广东农业科学 2019，46（4）：51–57
Guangdong Agricultural Sciences doi：10.16768/j.issn.1004–874X.2019.04.008

张亚莉，杨杰文 . 零价铁粉对水稻土中六价铬的还原作用及其影响因素研究［J］. 广东农业科学，2019，46（4）：51–57.

零价铁粉对水稻土中六价铬的还原作用及其影响因素研究

张亚莉，杨杰文
（广东海洋大学农学院，广东 湛江 524088）

摘 要：【目的】研究雷州半岛水稻土吸附 Cr（Ⅵ）反应特征以及零价铁粉对水稻土中 Cr(VI) 的还原作用，分析相关因素对上述过程的影响。【方法】通过批处理等温吸附和动力学实验，考察反应物浓度、时间、pH、离子强度和陪伴离子等因素对 Cr(Ⅵ)吸附量和还原比例的影响，并用相关反应模型对数据进行拟合分析。【结果】在所研究的 0.1~2.0 mmol/L 初始浓度范围内，水稻土对 Cr（Ⅵ）吸附未达到饱和，吸附等温线可用 Langmuir 方程拟合（R^2=0.9963）。提高 pH 和离子强度将抑制 C（Ⅵ）吸附，且吸附动力学曲线可用假一级反应动力学方程拟合（R^2=0.9935）。在所研究的反应条件下（初始溶液 pH4.0、0.20 mmol/L Cr（Ⅵ）、0.01 mmol/L NaCl、5.0 g 土 +0.25 g 零价铁粉、体系总体积 250 mL），Cr（Ⅵ）还原比例可达 100%。溶液中 Cr 质量衡算表明，所生成的 Cr（Ⅲ）可部分被吸附到固体表面。磷酸根和邻菲罗啉的存在均可降低 Cr（Ⅵ）还原比例，提高反应体系 pH 不利于 Cr（VI）还原，其比例可从 pH4.34 时的 100% 下降至 pH6.87 时的 56.3%。【结论】水稻土吸附 Cr（Ⅵ）反应机理包含静电吸附，高 pH 条件所导致的土壤表面对 Cr(VI) 的静电斥力增加以及背景电解质中阴离子的竞争吸附均可减少水稻土对 Cr（Ⅵ）的吸附量；零价铁粉对水稻土中 Cr（Ⅵ）的还原比例随 pH 升高逐渐减少，且磷酸根的存在有抑制作用。

关键词：水稻土；零价铁粉；六价铬污染；还原作用；溶液因素
中图分类号：S155.4+2；X53 **文献标志码：**A **文章编号：**1004–874X（2019）04–0051–07

Study on the Reduction Effect of Zero–valent Iron on Cr(Ⅵ) in Paddy Soil and Its Influencing Factors

ZHANG Yali, YANG Jiewen
(College of Agriculture, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, *China)*

Abstract:【Objective】The present study aimed to reveal the reaction characteristics of Cr(Ⅵ) adsorbed by paddy soil and examine the reduction effect of Cr(Ⅵ) by zero–valent iron (ZVI,) in the soil, and analyze the effect of relative factors on the above–mentioned process.【Method】The batch isotherm adsorption and kinetics experiments were performed to investigate the effects of reactant concentration, reacting time, pH, ionic strength and accompanying anions on the adsorption and reduction of Cr(Ⅵ) in the mixed system of paddy soil and ZVI. The experimental data was also analyzed with adsorption and kinetic model.【Result】The adsorption saturation was not obtained with the initial concentrations ranging from 0.1 to 2.0 mmol/L and the adsorption isotherm could be well fitted by Langmuir equation (R^2=0.9963). The increase in pH and ionic strength was unfavourable for Cr(Ⅵ) adsorption and the kinetic curve could be properly fitted by pseudo–first–order kinetic equation (R^2=0.9935). With the introduction of ZVI, the added Cr(Ⅵ) (0.20 mmol/L) was totally

收稿日期：2019–02–26
基金项目：国家自然科学基金面上项目（41671235）
作者简介：张亚莉（1993—），女，在读硕士生，研究方向为重金属污染物土壤化学过程，E–mail: zhangyaligdou@126.com
通信作者：杨杰文（1976—），男，博士，教授，研究方向为土壤重金属污染与防治，E–mail: jw_yang@126.com

transformed to Cr(Ⅲ) under the present reaction condition, and the calculation of aqueous Cr mass balance indicated that a certain amount of the generated Cr(Ⅲ) were adsorbed by the solid surface. The presence of phosphate and 1,10-phenanthroline could inhibit the Cr(Ⅵ) reduction. Moreover, Cr(VI) reduction would be suppressed as the solution pH increased, evidenced by the reduction percentage decreased from 100% at pH 4.34 to 56.3% at pH 6.87. 【Conclusion】The electrostatic adsorption was involved in Cr(Ⅵ) adsorption by the paddy soil. The enhancement of electrostatic repulsion between the soil surface and Cr(Ⅵ) and the competitive adsorption between Cr(Ⅵ) and chloride ions contained in the supporting electrolyte could jointly decrease the Cr(Ⅵ) adsorption in the soil. Low pH was favourable for the occurrence of Cr(Ⅵ) reduction by ZVI in the soil, and the reduction would be inhibited in the presence of phosphate and 1,10-phenanthroline.

