

عوامل مؤثر بر اکسایش Cr(III) به Cr(VI) در تعدادی از خاک‌های شمال

و شمال غرب ایران

سید رسول حسینی¹، شاهین اوستان^{2*}، ناصر علی اصغرزاد³، نصرت اله نجفی⁴

تاریخ دریافت: 89/04/09 تاریخ پذیرش: 90/03/08

¹ دانشجوی سابق کارشناسی ارشد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز
² و ³ به ترتیب دانشیار، استاد و استادیار، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

* مسئول مکاتبه: Email: oustan@hotmail.com

چکیده

اکسایش Cr(III) به Cr(VI) در خاک سبب افزایش تحرک کروم و خطرات زیست محیطی ناشی از آن می‌شود. لذا، بررسی عوامل مؤثر بر این واکنش حائز اهمیت است. در این تحقیق اثر pH، غلظت کروم و ماهیت محلول زمینه بر اکسایش کروم در تعدادی از خاک‌های شمال و شمال غرب کشور مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که اکسایش Cr(III) به Cr(VI) در محیط نیتراتی با افزایش pH از 3 به 5 افزایش یافت ولی در محیط کلرایدی بیشترین اکسایش در pH=4 انجام شد. با افزایش غلظت کروم، درصد Cr(VI) تولید شده در محیط کلرایدی کاهش یافت ولی در محیط نیتراتی تقریباً ثابت ماند. اکسایش Cr(III) به Cr(VI) با زمان در محیط کلرایدی روند صعودی داشت ولی در محیط نیتراتی در 30 دقیقه یا قبل از آن به حداکثر رسید. این بررسی نشان داد که مقدار Cr(VI) تولید شده در محیط نیتراتی با هیچ یک از ویژگی‌های عمومی خاک‌های مورد بررسی رابطه معنی‌داری نداشت ولی در محیط کلرایدی با مقدار منگنز به‌سهولت قابل کاهش رابطه مثبت معنی‌دار داشت. همچنین مطالعات سینتیکی نشان داد که معادله پخش سهموی بهترین برازش را به داده‌های سینتیکی اکسایش Cr(III) به Cr(VI) یافت.

واژه‌های کلیدی: کروم، کلراید، منگنز به‌سهولت قابل کاهش، نیترات

Factors Affecting Oxidation of Cr(III) to Cr(VI) in Some Soils of North and North-West of Iran

S R Hosseini¹, S Oustan^{2*}, N Aliasghar zad³ and N Najafi⁴

Received: 30 June 2010 Accepted: 29 May 2011

¹Former MSc Student, Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Tabriz, Iran.

^{2,3,4} Respectively, Assoc. Prof., Prof. and Asist. Prof., Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Tabriz, Iran.

*Corresponding author E-mail: oustan@hotmail.com

Abstract

The oxidation of Cr(III) to Cr(VI) in soils causes an increase in chromium mobility and subsequent environmental risks. In this research the influence of pH, Cr(III) concentration and the nature of background solution on chromium oxidation in some soils of north and north-west of Iran were investigated. The results showed that oxidation of Cr(III) to Cr(VI) in nitrate medium increased with increasing pH from 3 to 5, whereas such oxidation in chloride medium became greatest at pH=4. With increasing chromium concentration, percentage of Cr(VI) production decreased in chloride medium and was nearly constant in nitrate media. Oxidation of Cr(III) to Cr(VI) in chloride medium showed a rising increase during the experiment, whereas such oxidation reached a maximum during 30 minutes or earlier in nitrate medium. According to the results, the amount of Cr(VI) production in nitrate medium showed no relation with any general properties of the soils. However, the amount of Cr(VI) production in chloride medium was positively related to easily reducible manganese in the soils. Also, kinetics studies showed that parabolic diffusion equation was best fitted to the data of the oxidation of Cr(III) to Cr(VI).

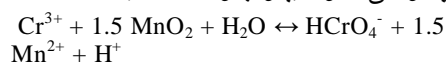
Keywords: Chloride, Chromium, Easily reducible manganese, Nitrate

مقدمه

شش ظرفیتی آن در طبیعت پایدارند. ترکیبات Cr(III) در خاک پایداری بیشتری داشته و صد برابر کمتر از ترکیبات Cr(VI) سمی می‌باشند. واکنش‌های عمده کروم در خاک شامل هیدرولیز، اکسایش، کاهش، جذب و رسوب می‌باشند که در این بین واکنش‌های اکسایش- کاهش برای بررسی تحرک، سمیت و سرنوشت کروم از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند (سیلر و همکاران 1988).

کروم (Cr) یکی از عناصر کم مقدار ضروری برای پستانداران بوده و نقش مهمی را در متابولیسم قندها، چربی‌ها و اسیدهای آمینه ایفا می‌کند. با این حال، این عنصر در زمره فلزات سنگین بوده و در غلظت‌های زیاد برای سلامتی انسان و سایر جانداران زنده مضر است. کروم دارای حالت‌های اکسایشی متعددی از -2 تا +6 است ولی فقط حالت‌های سه و

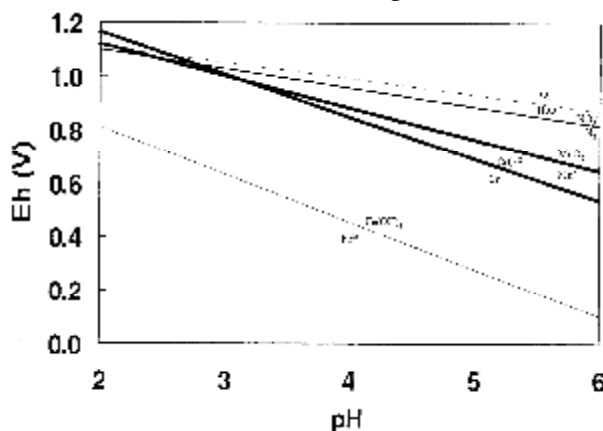
اکسایش Cr(III) را مشاهده نمودند. آنان این اکسایش را بدون توجه به شرایط pH، تهویه، رطوبت و غلظت کروم گزارش کردند. این محققان اظهار کردند که بخشی از Cr(III) اضافه شده به خاک از پیش مرطوب در pH بالاتر از 5 اکسایش یافته و به Cr(VI) تبدیل می‌شود. اکسید منگنز در خاک به عنوان گیرنده الکترون عمل کرده و طبق واکنش زیر اکسایش Cr(III) را میسر می‌سازد (بارنهارت 1997):



دیاگرام Eh-pH (شکل 1) نیز حاکی از آن است که اکسید منگنز می‌تواند Cr(III) را به Cr(VI) تبدیل نماید (سادیک و لیندسی 1979). ایری و رای (1987) هیچ نشانه‌ای از اکسایش Cr(III) توسط اکسیژن محلول را حتی بعد از 24 روز مشاهده نکردند. چاین (1994) و استپنیوسکا و همکاران (2004) بیان کردند که واکنش مذکور از استوکیومتری پیروی نمی‌کند. علت آن است که اکسایش Cr(III) در سطح اکسید منگنز رخ می‌دهد. به‌علاوه نوع اکسید منگنز به دلیل سطح ویژه متفاوت آن در میزان و سرعت اکسایش Cr(III) تأثیرگذار است.

