化还原波动后会使铬出现“返黄”的假定, 因此, 地下环境的氧化还原波动是铬污染废水、土壤修复和治理重点需要考虑的因素。

所有作者声明不存在利益冲突。

The authors declare that no competing interests exist.

参考文献:

[1] ZHOU L, CHI T Y, ZHOU Y Y, et al. Efficient removal of hexavalent chromium through adsorption-reduction-adsorption pathway by iron-clay biochar composite prepared from Populus nigra[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 285: 120386.

[2] JAISHANKAR M, TSETEN T, ANBALAGAN N, et al. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals[J]. Interdisciplinary Toxicology, 2014, 7(2): 60-72.

[3] 尹元雪, 赵雨溪, 孙群群, 等. Cr(Ⅲ)对锰氧化菌 *P. putida* MnB1 活性及功能的影响规律与机制 [J]. 地质科技通报, 2024, 43(1): 298-305.
YIN Y X, ZHAO Y X, SUN Q Q, et al. Effect of Cr(Ⅲ) on the activity and function of Mn(Ⅱ)-oxidizing bacte-r ia *Pseudomonas putida* MnB1[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2024, 43(1): 298-305. (in Chinese with English abstract)

[4] MORTADA W I, EL-NAGGAR A, MOSA A, et al. Biogeochemical behaviour and toxicology of chromium in the soil-water-human nexus: A review[J]. Chemosphere, 2023, 331: 138804.

[5] BOLAN N S, ADRIANO D C, CURTIN D. Soil acidification and liming interactions with nutrientand heavy metal transformation-and bioavailability[M]//Anon. Advances in agronomy. Amsterdam: Elsevier, 2003: 215-272.

[6] CHOPPALA G, BOLAN N, KUNHIKRISHNAN A, et al. Concomitant reduction and immobilization of chromium in relation to its bioavailability in soils[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2015, 22(12): 8969-8978.

[7] HSU N H, WANG S L, LIN Y C, et al. Reduction of Cr(Ⅵ) by crop-residue-derived black carbon[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(23): 8801-8806.

[8] SAHINKAYA E, KILIC A, ALTUN M, et al. Hexavalent chromium reduction in a sulfur reducing packed-bed bioreactor[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 219: 253-259.

[9] ZHANG P, LIU J Y, YU H, et al. Kinetic models for hydroxyl radical production and contaminant removal during soil/sediment oxygenation[J]. Water Research, 2023, 240: 120071.

[10] YU H L, ZHU H T, ZHANG D F, et al. Understanding and eliminating the reductant interference on chromium Ⅵ measurement with USEPA method 3060A[J]. Science of the Total Environment, 2023, 879: 163192.

[11] AYELE A, GODETO Y G. Bioremediation of chromium by mi-

croorganisms and its mechanisms related to functional groups[J]. Journal of Chemistry, 2021, 2021: 7694157.

[12] LIANG J L, HUANG X M, YAN J W, et al. A review of the formation of Cr(Ⅵ) via Cr(Ⅲ) oxidation in soils and groundwater[J]. Science of the Total Environment, 2021, 774: 145762.

[13] PAN C, GIAMMAR D. Interplay of transport processes and interfacial chemistry affecting chromium reduction and reoxidation with iron and manganese[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2020, 14(5): 81.

[14] XIE W J, YUAN S H, TONG M, et al. Contaminant degradation by ·OH during sediment oxygenation: Dependence on Fe(Ⅱ)species[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(5): 2975-2984.

[15] 张子傲, 刘恩涛, 许家省, 等. 不同国别进口铁矿石矿物学特征分析: 来自显微组分和元素分析的约束 [J]. 地质科技通报, 2023, 42(2): 33-40.
ZHANG Z A, LIU E T, XU J X, et al. Analysis of mineralogical characteristics of imported iron ore from different countries: Constraints from maceral compositions and elemental analysis[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2023, 42(2): 33-40. (in Chinese with English abstract)

[16] ZHAO J J, AL T, CHAPMAN S W, et al. Determination of Cr(Ⅲ) solids formed by reduction of Cr(Ⅵ) in a contaminated fractured bedrock aquifer: Evidence for natural attenuation of Cr(Ⅵ)[J]. Chemical Geology, 2017, 474: 1-8.

[17] DHAL B, THATOI H N, DAS N N, et al. Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 250: 272-291.

[18] CHEN N, FANG G D, LIU G X, et al. The degradation of diethyl phthalate by reduced smectite clays and dissolved oxygen[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 355: 247-254.