Key words: Paddy soil; zero-valent iron; Cr(Ⅵ) pollution; reduction; solution factors

【研究意义】受电镀、制革、冶金等行业“三废”处置不当的影响，铬（Cr）已成为土壤中常见重金属污染物[1-2]，如某鞣制加工制革厂周边农田土壤 Cr 含量平均值为 233.4 mg/kg，最高值达 3 380 mg/kg[3]。Cr 主要以 +6 和 +3 等两种价态稳定存在于土壤中，即 Cr（Ⅵ）和 Cr（Ⅲ），这两种价态的 Cr 在土壤环境行为和生物毒性等方面存在显著差异，Cr（Ⅵ）不但对人体、动植物具有强烈的生物毒性，而且还易于在土壤中迁移[4]。与之相反，Cr（III）的生物毒性较小，同时易和 Fe^{3+}、OH^- 等离子形成沉淀，并由此难以迁移。因此，研究如何将 Cr（Ⅵ）还原为 Cr（Ⅲ）可为治理土壤 Cr 污染提供思路和方法[5]。【前人研究进展】由于具有较低的电极电位（$\phi^0\ Fe^{2+}/Fe^0$ = −0.41）且来源易得，零价铁已广泛应用于土壤和水体六价铬污染治理[6]。向含 510.81 mg/L Cr(Ⅵ) 某电镀厂废水（pH=1.98）投加 20 g/L 零价铁粉，反应 1 h 后，可完全去除废水中 Cr（Ⅵ）[7]。六价铬污染土壤加入纳米零价铁镍（nZ Ⅵ/Ni）后，模拟土柱淋溶液中 Cr（Ⅵ）累积溶出量较对照降低 57.53%[8]。零价铁加入 Cr（Ⅵ）污染土壤和水体后可发生如下两种主要反应：一是零价铁将 Cr（Ⅵ）还原为 Cr（Ⅲ），即 $Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 2Fe^0{}_{(s)} + 14H^+{}_{(aq)} \rightarrow 2Cr^{3+}{}_{(aq)} + 2Fe^{3+}{}_{(aq)} + 7H_2O$；二是 Cr（Ⅲ）沉淀反应，即 $(x)\ Cr^{3+}{}_{(aq)} + {}_{(1-x)}Fe^{3+}{}_{(s)} + 3H_2O \rightarrow CrxFe_{(1-x)}(OH)3_{(s)} + 3H^+$ 或 $(x)\ Cr^{3+}{}_{(aq)} + {}_{(1-x)}Fe^{3+}{}_{(s)} + 2H_2O \rightarrow CrxFe_{(1-x)}OOH(s) + 3H^+$[9]。上述反应的主要步骤为：（1）Cr（Ⅵ）阴离子吸附到带正电荷的零价铁颗粒表面；（2）在固相表面 Fe^0 与 Cr（Ⅵ）之间发生电子传递，Cr（Ⅵ）被还原为 Cr（Ⅲ），同时零价铁溶解所释放的 Fe(Ⅱ)也可将 Cr(Ⅵ)还原为 Cr(Ⅲ)；（3）生成 Cr（Ⅲ）-Fe（Ⅲ）沉淀物[10]。此外，颗粒絮凝过程以及表面钝化作用可极大降低零价铁粉的反应活性。【本研究切入点】大米是我国人民主要日常生活粮食，有效去除稻田土壤铬污染和减少大米铬累积量已成为当前我国土壤污染治理迫切需要解决的问题。目前，零价铁去除六价铬污染多集中于工业废水、工业废弃场地[11-13]，有关零价铁粉对水稻土中 Cr（Ⅵ）的还原作用和影响因素还不清楚。【拟解决的关键问题】以雷州半岛水稻土为研究对象，研究水稻土对 Cr（Ⅵ）的吸附特征，在此基础上研究零价铁粉对水稻土溶液中 Cr(Ⅵ)的还原去除效果，并考察反应时间、pH、铁粉添加量等因素的影响，主要目的为如何利用零价铁粉消除水稻土 Cr（Ⅵ）提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

水稻土样品采自广东海洋大学校内试验田 0~20 cm 土层土壤，风干后过孔径 0.150 mm 筛。按相关方法[14]测得该土壤样品 pH 值为 6.28、阳离子交换量（CEC）为 17.4 cmol/kg、有机质含量为 3.14%。测定其表面 Zeta 电位时，需将风干土壤样品研磨过孔径 0.050 mm 筛，按 0.2 g/L 浓度将土壤样品加入一定体积 0.01 mol/L NaCl 溶液，土壤悬液经超声波破碎仪充分分散后，等分至若干支 50 mL 离心管，用稀酸或稀碱将离心管内土壤悬液 pH 调节至 4.0~8.0，平衡 3 d 后，用 ZetaPals 型 Zeta 电位仪（美国 Brookhaven 公司）测定土壤悬液分散体系 zeta 电位。