هیدرولیز کروم سه ظرفیتی هیدراته $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ منجر به تولید گونه‌های متفاوت یون-های هیدروکسی کروم در pHهای مختلف می‌شود (بال و نوردستروم 1998). بیشتر ترکیبات Cr(III) در خاک حل‌پذیری کمی دارند. با این حال کمپلکس‌های Cr(III) در pH بیشتر از 5/5 محلول بوده، در حالی که ترکیبات غیرکمپلکس آن در این محدوده pH نامحلول می‌باشند (جیمز و بارتلت 1983). ترکیبات Cr(VI) در محیط زیست و به‌ویژه خاک غالباً نسبت به ترکیبات Cr(III) محلولتر بوده، در نتیجه دارای سمیت بیشتری هستند. کروم محلول موجود در آب و خاک عموماً Cr(VI) است. Cr(VI) می‌تواند از پروفیل خاک شسته شده و وارد آب‌های زیرزمینی کم عمق (به ویژه سفره‌های شنی و سنگریزه‌ای) شود. گاهی این گونه آب‌های زیرزمینی دارای غلظت‌های زیادی از Cr(VI) هستند. در حالی که در سفره‌های رسی به دلیل کندی حرکت کروم، حضور مقادیر کمتری از Cr(VI) انتظار می‌رود (بارتلت و کیمبل 1976).

در گذشته چنین تصور می‌شد که اکسایش Cr(III) به Cr(VI) در خاک رخ نمی‌دهد (بارتلت و کیمبل 1976). بارتلت و جیمز (1979) نشانه‌هایی از



شکل 1- نمودار Eh-pH (سادیک و لیندسی 1979)

مقداری اکسید منگنز اضافه شده است رخ می‌دهد و میزان اکسایش با مقدار اضافه شده همبستگی بالایی

با توجه به نتایج استپنیوسکا و همکاران (2004) اکسایش Cr(III) در خاک‌هایی که به آنها

دارد ولی در خاک‌های با مقدار زیاد ماده آلی، حتی با افزایش مقدار بیشتر از اکسید منگنز اکسایش کروم کم است. آنان این پدیده را این‌گونه توجیه کردند که مقدار زیاد ماده آلی تعادل اکسایش- کاهش را به سمت کاهش Cr(VI) و نه اکسایش Cr(III) پیش می‌برد. چاین (1994) بیان کرد که در خاک‌های غنی از مواد آلی اکسایش کروم محدود می‌گردد، زیرا کروم متصل به مواد آلی به راحتی قابل اکسایش نیست.

طبق نتایج رموداکی و همکاران (2003) غلظت Cr(III) در pH بین 5/5 و 6/5 (بسته به غلظت اولیه) به صفر می‌رسد ولی در همین دامنه pH و در محلول‌هایی که اسیدهای آلی، آمینو اسیدها و پروتئین‌ها حضور دارند نزدیک به 100% آن باقی می‌ماند. همچنین مشاهدات آنان نشان داد که با افزایش نسبت استات به کروم تا 100، بخش زیادی از کروم حتی در pH=8 همچنان باقی می‌ماند.

اولین بررسی اثر pH بر اکسایش Cr(III) توسط بارتلت و جیمز (1979) در یک خاک با پتانسیل اکسایش بالا انجام شد و مشاهده گردید که در pH=3/2 همه Cr(III) افزوده شده به Cr(VI) تبدیل شد و یک چهارم آن جذب سطحی گردید. به علاوه، هم اکسایش Cr(III) و هم جذب سطحی Cr(VI) با افزایش pH کاهش یافتند. ماکینو و همکاران (1998) بیان داشتند که واکنش اکسایش Cr(III) با اکسید منگنز خاک شدیداً تحت تأثیر pH بوده و عامل محدود کننده واکنش فوق در pH>5/5 رسوب Cr(III) به شکل Cr(OH)₃ با ثابت حلالیت بسیار کم ($6/3 \times 10^{-23}$) در دمای 22 درجه سلسیوس) می‌باشد. نتایج بررسی‌های آنان نشان داد که اکسایش Cr(III) بین pHهای 2/5 تا 5/5 رخ می‌دهد و حداکثر آن در خاک اندیسولز در pH=4/5 و در خاک اینسپتیسولز در pH=4 است. فندورف و زاسوکی (1992) مشاهده نمودند که اکسایش Cr(III) توسط اکسید منگنز در

غلظت کروم ثابت باقی می‌ماند. مختلف از جمله چرم‌سازی، رنگریزی، صنایع شیمیایی، صنایع چوب، آلیاژ، استیل، آبکاری و غیره می‌باشد. علی‌رغم اینکه تکنولوژی‌های سنتی از قبیل جذب سطحی و رسوب شیمیایی برای بازیافت فلزات به کار می‌روند ولی بازیافت کروم با این روش‌ها بسیار مشکل است؛ لذا پساب این صنایع وارد محیط زیست شده و منجر به آلودگی آب و خاک می‌شود (سیلر و همکاران 1988). بنا بر گزارشات بخش اعظم کروم در پساب صنایع مذکور به شکل Cr(III) می‌باشد (چاین 1994)؛ لذا با توجه به امکان اکسایش Cr(III) در خاک و فراهمی و سمیت بالای Cr(VI) برای جانداران، هدف از این تحقیق بررسی عوامل مؤثر بر اکسایش Cr(III) شامل زمان، pH، غلظت، آنیون همراه و منگنز به سهولت قابل کاهش می‌باشد.

مواد و روش‌ها

تعداد 33 نمونه از عمق صفر تا 30 سانتی-متری خاک‌های استان‌های مازندران، گیلان، آذربایجان شرقی و غربی انتخاب گردید. نمونه‌ها پس از هوا خشک شدن و عبور از الک دو میلی‌متری برای انجام آزمایش‌ها آماده شدند. سپس در نمونه‌ها pH در سوسپانسیون 1:1 خاک و آب مقطر (مکالین 1982)، بافت با روش هیدرومتری (گی و اور 2002)، کربن آلی با روش اکسایش تر (نلسون و سامرز 1996)، کربنات کلسیم معادل با روش خنثی‌سازی با اسید و تیتراسیون (جکسون 1958) و منگنز به سهولت قابل کاهش با روش هیدروکینون در pH=7 (گامبرل و پاتریک 1982) تعیین گردید.

اندازه‌گیری غلظت Cr(VI) به روش EPA (بی) نام (1992) انجام شد. در این روش کمپلکس رنگی

1/5، 2/19، 2/54، 2/8، 3/13 و 3/8 تنظیم گردید و مقادیر جذب در زمان 10 دقیقه قرائت شد.