[19] SCHAEFER C E, HO P, BERNS E, et al. Mechanisms for abiotic dechlorination of trichloroethene by ferrous minerals under oxic and anoxic conditions in natural sediments[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(23): 13747-13755.

[20] TONG M, YUAN S H, MA S C, et al. Production of abundant hydroxyl radicals from oxygenation of subsurface sediments[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(1): 214-221.

[21] XIE W J, ZHANG P, LIAO W J, et al. Ligand-enhanced electron utilization for trichloroethylene degradation by ·OH during sediment oxygenation[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(10): 7044-7051.

[22] 袁铎恩, 边家辉, 刘紫璇, 等. 华北板块南缘早二叠世煤中微量元素赋存特征及主控机制 [J]. 地质科技通报, 2023, 42(5): 138-149.
YUAN D E, BIAN J H, LIU Z X, et al. Occurrence characteristics and main control mechanism of trace elements in Early Permian coal in the southern margin of North China Plate[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2023, 42(5): 138-149. (in Chinese with English abstract)

[23] CHANG J J, ZHANG J, WANG H, et al. Cr(Ⅵ) adsorption and reduction by magnetite-humic acid adsorption complexes under mildly acidic conditions: Synergistic/antagonistic mechanism and multi-step reaction model[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138648.

[24] LI Y, LIU J R, JIA S Y, et al. TiO_2 pillared montmorillonite as a photoactive adsorbent of arsenic under UV irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 191: 66-74.

[25] IJAGBEMI C O, BAEK M H, KIM D S. Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(1): 538-546.

[26] DOGAN M, DOGAN A U, YESILYURT F I, et al. Baseline studies of the clay minerals society special clays: Specific surface area by the Brunauer Emmett Teller (BET) method[J]. Clays and Clay Minerals, 2007, 55(5): 534-541.

[27] WANG T, ZHAO D Y, CAO J, et al. FeS-mediated mobilization and immobilization of Cr(Ⅲ) in oxic aquatic systems[J]. Water Research, 2022, 211: 118077.

[28] GAO S J, CAO W D, GAO J S, et al. Effects of long-term application of different green manures on ferric iron reduction in a red paddy soil in southern China[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2017, 16(4): 959-966.

[29] HAI J, LIU L H, TAN W F, et al. Catalytic oxidation and adsorption of Cr(Ⅲ) on iron-manganese nodules under oxic conditions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 390: 122166.

[30] XU T, NAN F, JIANG X F, et al. Effect of soil pH on the transport, fractionation, and oxidation of chromium(Ⅲ)[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 195: 110459.

[31] LI Q, ZHANG X M, ZHENG J H, et al. Phase transformation of Cr(Ⅵ) host-mineral driven by citric acid-aided mechanochemical approach for advanced remediation of chromium ore processing residue-contaminated soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 461: 132530.

[32] LIU C R, LIU Y, SHEN W T, et al. Unveiling the interaction mechanism between facet-dependent pyrite nanoparticles and Cr(Ⅵ) under anaerobic environment: Adsorption, redox, and phase transformation[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 459: 141586.

[33] PETIT S, BARON F, GRAUBY O, et al. Revisiting the cation mass-valence sum approach to assigning infrared OH^- bands in dioctahedral smectites in the light of new data from synthetic Ga-Fe^{3+} smectites[J]. Vibrational Spectroscopy, 2016, 87: 137-142.

[34] ZHAO L D, DONG H L, KUKKADAPU R K, et al. Biological redox cycling of iron in nontronite and its potential application in nitrate removal[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(9): 5493-5501.

[35] DRITS V A, MCCARTY D K, ZviAGINA B B. Crystal-chemical factors responsible for the distribution of octahedral cations over trans- and cis-sites in dioctahedral 2: 1 layer silicates[J]. Clays and Clay Minerals, 2006, 54(2): 131-152.

[36] WOLTERS F, LAGALY G, KAHR G, et al. A comprehensive characterization of dioctahedral smectites[J]. Clays and Clay Minerals, 2009, 57(1): 115-133.

[37] DRITS V A, MANCEAU A. A model for the mechanism of Fe^{3+} to Fe^{2+} reduction in dioctahedral smectites[J]. Clays and Clay Minerals, 2000, 48(2): 185-195.

[38] FIALIPS C I, HUO D F, YAN L B, et al. Effect of Fe oxidation state on the IR spectra of Garfield nontronite[J]. American Mineralogist, 2002, 87(5/6): 630-641.