零价铁粉（过孔径 0.150 mm 筛）购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司，铬酸酸钾等试剂均为市售分析纯。实验超纯水（18.2 MΩ cm）用 Merck Millipore 公司 Mili-Q® 水纯化系统制备，所有玻璃器皿均在 10% 稀硝酸浸泡过夜后，依次用自来水和超纯水洗净、干燥后备用。

1.2 试验方法

水稻土对 Cr（Ⅵ）吸附等温线：称取 0.5000 g土壤样品于50 mL塑料离心管，加入20 mL以0.01 mol/L NaCl 为背景电解质的一定浓度 Cr（Ⅵ）溶液（0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00、1.50、2.00 mmol/L），其初始 pH 均用稀酸或稀碱溶液调节为 4.0。离心管充分振荡 24 h 后，4 000 r/min 离心 10 min，上清液经 0.22 μm 针头过滤器过滤后测定 Cr（Ⅵ）浓度。根据反应前后，溶液 Cr（Ⅵ）浓度差计算其吸附量。

pH 和离子强度对水稻土吸附六价铬的影响：称取若干份0.5000 g土壤样品50 mL塑料离心管，依次加入 20 mL 以一定浓度 NaCl 为背景电解质（设置 0.001、0.01、0.1 mol/L 3 种处理）的 0.10 mmol/L Cr（Ⅵ）溶液，用稀酸或稀碱溶液将土壤悬液 pH 值调节在 4.0~7.0 范围。反应 24 h 后，经离心、过滤，得到上清液，测定其 Cr（Ⅵ）浓度和 pH 值。

反应时间对 Cr（Ⅵ）吸附的影响：按水土比 25∶1、pH4.0、0.01 mol/L NaCl 和 0.20 mmol/L Cr（Ⅵ）等反应条件配置 200 mL 吸附反应体系，土壤悬液用磁力搅拌器混合均匀。在预定反应时刻，用塑料注射器取一定体积反应悬液，用 0.22 μm 针头过滤器过滤得到反应上清液，测定其Cr（Ⅵ）浓度。

零价铁粉还原水稻土中 Cr（Ⅵ）：按 0.20 mmol/L Cr（Ⅵ）、0.01 mmol/L NaCl、5.0 g 土 +0.25 g 零价铁粉和初始溶液 pH4.0 等条件配置 200 mL 反应体系，按前述步骤取样，测定体系溶液 Cr（Ⅵ）、总 Cr 浓度随反应时间变化规律。当研究磷酸根和邻菲罗啉的影响时，初始溶液还需含有一定浓度的上述陪伴离子。

1.3 分析方法

溶液 pH 值用复合玻璃电极测定；溶液总铬浓度用 ICP-MS 法测定（Agilent 7700 CX），Cr（Ⅵ）浓度用二苯碳酰二肼（DCP）比色法测定，两者数值之差为 Cr（Ⅲ）浓度；溶液中磷酸根浓度用磷钼蓝比色法测定。以上比色方法步骤详见文献［14］。

2 结果与分析

2.1 水稻土对 Cr（Ⅵ）吸附等温线

如图 1 所示，在 0.1~2.0 mmol/L 初始浓度范围内，Cr（Ⅵ）吸附量随其初始浓度的增加而增加且未达到吸附饱和，最大吸附量为 1.66 mg/g。同时，上述吸附等温线可用 Langmuir 方程进行拟合（R^2=0.9963），其数学公式为 $\frac{1}{q_e}=\frac{1}{q_{max}b}\times\frac{1}{C_e}+\frac{1}{q_{max}}$，其中 q_e 为反应平衡后 Cr（Ⅵ）吸附量（mg/g），C_e 为平衡溶液 Cr（Ⅵ）浓度（mg/L），qmax 为预测最大吸附量（mg/g）且可从拟合直线的截距求出，b 为 Cr（Ⅵ）与固体表面亲和力系数。根据拟合曲线，在反应溶液初始 pH4.0 条件下水稻土对 Cr（Ⅵ）的理论最大吸附量为 9.95 mg/g。前人研究表明，水稻土对磷酸根的预测吸附量最高 545 mg/g，远远大于本研究得到的最大预测值[15]。上述结果表明水稻土对Cr（Ⅵ）吸附容量相对较小，同时也表明Cr（Ⅵ）容易在水稻土中发生迁移。

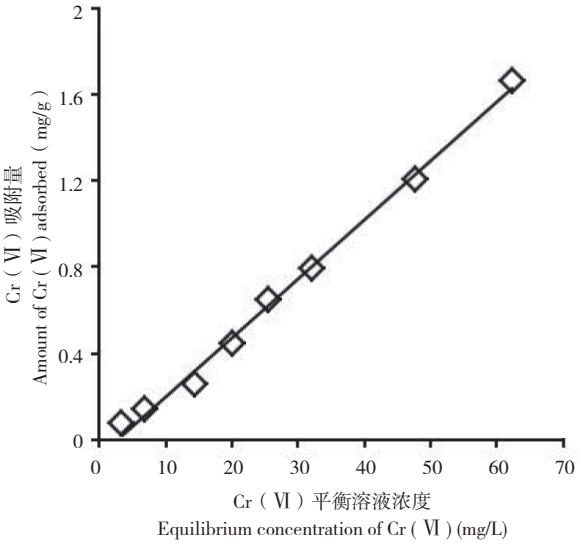


图 1 初始溶液 pH4.0 条件下水稻土对 Cr（Ⅵ）吸附等温线
Fig. 1 Isotherm for Cr（Ⅵ）adsorbed by the paddy soil with the initial solution pH 4.0