آزمایش های بررسی اثر pH، غلظت، آنیون همراه بر اکسایش Cr(III) به Cr(VI) در دو خاک 5 و 10 (با مقادیر متفاوت اکسید منگنز به سهولت قابل کاهش) انجام گردید. برای انجام این کار 20 میلی لیتر از محلول های 50، 100 و 200 میلی گرم در لیتر Cr(III) از دو منبع نیترات کروم ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) و کلراید کروم ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) که حاوی 0/3 مولار سولفات سدیم (برای ممانعت از جذب Cr(VI) تولید شده) و 0/1 مولار استات سدیم (به عنوان بافر کننده) بوده و pH آنها با استفاده از اسید استیک و سود در 3، 4 و 5 تنظیم شده بود به لوله های سانتریفوژ 50 میلی لیتری حاوی 2 گرم خاک اضافه گردید. سوسپانسیون ها به مدت 30، 90، 150 و 210 دقیقه با تکان دهنده رفت و برگشتی با سرعت 130 دور در دقیقه در دمای 25 ± 1 درجه سلسیوس تکان داده شدند، سپس با سرعت 3000 دور در دقیقه به مدت دو دقیقه سانتریفوژ شده و محلول زلال رویی از کاغذ صافی واتمن 42 عبور داده شد. 20 میلی لیتر محلول 0/3 مولار سولفات سدیم و 0/1 مولار استات سدیم (با pH 3، 4 یا 5) به 2 گرم خاک افزوده شده و عصاره حاصله به عنوان شاهد در نظر گرفته شد. غلظت Cr(VI) محلول ها به روش دی فنیل کاربازاید تعیین گردید. سپس درصد Cr(III) اکسایش یافته از رابطه زیر به دست آمد:

$$[1] \text{ درصد } Cr(III) \text{ اکسایش یافته} = (C_i V_i / C_s m_s) \times 100$$

که در آن C_i غلظت Cr(VI) در محلول زلال رویی (mg/l)، C_s غلظت Cr(III) اضافه شده (mg/kg)، V_i حجم محلول حاوی Cr(III) اضافه شده (L) و m_s جرم خاک خشک (kg) می باشد.

برای بررسی اثر کلراید بر اکسایش کروم در محیط نیتراتی مقدار معادل کلراید از منبع کلراید

Cr(VI) با دی فنیل کاربازاید رنگ سنجی می شود. کمپلکس مزبور ارغوانی رنگ بوده و حداکثر جذب¹ آن در طول موج 540 نانومتر می باشد که با دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری می شود. واکنش Cr(VI) با دی فنیل کاربازاید معمولاً آزاد از مداخله گرهاست ولی اگر غلظت Cr(VI) بسیار پایین باشد مولیبدن (VI) و جیوه نیز رنگ مشابهی ایجاد می کنند. در این روش به 95 میلی لیتر عصاره سوسپانسیون خاک و استانداردها دو میلی لیتر محلول دی فنیل کاربازاید (250 میلی گرم 1 و 5- دی فنیل کاربازاید در 50 میلی لیتر استون خالص) اضافه شده و pH آنها با اسید سولفوریک 10% در دامنه 2/5 - 1/5 تنظیم گردید. سپس با آب مقطر به حجم 100 میلی لیتر رسانده شد. پس از 5-10 دقیقه و کامل شدن رنگ، جذب توسط دستگاه اسپکتروفتومتر Apcl مدل TD-303 در طول موج 540 نانومتر قرائت گردید. برای تعیین دامنه خطی رابطه جذب و غلظت Cr(VI) و اثر pH و زمان بر مقادیر جذب آزمایش های زیر انجام شد.

برای تعیین دامنه خطی رابطه جذب و غلظت Cr(VI)، 10 محلول استاندارد با غلظت های 0/2، 0/5، 0/9، 1/25، 1/5، 2، 2/5، 3، 4 و 5 میلی گرم بر لیتر Cr(VI) از منبع $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ تهیه گردید و مقادیر جذب در pH=2 و زمان 10 دقیقه قرائت شد. برای تعیین اثر زمان و pH بر مقدار جذب از استاندارد 0/5 میلی گرم بر لیتر Cr(VI) استفاده گردید. برای تعیین اثر زمان، استاندارد مزبور در pH=2 تهیه گردیده و مقادیر جذب در زمان های 0/5، 1، 1/5، 2، 2/5، 3، 3/5، 4، 5، 7/5، 10، 12/5، 15، 20، 25، 30، 35، 45، 60 و 90 دقیقه قرائت شد. برای تعیین اثر pH، 7 استاندارد 0/5 میلی گرم بر لیتر Cr(VI) تهیه شد و pH آنها در 1/2،

¹ Absorbance

میلی‌لیتر از محلول 100 میلی‌گرم در لیتر Cr(III) از منبع کلراید کروم، حاوی 0/3 مولار سولفات سدیم و 0/1 مولار استات سدیم (pH=4) به لوله‌های سانتریفوژ 50 میلی‌لیتری که حاوی 2 گرم خاک بودند، اضافه گردید. سوسپانسیون‌ها با شیکر رفت و برگشتی با سرعت 130 دور بر دقیقه در دمای 25 ± 1 درجه سلسیوس تکان داده شده و سپس در زمان‌های 30، 60، 90، 120، 150، 180، 210، 240، 270، 300، 330 و 360 دقیقه تکان داده شده و سپس با سرعت 3000 دور بر دقیقه به مدت دو دقیقه سانتریفوژ شده و محلول زلال رویی از کاغذ صافی واتمن 42 عبور داده شد. 20 میلی لیتر محلول 0/3 مولار سولفات سدیم و 0/1 مولار استات سدیم (pH=4) به 2 گرم خاک افزوده شده و عصاره حاصله به عنوان شاهد در نظر گرفته شد غلظت Cr(VI) محلول‌ها به روش دی‌فنیل کاربازاید تعیین گردید.

کلیه آزمایش‌ها در دو تکرار انجام شد و برای رسم نمودارها از نرم‌افزار Excel استفاده گردید.

نتایج و بحث

در جدول 1 دامنه و میانگین ویژگی‌های اندازه‌گیری شده 33 نمونه خاک و در جدول 2 ویژگی‌های اندازه‌گیری شده 5 نمونه خاکی که آزمایش‌های سینتیکی در آنها انجام شده ارائه شده است.

سدیم به محلول 100 میلی‌گرم در لیتر نیترات کروم اضافه شد و آزمایش با همان شرایط قبلی در pH 4 انجام گردید. برای بررسی اثر نیترات بر اکسایش کروم در محیط کلرایدی مقدار معادل نیترات از منبع نیترات سدیم به محلول 100 میلی‌گرم در لیتر کلراید کروم اضافه شد و آزمایش با همان شرایط قبلی در pH=4 انجام گردید.

برای تعیین ارتباط مقدار Cr(III) اکسایش یافته در 33 نمونه خاک با ویژگی‌های مختلف، 20 میلی‌لیتر از محلول 100 میلی‌گرم در لیتر Cr(III) از منبع کلراید کروم حاوی 0/3 مولار سولفات سدیم و 0/1 مولار استات سدیم (pH=4) به لوله‌های سانتریفوژ 50 میلی‌لیتری که حاوی 2 گرم خاک بودند، اضافه گردید. سوسپانسیون‌ها با شیکر رفت و برگشتی با سرعت 130 دور بر دقیقه به مدت 360 دقیقه در دمای 25 ± 1 درجه سلسیوس تکان داده شده و نمونه‌ها با سرعت 3000 دور بر دقیقه به مدت دو دقیقه سانتریفوژ شده و محلول زلال رویی از کاغذ صافی واتمن 42 عبور داده شد. 20 میلی‌لیتر محلول 0/3 مولار سولفات سدیم و 0/1 مولار استات سدیم (pH=4) به 2 گرم خاک افزوده شده و عصاره حاصله به عنوان شاهد در نظر گرفته شد. غلظت Cr(VI) محلول‌ها به روش دی‌فنیل کاربازاید تعیین گردید.