[39] NEUMANN A, PETIT S, HOFSTETTER T B. Evaluation of redox-active iron sites in smectites using middle and near infrared

spectroscopy[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75(9): 2336-2355.
[40] MADEJOVÁ J. FTIR techniques in clay mineral studies[J]. Vibrational Spectroscopy, 2003, 31(1): 1-10.
[41] YAN L B, STUCKI J W. Structural perturbations in the solid-water interface of redox transformed nontronite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 225(2): 429-439.
[42] ROSE A L, WAITE T D. Kinetic model for Fe(Ⅱ) oxidation in seawater in the absence and presence of natural organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(3): 433-444.
[43] LIU W Z, LI J, ZHENG J Y, et al. Different pathways for Cr(Ⅲ) oxidation: Implications for Cr(Ⅵ) reoccurrence in reduced chromite ore processing residue[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(19): 11971-11979.
[44] SCHINDLER M, LUSSIER A J, PRINCIPE E, et al. Dissolution mechanisms of chromitite: Understanding the release and fate of chromium in the environment[J]. American Mineralogist, 2018, 103(2): 271-283.
[45] WADHAWAN A R, LIvi K J, STONE A T, et al. Influence of oxygenation on chromium redox reactions with manganese sulfide (MnS(s))[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(6): 3523-3531.
[46] BARTLETT R J, JAMES B. Behavior of chromium in soils: Ⅲ. Oxidation[J]. Journal of Environmental Quality, 1979, 8: 31-35.
[47] ZHANG W F, ZHANG P X, LIU F, et al. Simultaneous oxidation of Cr(Ⅲ) and extraction of Cr(Ⅵ) from chromite ore processing residue by silicate-assisted hydrothermal treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 371: 565-574.

Summary for "Cr(Ⅲ)在不同氧化还原环境中的转化"

Transformation of Cr(Ⅲ) in different redox environments

LI Gang[1], WANG Cong[1], XIE Kefeng[2], WEI Xiaoya[3], NIU Hong[4*]

1. Central-Southern Safety & Environment Technology Institute Co., LTD., Wuhan 430051, China;
2. Hubei Water Resources and Hydropower Planning, Survey and Design Institute Co., Wuhan 430070, China;
3. Hubei Airports Group Company Co., Ltd., Wuhan 430302, China;
4. College of Resources and Environmental, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China

First author, E-mail: tonglin162@163.com

* Corresponding author, E-mail: niuhong@scuec.edu.cn

Abstract: [**Objective**] It is still unclear about the effects of redox fluctuations by Fe(Ⅱ)-containing clay minerals on the adsorption-desorption and valence transformation of Cr(Ⅲ). [**Methods**] In this work, Cr(Ⅲ) adsorption experiments were carried out by preparing montmorillonite in three different conditions (oxidized, reduced, and reduced-reoxidized) to determine the adsorption value, Fe(Ⅱ)/total Fe ratio, hydroxyl radical concentration, as well as valence changes. The montmorillonite solid materials before and after adsorption were characterized via X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), and Fourier transform infrared (FTIR).[**Results**] The results revealed that the adsorption rate of Cr(Ⅲ) by oxidized and reduced montmorillonite increased with elevated pH, and that reduced montmorillonite had the highest adsorption rate due to its highest Fe content, with no valence change occurring in these two states. The adsorption rate of reduced-reoxidized montmorillonite was the lowest, which was due to the rapid activation of oxygen by Fe(Ⅱ), producing hydroxyl radicals. Cr(Ⅲ) was rapidly oxidized to Cr(Ⅵ), and the lower the pH, the higher the oxidation rate. Cr(Ⅵ) was reduced back to Cr(Ⅲ) by the reducing substance Fe(Ⅱ) after 8 hours. The high correlation between the consumption rate of Fe(Ⅱ) and the generation rate of hydroxyl radicals was verified by changes in the Fe(Ⅱ)/total Fe ratio and hydroxyl radical concentration, which altered the redox environment.[**Conclusion**] Experiments have shown that hydroxyl radicals are generated after reduction and reoxidation, which affects the adsorption and desorption of Cr(Ⅲ), and strongly oxidizing hydroxyl radicals can oxidize Cr(Ⅲ) to toxic Cr(Ⅵ), supporting the hypothesis that chromium reverts to yellowish color after redox fluctuations in the underground environment.

Key words: trivalent chromium; redox condition; adsorption resolution; hydroxyl radicals

Received: 2024-07-17; Revised: 2024-09-28; Accepted: 2024-09-30

doi: 10.19509/j.cnki.dzkq.tb20240407