2.2 反应时间、pH 和离子强度对水稻土吸附 Cr（Ⅵ）的影响

从图 2 可以看出，反应 24 h 后，Cr（Ⅵ）吸附即可达到平衡，其最终吸附率为 34.5%。同时，反应动力学曲线可用假一级反应动力学方程进行拟合（R^2=0.9935），其数学公式为 $\ln(q_e-q_t)=\ln q_{e-kt}$，其中 q_e 为反应平衡后 Cr（Ⅵ）吸附量（mg/g），t 为反应时间（h），q_t 为 t 时刻 Cr（Ⅵ）吸附量（mg/g），k 为反应速率常数（h^{-1}）。上述反应动力学拟合结果表明，在本研究反应条件下，水稻土表面反应位点数量相对于 Cr（Ⅵ）反应数量过饱和，对反应速率没有影响，

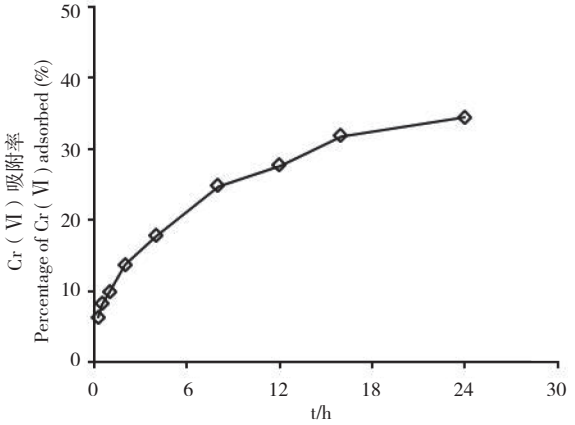
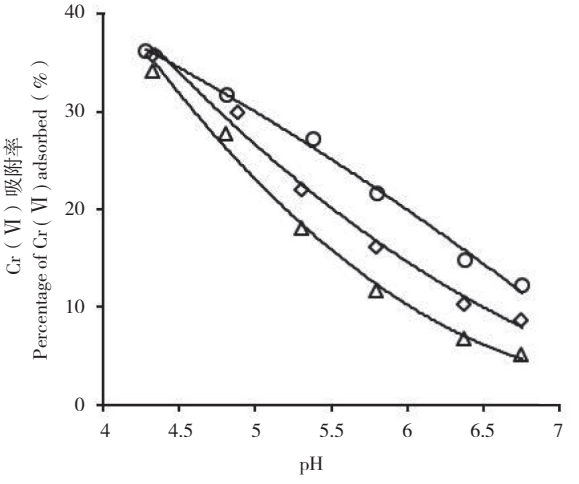


图 2　初始溶液 pH4.0 条件下反应时间对水稻土吸附 Cr（Ⅵ）的影响

Fig. 2　Effect of reaction time on Cr（Ⅵ）adsorbed by paddy soil with the initial solution pH 4.0

而反应速率快慢主要取决于溶液中 Cr（Ⅵ）自身反应活性大小。

如图 3 所示，低溶液 pH 条件下 Cr（Ⅵ）吸附量比高 pH 条件下 Cr（Ⅵ）吸附量大，提高溶液 pH 值将抑制水稻土吸附 Cr（Ⅵ）。导致该结果的原因是，随着 pH 升高，水稻土表面 ζ－电位逐渐变负，亦即表面负电荷数量逐渐增加（图 4），由此使得水稻土表面对六价铬阴离子的静电斥力增强和后者的吸附量减少。此外，从图 3 还可以看出，提高离子强度将抑制水稻土吸附 Cr（Ⅵ），如当 pH=6.76、NaCl 背景电解质浓度为 0.001 mmol/L 时，Cr（Ⅵ）吸附率为 12.1%，而相同 pH 条件下，NaCl 背景电解质浓度为 0.1 mmol/L 时，Cr（Ⅵ）吸附率下降至 5.1%。