برای بررسی تغییرات زمانی اکسایش Cr(III) پنج خاک به شماره‌های 2، 4، 5، 8 و 10 (با مقادیر منگنز به سهولت قابل کاهش و کربن آلی متفاوت) انتخاب شدند. برای انجام این آزمایش 20

جدول 1- دامنه و میانگین ویژگی‌های 33 نمونه خاک مورد مطالعه

دامنه	میانگین	ویژگی اندازه گیری شده
3/9 - 8/1	6/8	pH
8/8 - 52/5	31/6	رس (%)
0/1 - 5/85	2/01	کربن آلی (%)
19/4 - ناچیز	5/3	کربنات کلسیم معادل (%)
62- 593	320	منگنز به سهولت قابل کاهش (mg/kg)

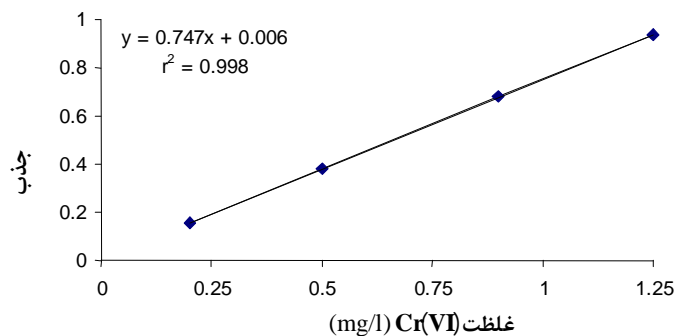
جدول 2- ویژگی های 5 نمونه خاک انتخابی*

شماره خاک	pH	کربن آلی (%)	رس (%)	Mn (mg/kg)**
2	4/3	1/81	45	441
4	4/7	4/98	40	242
5	5/4	2/83	46	558
8	5/7	1/17	43	350
10	6/1	1/61	9	296

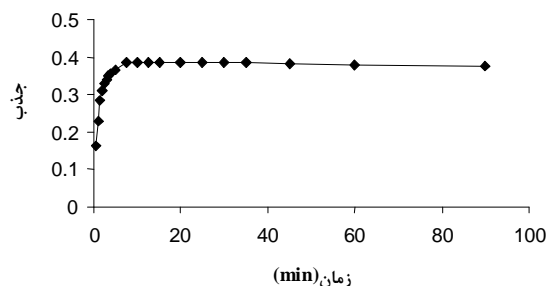
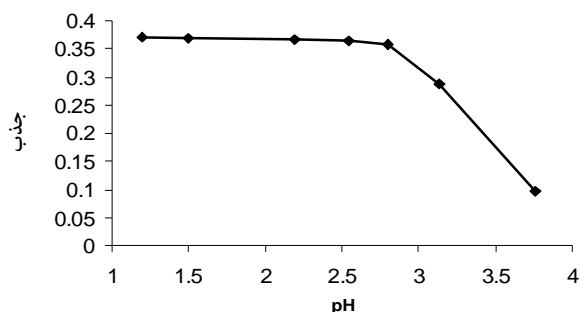
* خاکهای با CCE ناچیز ** منگنز به سهولت قابل کاهش

کامل شده و جذب تا 40 دقیقه کاملاً ثابت باقی می ماند و تا 90 دقیقه تنها 1% کاهش می یابد. لذا قرائت مقادیر جذب در زمان 15 دقیقه انجام شد. در شکل 4 تأثیر pH بر میزان جذب نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می شود از pH 1/2 تا 2/5 مقدار جذب تغییر چندانی نمی کند و در pH های بیشتر کاهش می یابد. لذا اندازه گیری ها در pH=2 انجام شد.

تعیین دامنه خطی رابطه جذب و غلظت Cr(VI)
اندازه گیری ها نشان داد که مقادیر جذب در غلظت های بیش از 1/25 میلی گرم بر لیتر Cr(VI) جذب بیش از یک می باشد. لذا غلظت های 0/5، 0/2، 0/9 و 1/25 میلی گرم بر لیتر Cr(VI) برای استانداردها انتخاب شد (شکل 2). در شکل 3 تأثیر زمان بر میزان جذب نشان داده شده است. به طوری که ملاحظه می شود پس از گذشت زمان 7 دقیقه رنگ



شکل 2- رابطه بین جذب و غلظت Cr(VI)



شکل 3- تغییرات جذب با زمان

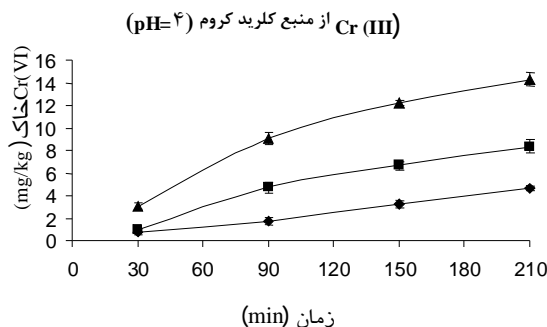
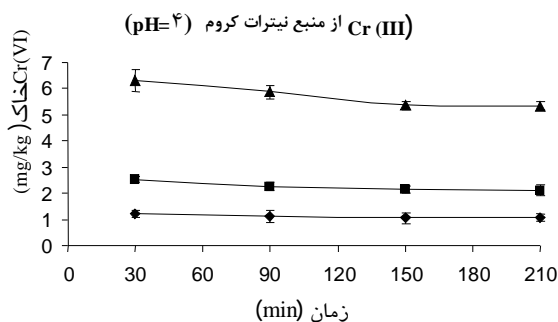
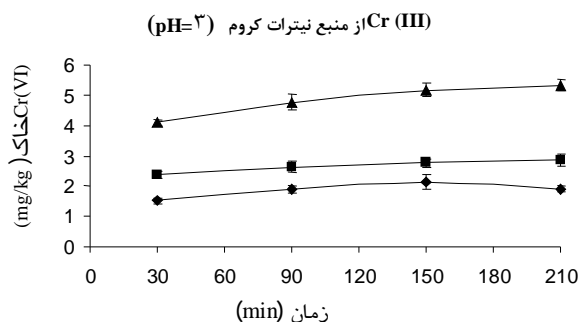
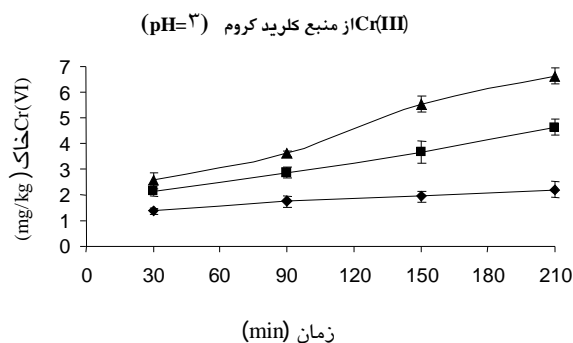
اثر pH، غلظت و محلول زمینه بر اکسایش Cr(III) شکل‌های 5 و 6 تغییرات زمانی اکسایش Cr(III) به Cr(VI) را در pHهای 3، 4 و 5 و غلظت‌های 100، 50 و 200 میلی‌گرم بر لیتر Cr(III) در دو محیط کلرایدی و نیتراتی در خاک‌های 5 و 10 نشان می‌دهند.