○：0.001 mol/L NaCl; ◇：0.01 mol/L NaCl; △：0.1 mol/L NaCl

图 3　pH 和离子强度对水稻土吸附 Cr（Ⅵ）的影响

Fig. 3　Effect of pH and ionic strength on Cr（Ⅵ）adsorbedon by the paddy soil

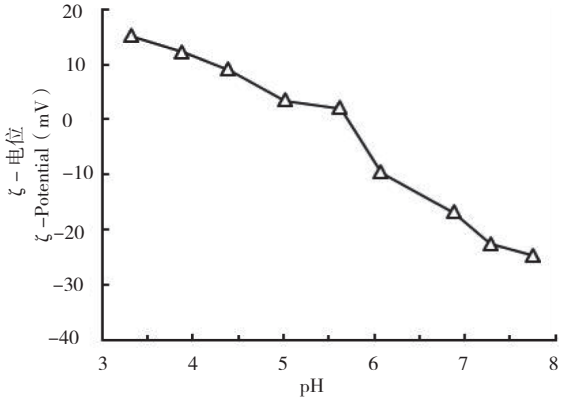
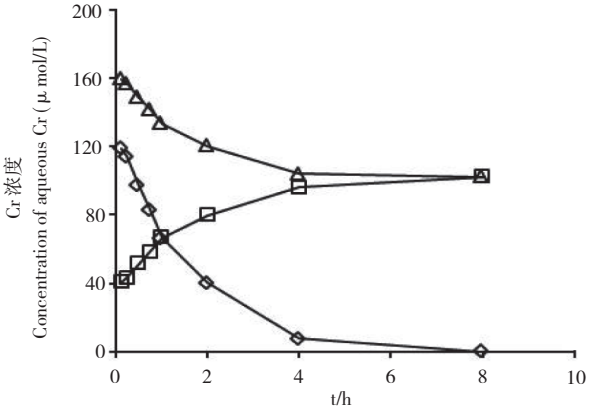


图 4　不同 pH 条件下 0.01 mol/L NaCl 背景电解质中水稻土表面 Zeta 电位

Fig. 4　The Zeta potential of the paddy soil surfaces in the presence of 0.01 mmol/L NaCl with different pH condition

2.3　零价铁粉对水稻土中 Cr（Ⅵ）的还原作用

向水稻土 –Cr（Ⅵ）体系加入一定量零价铁粉后（土：铁粉质量比 =20∶1），在初始溶液 pH4.0 条件下，Cr（Ⅵ）浓度逐渐降低，48 h 后为零（图 5）。同时，还可观察到溶液中 Cr（Ⅲ）浓度逐渐增加，反应结束时，其值可达 102.3 μmol/L。上述结果表明，加入零价铁粉可通过还原作用有效降低土壤溶液中 Cr（Ⅵ）浓度，从而降低 Cr（Ⅵ）的环境毒害效应。Cr（Ⅵ）还原反应动力学曲线可用准一级反应动力学方程拟合（R^2=0.9928），即 $\ln(C_t/C_0) = kt$，其中 C_t 为 t 时刻溶液中 Cr（Ⅵ）浓度、C_0 为溶液初始 Cr（Ⅵ）浓度（200 μmol/L）、t 为反应时刻（h）、k 为反应速率常数（h^{-1}）。此外，溶液中 Cr 质量衡算发现，溶液中总 Cr 浓度逐渐降低，说明反应生成的 Cr（Ⅲ）有一部分被吸附水稻土表面负电荷



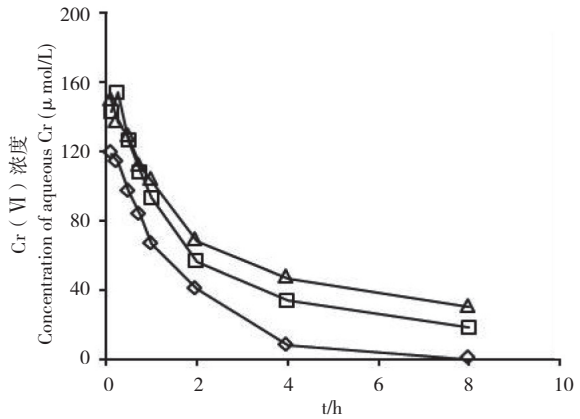
□：Cr（Ⅵ）；◇：Cr（Ⅲ）；△：总 Cr

图 5　零价铁粉还原水稻土中 Cr（Ⅵ）反应动力学曲线

Fig. 5　Kinetics curve of Cr（Ⅵ）reduction by ZVI in the paddy soil

位点。同时，鉴于研究手段限制，本试验还无法证实土壤体系是否有 Cr（Ⅲ）沉淀物生成。

磷酸根是水稻土中常见阴离子，因此十分有必要考察其对零价铁粉还原水稻土中 Cr（Ⅵ）的影响。如图 6 所示，随着磷酸根加入浓度增加，Cr（Ⅵ）还原逐渐受到抑制，表现为 Cr（Ⅵ）浓度逐渐增加。导致这种结果的主要原因是磷酸根与 Cr（Ⅵ）竞争零价铁粉表面吸附位点。如图 7 所示，相同的水稻土－零价铁粉体系和 pH 条件，磷酸根（初始浓度为 0.1 mmol/L）的吸附率可达 90%，而 Cr（Ⅵ）的吸附率仅为 34.5%。为进一步证实 Cr（Ⅵ）还原反应除了被固体表面 Fe^0 还原之外，还可被零价铁粉所释放的 Fe^{2+} 还原，本试验还研究了二价铁离子螯合剂邻菲罗啉的影响。如图 6 所示，当 0.1 mmol/L 邻菲罗啉存在时，



△：0.2 mmol/L Cr（Ⅵ）；◇：0.2 mmol/L Cr（Ⅵ）＋0.05 mmol/L 磷酸根；□：0.2 mmol/L Cr（Ⅵ）＋0.01 mmol/L 邻菲罗啉

图 6　磷酸根和邻菲罗啉对零价铁粉还原水稻土中 Cr（Ⅵ）反应的影响

Fig. 6　Effect of phosphate and 1,10–phenanthroline on Cr（Ⅵ）reduction by ZVI in the paddy soil