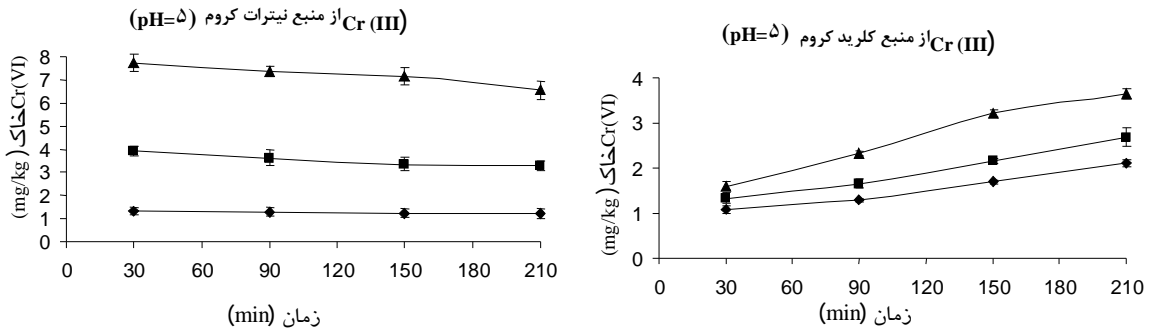
اثر pH

با توجه به شکل 7 ملاحظه می‌شود که اکسایش Cr(III) در محیط کلرایدی از pH 3 به 4 افزایش یافت. این نتیجه مغایر نتایج ایری و رای (1987)، فندورف و زاسوسکی (2002) و دای و همکاران (2009) و لندرات و همکاران (2010) و

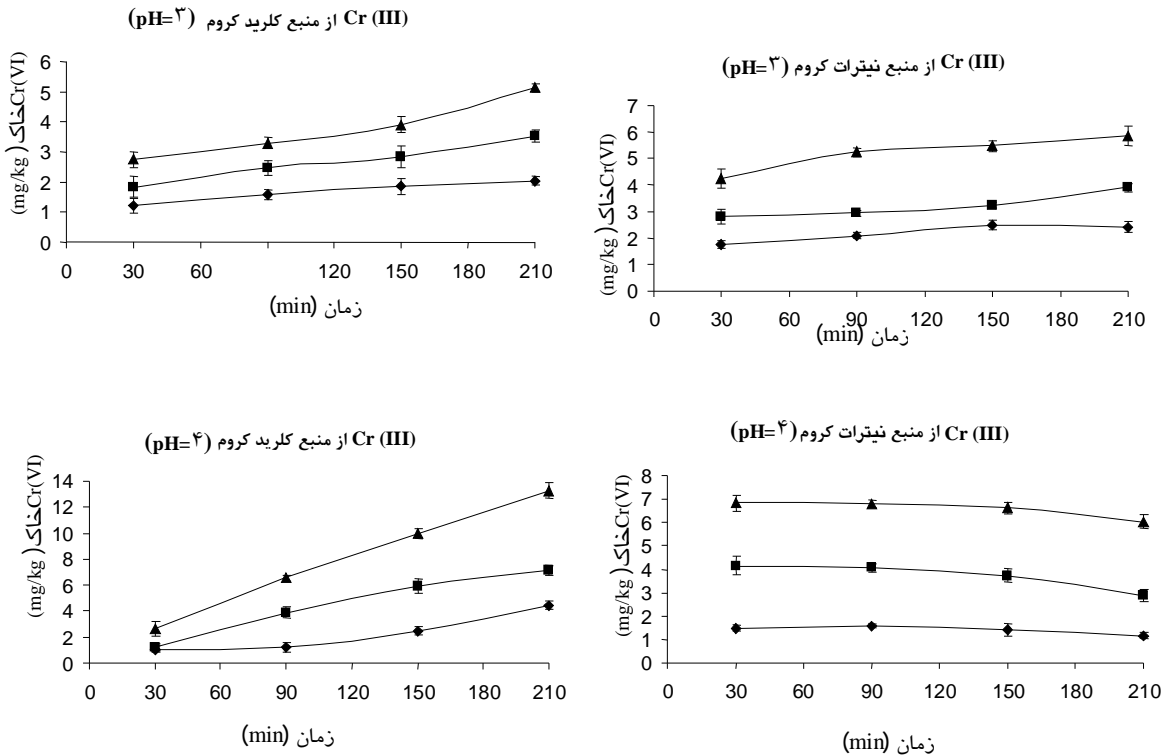
شکل 4- رابطه جذب و pH

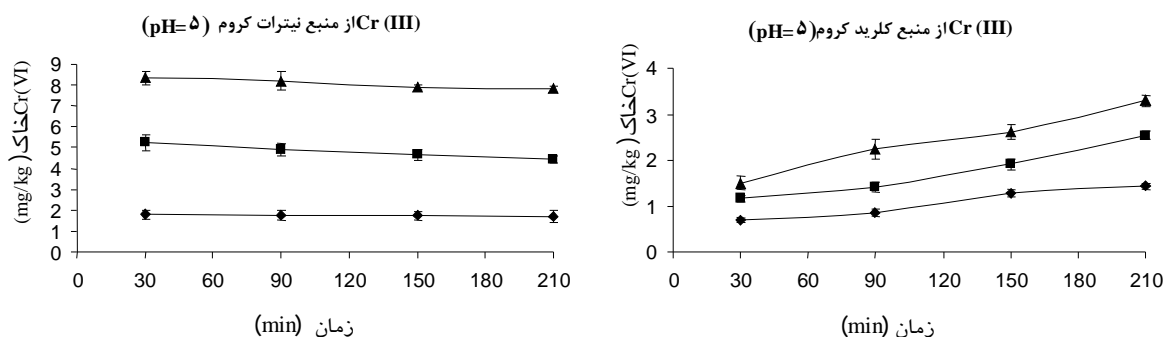
موافق با نتایج چانگ و زاسوسکی (2002) پتینه و کاپری (2005) و کیم و همکاران (2009) است. لندرات و همکاران (2010) علت کاهش اکسایش Cr(III) با افزایش pH را برای اکسید منگنز ورنادیت ($\delta\text{-MnO}_2$) با $ZPC = 2/7$ تشکیل $\text{Cr}(\text{OH})_3$ در سطح این کانی گزارش کردند. از طرف دیگر، چانگ و زاسوسکی (2002) علت کاهش اکسایش Cr(III) با کاهش pH را در مورد اکسید منگنز پیرولوسیت ($\beta\text{-MnO}_2$) با $ZPC = 7/2$ در سطح این کانی و مهار اکسایش دانسته‌اند. با توجه به اینکه اکسیدهای منگنز خاک بیشتر از نوع ورنادیت و بیرنسیت (با ZPC کوچک) هستند تا