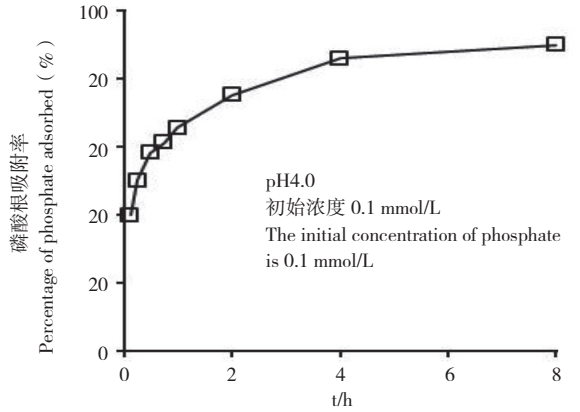


图 7　水稻土－零价铁粉体系磷酸根吸附动力学曲线

Fig. 7　Kinetics curve of phosphate adsorbed in the mixed system of paddy soil and ZVI

V48 h 后 Cr（Ⅵ）浓度为 15.8 μmol/L，而对照为零，这无疑证实酸性条件下零价铁粉溶解所释放的 Fe^{2+} 对 Cr（Ⅵ）还原有一定贡献。

此外，零价铁粉对水稻土中 Cr（Ⅵ）还原比率随 pH 升高而降低（图 8），本试验 Cr（Ⅵ）还原比率为固、液两相 Cr（Ⅵ）数量之和与 Cr（Ⅵ）初始添加量之比，其中固相表面 Cr（Ⅵ）用 10 mmol/L K_2HPO_4/KH_2PO_4 浸提[14]。由图 8 可知，pH4.34 时，Cr（Ⅵ）还原比率为 100%，而当 pH 升高至 6.87 时，则下降为 56.3%。

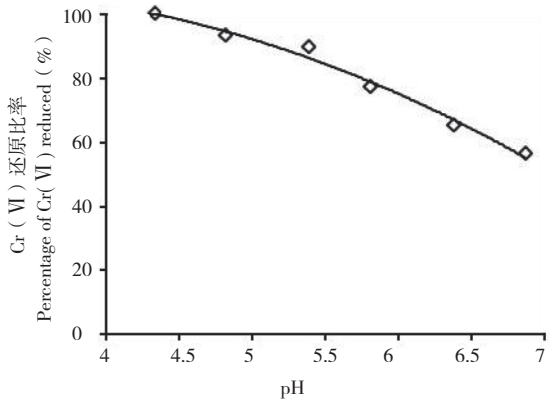


图 8　不同 pH 条件下零价铁粉对水稻土中 Cr（Ⅵ）的还原比率

Fig. 8　Effect of pH on the Cr（Ⅵ）reduction by ZVI in the paddy soil

3　讨论

pH 和离子强度是影响土壤固－液界面反应的两个最重要因素。首先，pH 可通过改变水稻土表面 zeta 电位和溶液中 Cr（Ⅵ）离子形态而影响 Cr（Ⅵ）吸附反应。随着溶液 pH 值增加，水稻土表面 zeta 电位逐渐从正值变为负值，这意味着表面正电荷数量逐渐减少，而负电荷数量逐渐增加。同时，在低 pH 条件下，Cr（Ⅵ）主要形态为 $HCrO_4^-$，而随着溶液 pH 值升高则逐渐以 CrO_4^{2-} 为主，亦即 Cr（Ⅵ）阴离子负电荷数量增加[16]。因此，在高 pH 条件下，水稻土表面与 Cr（Ⅵ）阴离子之间的静电排斥作用较低 pH 条件下的大，并表现为 Cr（Ⅵ）吸附量较低 pH 条件下的小。通常认为，研究离子强度对吸附反应的影响，可证实吸附机理中是否存在专性吸附和非专性吸附[17]。专性吸附是指反应物直接与表面官能团形成表面络合物，两者存在化学键相互作用，因而不受背景电解质浓度变化的影响。反之，非专

性吸附是指反应物与表面之间仅存在静电引力，提高背景电解质浓度对其有抑制作用。研究表明，在水稻土物质组分中，有机质和铁氧化物是主要吸附载体[18]。有机质可通过羧基官能团质子化而带正电荷，并由此通过静电引力吸附 Cr（Ⅵ）。铁氧化物除了可以通过静电引力吸附 Cr（Ⅵ）之外，还可以专性吸附方式吸附 Cr（Ⅵ）[19]。因此，随着 NaCl 背景电解质浓度增加，溶液中 Cl^- 的数量增加，增强了其与 Cr（Ⅵ）对水稻土表面正电荷吸附位点的竞争能力，从而使得 Cr（Ⅵ）吸附量减少。但是，由于水稻土表面存在一定程度的专性吸附，即使 Cl- 初始浓度是 Cr（Ⅵ）的 100 倍，也并未导致后者的吸附过程被完全抑制。

作为一定廉价、高效环境修复材料，零价铁粉处理环境 Cr（Ⅵ）污染的效果十分明确，影响其处理效果的主要因素有颗粒絮凝，pH 和共存离子[20]。首先，本试验所得的反应速率常数为 0.6992 h^{-1}，而前人研究零价铁粉还原纯溶液体系 Cr（Ⅵ）的反应速率常数为 0.0091 h^{-1} [7]，说明零价铁粉与土壤颗粒混合后，一定程度阻碍了 Cr（Ⅵ）与零价铁粉的接触，并由此使反应速率降低。其次，Cr（Ⅵ）吸附到零价铁粉表面是 Cr（Ⅵ）还原的必要步骤[10]，而磷酸根由于与固体表面的亲和力要大于 Cr（Ⅵ）[21]。因此，磷酸根的竞争吸附作用必然减少零价铁粉表面吸附 Cr（Ⅵ）数量，并对 Cr（Ⅵ）的还原产生抑制作用。此外，高 pH 条件下一方面不利于零价铁粉自身溶解和吸附 Cr（Ⅵ），另一方面 Cr（Ⅲ）离子吸附导致零价铁粉表面钝化和活性降低[22]，从而使得零价铁粉的还原活性降低。

4 结论

在 0.1~2.0 mmol/L 初始浓度范围内，所研究的水稻土对 Cr（Ⅵ）的吸附随其初始浓度的增加而增加，未观察到吸附饱和现象，且吸附等温线可用 Langmuir 方程拟合（R^2=0.9963）。提高溶液 pH 值和离子强度将减小 Cr（Ⅵ）吸附量。Cr（Ⅵ）吸附动力学曲线符合假一级反应动力学方程（R^2=0.9935）。在所研究的反应条件下，Cr（Ⅵ）还原比例可达 100%。溶液中 Cr 质量衡算结果表明，部分所生成的 Cr（Ⅲ）被固体表面吸附。添加磷酸根和邻菲罗啉将抑制 Cr（Ⅵ）还原，意味着吸附态 Cr（Ⅵ）与表面零价铁之间的氧化 – 还原反应和溶液中零价铁粉溶解所释放的 Fe（Ⅱ）与 Cr（Ⅵ）之间的氧化 – 还原反应同时存在。高反应体系 pH 不利于零价铁粉还原水稻土中 Cr（Ⅵ）。

参考文献（References）：

[1] 刘仕业，岳昌盛，彭犇，邱桂博，郭敏，张梅．铬污染毒性土壤清洁修复研究进展与综合评价[J]．工程科学学报，2018，40（11）：1275–1287. doi：10.13374/j.issn2095–9389.2018.11.001.
LIU S Y , YUE C S, PENG B, QIU G B, GUO M, ZHANG M. Research progress on remediation technologies of chromium–contaminated soil: a review [J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2018, 40(11): 1275–1287. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2018.11.001.

[2] ERTANI A, MIETTO A, BORIN M, NARDI S. Chromium in agriculture soils and crops: A review [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2017, 228: 190. doi: l10.1007/s11270–017–3356–y.

[3] 金晓丹，马华菊，颜增光，张超兰，吴昊，区永杰，杨子杰．典型制革厂周边农田土壤重金属污染特征[J]，广西大学学报（自然科学版），2018，43（5）:2079–2087.doi:10.13624/j.cnki.issn.1001–7445.2018.2079.
JIN X D, MA H J, YAN Z G, ZHANG C L, WU H, OU Y J, YANG Z J. Characteristics of heavy metal pollution on farmland soil surrounding representative tannery [J].*Journal of Guangxi University(Natural Science Edition)*,2018,43(5):2079–2087.doi: 10.13624/j.cnki.issn.1001–7445.2018.2079.

[4] CHOPPALA G, BOLAN N, LAMB D, KUNHIKRISHNAN A. Comparative sorption and mobility of Cr(Ⅲ) and Cr(Ⅵ) species in a range of soils: Implication of bioavalability [J].*Water Air and Soil Pollution*, 2013, 224:1699. doi: 10.1007/s11270–013–1699–6.

[5] DHAL B, THATOI H N, DAS N N, PANDEY B D. Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waster: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013(250–251): 272–291. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.01.048.

[6] 马健伟，任淑鹏，宋亚瑞，王东升，门彬，赵海谦．零价铁技术在废水处理领域的应用研究进展[J]．化学通报，2019，82（1）：3–11. doi：10.13624/j.cnki.issn.1001–7445.2018.2079.
MA J W, REN S P, SONG Y R, WANG D S, MENG B, ZHAO H Q. Advances in the application of zero–valent iron technology in the field of wastewater treatment [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Chinese*, 2019, 82(1): 3–11. doi: 10.13624/j.cnki.issn.1001–7445.2018.2079.

[7] 张永祥，马晓敏．纳米零价铁去除水中六价铬的研究[J]．应用化工，2018，47（8）：1569–1573. doi：10.16581/j.cnki.issn1671–3206.2018.08.002.
ZhaNG Y X, MA X M. Removal of chromium(Ⅵ) from water by modified nano zero–valent iron [J]. *Applied Chemical Industry*, 2018, 47(8): 1569–1573. doi: 10.16581/j.cnki.issn1671–3206.2018.08.002.