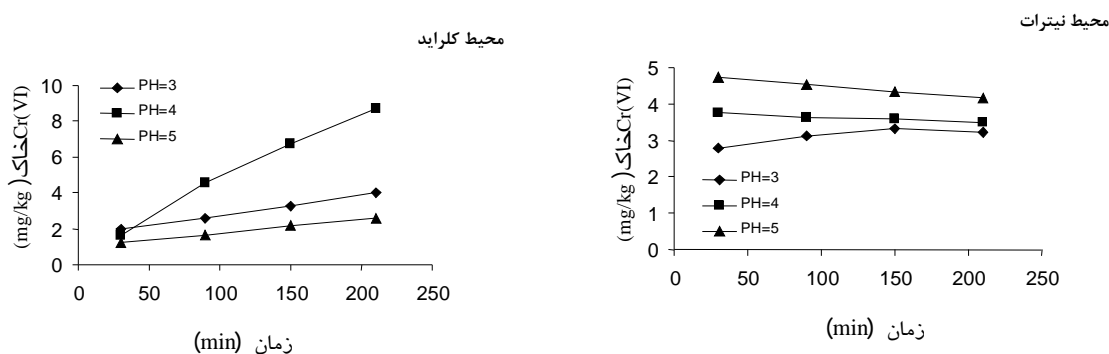


شکل 5- تغییرات زمانی اکسایش Cr(III) به Cr(VI) در سه pH (3، 4 و 5) و سه غلظت Cr(III) در خاک شماره 5 (50 میلی‌گرم بر لیتر ◆ ، 100 میلی‌گرم بر لیتر ■ و 200 میلی‌گرم بر لیتر ▲)

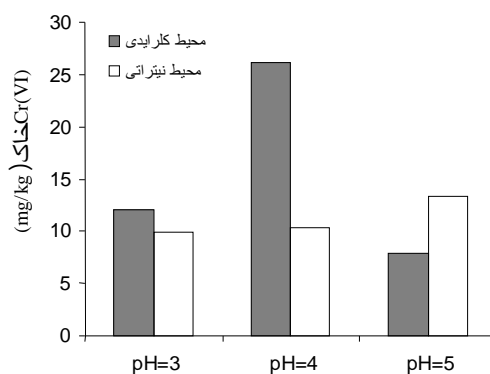




شکل 6- تغییرات زمانی اکسایش Cr(III) به Cr(VI) در سه pH (3، 4 و 5) و سه غلظت Cr(III) در خاک شماره 10 (50 میلی‌گرم بر لیتر \blacklozenge ، 100 میلی‌گرم بر لیتر \blacksquare و 200 میلی‌گرم بر لیتر \blacktriangle)



شکل 7- تغییرات زمانی میانگین اکسایش Cr(III) به Cr(VI) در pH های مختلف در دو محیط کلرایدی و نیتراتی برای خاکهای شماره 5 و 10



شکل 8- میانگین حداکثر Cr(VI) تولید شده در سه pH و دو محیط کلرایدی و نیتراتی برای خاکهای شماره 5 و 10 بعد از 210 دقیقه

Cr(VI) تولید شده در دو محیط کلرایدی و نیتراتی را برای سه pH 3، 4 و 5 نشان می‌دهد.

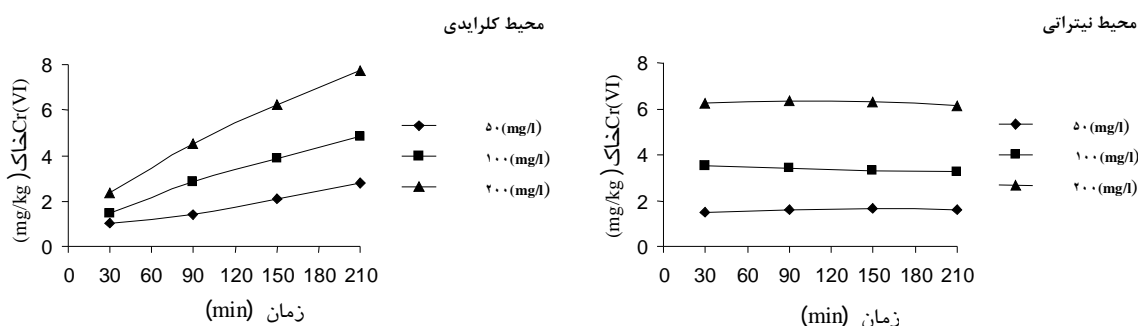
اثر غلظت کروم

با توجه به شکل 9 میزان Cr(III) اکسایش یافته در غلظت 50 میلی‌گرم بر لیتر در محلول زمینه کلرایدی 0/56 درصد و در محلول زمینه نیتراتی 0/32 درصد بود. میزان Cr(III) اکسایش یافته در غلظت 100 میلی‌گرم بر لیتر در محلول زمینه کلرایدی 0/49 درصد و در محلول زمینه نیتراتی 0/34 درصد بود. میزان Cr(III) اکسایش یافته در غلظت 200 میلی‌گرم بر لیتر نیز در محلول زمینه کلرایدی 0/39 درصد و در محلول زمینه نیتراتی 0/31 درصد بود. با توجه به نتایج درصد اکسایش Cr(III) در محیط کلرایدی (با میانگین 0/48 درصد) بیشتر از محیط نیتراتی (با میانگین 0/32 درصد) بود. بعلاوه، به طوری که ملاحظه می‌شود درصد Cr(III) اکسایش یافته با افزایش غلظت در محیط کلرایدی کاهش یافته و در محیط نیتراتی تقریباً ثابت باقی می‌ماند. این امر حاکی از آن است که میزان اکسایش Cr(III) در محیط کلرایدی متناسب با افزایش غلظت کروم افزایش نیافته است. چانگ و زاسوسکی (2002) ثابت سرعت اکسایش Cr(III) را مستقل از غلظت یافته‌اند. فندورف و همکاران (1992) نیز کاهش میزان اکسایش Cr(III) با افزایش غلظت را گزارش کرده‌اند. از طرف دیگر، این اکسایش در محیط نیتراتی متناسب با افزایش غلظت افزایش یافت. نتایج نشان می‌دهد که درصد کوچکی از Cr(III) افزوده شده اکسایش یافته است. کیم و همکاران (2009) نیز ملاحظه کردند که بعد از 1944 ساعت تنها 1/4 درصد از Cr(III) در خاک اکسید می‌شود. استپنیوسکا و همکاران (2004) علت این امر را به جذب Cr(III) توسط ذرات خاک نسبت داده‌اند. میزان اکسایش Cr(III) در حضور اکسیدهای منگنز و بدون حضور خاک حدود صد