[8] 刘涛，祝方，赵晋宇，任文涛．降雨条件下纳米零价铁镍对污染土壤中六价铬迁移的影响[J]．环境化学，2017，36（4）：812–820.
LIU T, ZHU F, ZHAO J Y, REN W T. Effect of zero valent iron/nickel

under rain condition on the transportation of hexavalent chromium in contaminated soil [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(4): 812–820.

[9] FI ZA A, SILVA A, CARVALHO G, DE LA FUENTE A V, DELERUE–MATOS C. Heterogeneous kinetics of the reduction of chromium (Ⅵ) by elemental iron [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175 (1–3): 1042–1047. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.116.

[10] VILARDI G, PALMA L D, VERDONE N. A physical–based interpretation of mechanism and kinetics of Cr(Ⅵ) reduction in aqueous solution by zero–valent iron nanoparticle [J]. *Chemosphere*, 2019, 220: 590–599. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.175.

[11] 樊明德, 王睿哲, 贾时雨, 杨青, 贾子豪, 邢浩云 . 蒙脱石负载型零价铁纳米颗粒吸附水体中 Cr(Ⅵ) 污染物实验研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 2018, 37(5): 860–868.
FAN M D, WANG R Z, JIA S Y, YANG Q, JIA Z H, XING H Y. Montmorillonite–supported zero–valent iron nanoparticles for remo Ⅵ ng Cr(Ⅵ) from aqueous solutions [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2018, 37(5): 860–868.

[12] 谢华俊, 陈华林, 张永普, 周江敏, 黄卉林, 郑乾送, 王晶晶 . 纳米零价铁对水溶液中 Cr(Ⅵ) 的去除效果 [J]. 环境监测管理与技术, 2018, 30(5): 68–71.doi:10.19501/j.cnki.1006–2009.20180912.015.
XIE H J, CHEN H L, ZHANG Y P, ZHOU J M, HUANG H L, ZHENG Q S, WANG J J. Removal efficiency of chromium(Ⅵ) from waste water by nanoscale zero–valent iron(nZVI) [J]. *Environmental Monitoring Management and Technology*, 2018,30(5):68–71.doi: 10.19501/j.cnki.1006–2009.20180912.015.

[13] CHANG D Y, CHEN T H, LIU H B, XI Y F, QING C S, XIE Q Q, FROST R L. A new approach to prepare ZVI and its application in removal of Cr(Ⅵ) from aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 244: 264–272. doi: 10.1016/j.cej.2014.01.095.

[14] SPARKS D L, PAGE A L, HELMKE P A, LOPPERT R H, SOITANPOUR P N, TABATABAI M A, JOHNSTON C T, SUMNER M E. Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods [M]. Madison: Soil Science Society of America, Inc, 1996.

[15] 夏瑶, 娄运生, 杨超光, 梁永超 . 几种水稻土对磷的吸附与解吸特性研究 [J]. 中国农业科学, 2002, 35(11): 1369–1374.
XIA Y, LOU Y S, YANG C G , LIANG Y C. Characteristics of phosphate adsorption and desorption in paddy soils [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2002, 35(11): 1369–1374.

[16] RAMSEY J D, XIA L, KENDIG M W, MCCREERY R L. Raman spectroscopic analysis of the speciation of dilute chromate solutions [J]. *Corrosion Science*, 2001, 43(8): 1557–1572. doi: 10.1016/S0010–938X(00)00145–1.

[17] SPOSITO G. The Chemistry of Soils (Second Edition) [M]. New York: Oxford University Press, Inc., 2008.

[18] 李欣雨, 夏建国, 姜强, 李雪柔 . 水稻土壤组分去除有机质和游离氧化铁后对吸附解吸特征的影响 [J]. 安全与环境学报, 2017, 17(4): 1483–1490. doi:10.13637/j.issn.1009–6094.2017.04.053.
LI X Y, XIA J G, JIANG Q, LI X R. Effects of organic matter and free iron oxide removal from the soil components on As^{5+} adsorption–desorption in the padd fields [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2017, 17(4): 1483–1490. doi: 10.13637/j.issn.1009–6094.2017.04.053.

[19] XIE J Y, GU X Y, TONG F, ZHAO Y P, TAN Y Y. Surface complexation modeling of Cr(Ⅵ) adsorption at the goethite–water interface [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 455: 55–62. doi: 10.1016/j.jcis.2015.05.041.

[20] YIRSAW B D, MEGHARAJ M, CHEN Z L, NAIDU R. Multifunctional kaolinite–supported nanoscale zero–valent iron used for the adsorption and degradation of crystal violet in aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Sciences*,2016, 44: 88–98. doi: 10.1016/j.jcis.2013.02.020.

[21] JAMES B R, PETURA J C, ROCK J. Vitale R J, Mussoline G R. Hexavalent chromium extraction from Soils: A comparison of five methods [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29 (9): 2377–2381. doi: 10.1021/es00009a033.

[22] ZHU F, LI L W, MA S Y, SHANG Z F. Effect factors, kinetics and thermodynamics of remediation in the chromium contaminated soils by nanoscale zero valent Fe/Cu bimetallic particles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302: 663–669. doi: 10.1016/j.cej.2016.05.072.

（责任编辑　杨贤智）