پیرولوسیت و منگنیت (با ZPC بزرگ) (ودیانیسکی 2009). لذا، به نظر می‌رسد که جذب Cr(VI) در pH=3 که نزدیک به ZPC این کانی‌ها می‌باشد، نقش مهمی در مهار اکسایش داشته باشد. با افزایش pH به 4 و کاهش فراوانی مکان‌های با بار مثبت و به تبع آن کاهش جذب Cr(VI) اکسایش افزایش می‌یابد. بعلاوه، با افزایش pH جذب Cr(III) در سطح اکسیدهای منگنز نیز افزایش می‌یابد (گوها و همکاران 2001). در محیط کلرایدی، با افزایش pH از 4 به 5 اکسایش کاهش یافت. به نظر می‌رسد علت این امر تشکیل $Cr(OH)_3$ در سطح اکسیدهای منگنز باشد (بارتلت و کیمبل^a 1976، ماکینو و همکاران 1998). به عقیده فندورف و همکاران (1992) تشکیل $Cr(OH)_3$ در سطح اکسید منگنز به دلیل ممانعت از انتقال الکترون باعث کاهش اکسایش Cr(III) می‌شود. نتایج تحقیقات فنگ و همکاران (2006) نیز افزایش و سپس کاهش اکسایش Cr(III) با pH را نشان داد. این محققان تأثیر pH را از طریق تأثیر بر توزیع گونه‌های Cr(III) در محلول و سطح اکسید منگنز و نه بار سطح اکسید منگنز دانسته‌اند. در محیط نیتراتی اکسایش Cr(III) از pH 3 به 5 افزایش یافت. با توجه به شکل 7 مشخص می‌شود که اکسایش Cr(III) در محیط نیتراتی در مقایسه با محیط کلرایدی سریعتر به تعادل رسیده است. از این رو، به نظر می‌رسد که در محیط نیتراتی رسوب آهسته $Cr(OH)_3$ مانع از اکسایش سریع Cr(III) نشده است. شکل 1 نشان می‌دهد که نیترات می‌تواند Cr(III) را اکسید کند. با این حال، اکسایش Cr(III) در حضور نیترات صرفاً در شرایط هیدروترمال (دماهای بالاتر از 250 درجه سلسیوس) ملاحظه شده است (بیولو 1999). با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان pH بهینه برای حداکثر اکسایش Cr(III) را در شرایط آزمایش حاضر در محیط کلرایدی 4 و در محیط نیتراتی 5 در نظر گرفت. شکل 8 میانگین حداکثر

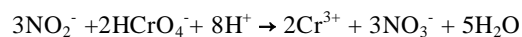
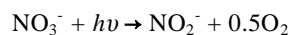
برابر مقادیر به دست آمده در این تحقیق است

(فندورف و زاسوسکی 1992).



شکل 9- تغییرات زمانی میانگین اکسایش Cr(III) به Cr(VI) در غلظت‌های مختلف و دو محیط کلرایدی و نیتراتی برای خاک‌های شماره 5 و 10

Cr(III) به Mn(IV) و تولید Mn^{2+} با سهولت بیشتری انجام شده و واکنش اکسایش به دلیل بازجذب محصولات واکنش یعنی Cr(VI) یا Mn(II) (چانگ و زاسوسکی 2002) متوقف می‌شود. برخی محققان نیز گزارش کرده‌اند که Cr(VI) در حضور نیترات به Cr(III) تبدیل می‌شود (هسو و همکاران 2007). توجه محققان مزبور این است که طبق واکنش‌های زیر مقداری از نیترات در اثر کاهش نوری به نیتريت تبدیل می‌شود و نیتريت با اکسایش مجدد، Cr(VI) را به Cr(III) تبدیل می‌کند (پتینه و کاپری 2005):



لذا به نظر می‌رسد که واکنش اکسایش Cr(III) به Cr(VI) در محیط نیتراتی باید زودتر به تعادل رسیده و یا حتی خالص واکنش در جهت تولید Cr(III) باشد.

اثر کلراید و نیترات بر اکسایش Cr(III) به ترتیب در محیط نیتراتی و کلرایدی

شکل 10 تغییرات زمانی میانگین اکسایش Cr(III) در غلظت 100 میلی‌گرم بر لیتر و pH 4 در

اثر محلول زمينه

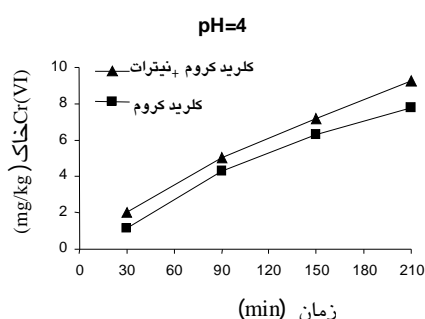
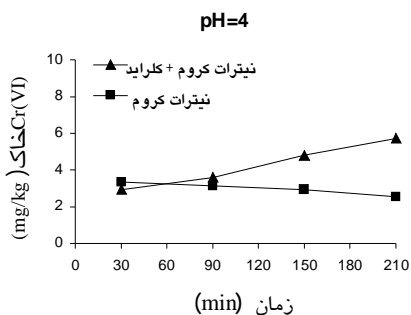
با توجه به شکل‌های 5 و 6 ملاحظه می‌شود که اکسایش Cr(III) در محلول زمينه کلرایدی روند صعودی داشته و در طول مدت زمان آزمایش به تعادل نسبی نرسیده است (ماکینو و همکاران 1998) ولی این اکسایش در محلول زمينه نیتراتی در 30 دقیقه یا قبل از آن به حداکثر رسید و با توجه به شیب منفی تغییرات حتی Cr(VI) تولید شده درگیر واکنش برگشت گردید. کیم و همکاران (2009) نیز نتیجه مشابهی را گزارش کرده و علت آن را حضور مواد آلی محلول دانسته‌اند. تحقیقات نشان داده است که انتقال الکترون با حضور نیترات در کره آبیوشی Cr(III) تسريع می‌شود (سانگ و باکاک 2010). با این حال، برخی گزارش‌ها حاکی از آن است که مدرکی برای وجود کمپلکس‌هایی از Cr(III) که حاوی نیترات هستند، وجود ندارد (هال و ای رینگ 1950). اخیراً وجود کمپلکس $[Cr(H_2O)_5NO_3]^{2+}$ اثبات شده است (چنگ و همکاران 2008). وقتی این کمپلکس در هشت وجهی‌های خالی ساختار اکسید منگنز مستقر می‌شود (مانسو و کارلت 1992)، انتقال الکترون از

احتمال وجود دارد که نیترات مستقیماً Cr(III) را اکسید کرده باشد.

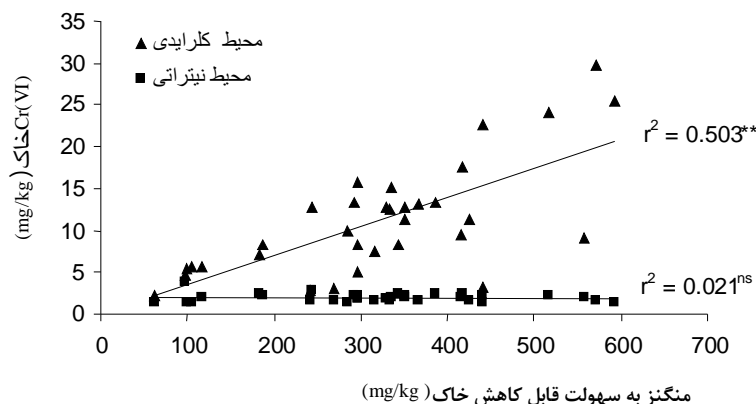
اثر ویژگی های خاک بر اکسایش Cr(III)

این بررسی نشان داد که مقدار Cr(III) اکسایش یافته در محیط کلرایدی با مقدار منگنز به سهولت قابل کاهش 33 نمونه خاک دارای رابطه مثبت معنی‌داری است که با نتایج سایر محققان نیز مطابقت دارد (بارتلت و جیمز 1979، ماکینو و همکاران 1998، استپنیوسکا و همکاران 2004). پایین بودن ضریب تبیین رابطه این دو نیز به دلیل دخالت سایر عوامل مانند مقدار و نوع ماده آلی است که اکسایش کروم را در خاک تحت تأثیر قرار می‌دهند (بارتلت و کیمبل 1976، جیمز و بارتلت 1983). با این حال مقدار Cr(III) اکسایش یافته در محیط نیتراتی با هیچ یک از ویژگی های عمومی خاک ها رابطه نداشت که می‌توان آن را به دخالت نیترات در این واکنش نسبت داد (شکل 11). لذا، نتایج به دست آمده در این تحقیق اکسایش مستقیم Cr(III) توسط نیترات را نشان می‌دهد.

محیط‌های نیتراتی و نیتراتی + کلراید و کلرایدی و کلرایدی+ نیترات را برای خاک‌های 5 و 10 نشان می‌دهد. با توجه به نتایج، افزودن کلراید به محیط نیتراتی میزان اکسایش را به طور متوسط 48 درصد افزایش داد. هر عاملی که غلظت Cr(III) را در محلول خاک بالا نگهداشته و به عبارت دیگر از رسوب یا جذب آن توسط ذرات خاک جلوگیری کند، سبب پیشرفت واکنش اکسایش می‌شود. اضافه کردن کلراید سبب تشکیل کمپلکس‌های $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ ، $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$ و $[Cr(H_2O)_3Cl_3]$ می‌شود (کوتز و همکاران 2008) که به دلیل بار مثبت کمتر در مقایسه با $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ کمتر جذب ذرات خاک شده و یا کمتر به شکل هیدروکسید-های نامحلول رسوب می‌کنند، لذا بیشتر جذب اکسیدهای منگنز خاک شده و بیشتر اکسید می‌شوند. همان طور که قبلاً ذکر شد در مورد نیترات فقط کمپلکس $[Cr(H_2O)_5NO_3]^{2+}$ که بار مثبت بیشتری دارد، شناسایی شده است (چنگ و همکاران 2008). اضافه کردن نیترات به محیط کلرایدی در pH=4 نیز سبب افزایش 16 درصدی اکسایش Cr(III) شد. لذا، این



شکل 10- تغییرات زمانی میانگین اکسایش Cr(III) به Cr(VI) در غلظت 100 میلی‌گرم بر لیتر و pH 4 در محیط‌های نیتراتی و نیتراتی + کلراید و کلرایدی و کلرایدی+ نیترات برای خاک‌های شماره 5 و 10



شکل 11- رابطه مقدار کروم اکسایش یافته با مقدار منگنز به سهولت قابل کاهش در دو محیط کلرایدی و نیتراتی در 33 نمونه خاک

سهولت قابل کاهش زیاد حاکی از پیچیدگی واکنش‌های کروم در خاک و تاثیر دیگر عوامل است. ماکینو و همکاران (1998) علت اکسایش کم Cr(III) علی‌رغم مقدار زیاد اکسید منگنز را غیر فعال بودن اکسید منگنز خاک بیان کرده‌اند.

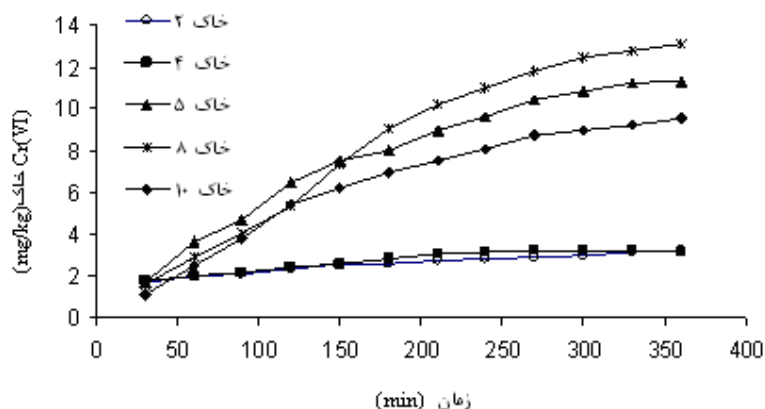
برازش معادلات سینتیکی به داده‌های اکسایش Cr(III)

معادله‌های مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، پخش سهموی، تابع توانی و الوویچ ساده شده که شکل خطی آنها در جدول 3 ارائه شده است، به داده‌های اکسایش Cr(III) به Cr(VI) برازش داده شده و انتخاب بهترین معادله با مقایسه ضرایب تبیین (r^2) و خطاهای معیار تخمین (SE) انجام پذیرفت. خطای معیار تخمین از معادله زیر محاسبه شد:

$$SE = \left[\frac{\sum (q_t - q_t^*)^2}{(n-2)} \right]^{1/2} \quad [2]$$

که در آن q_t مقدار اندازه‌گیری شده در زمان t ، q_t^* مقدار محاسبه شده از معادله در زمان t و n تعداد اندازه‌گیری‌ها می‌باشد (اسپارکز و جاردين 1984).

شکل 12 روند تغییرات زمانی اکسایش Cr(III) به Cr(VI) را در 5 نمونه خاک نشان می‌دهد. به طوری که ملاحظه می‌شود، خاک 8 بیشترین مقدار اکسایش Cr(III) را در بین خاک‌های مورد بررسی نشان می‌دهد. شاید بتوان اکسایش بیشتر Cr(III) در این خاک را به کمتر بودن مقدار کربن آلی آن مرتبط دانست (بارتلت و کیمبل 1976). به عقیده تربین و همکاران (2011) تأثیر انحلال کاهشی ترکیبات آلی محلول بر سطح اکسیدهای منگنز یا کمپلکس شدن این ترکیبات با Cr(III) تشکیل Cr(VI) را کاهش می‌دهند. همچنین مقدار بالای اکسایش Cr(III) در خاک 5 را می‌توان به مقدار بیشتر منگنز به سهولت قابل کاهش این خاک نسبت داد (ماکینو و همکاران 1998). بعلاوه اکسایش کم Cr(III) در خاک 4 با توجه به مقدار بالای کربن آلی و مقدار کم منگنز به سهولت قابل کاهش، قابل پیش بینی بود. استپنیوسکا و همکاران (2004) گزارش کردند که اکسایش Cr(III) در یک خاک هیستیسولز قابل اندازه‌گیری نبود. خاک 10 نیز از لحاظ مقدار کربن آلی و منگنز به سهولت قابل کاهش حالتی بینابین دارد. با این حال اکسایش کم Cr(III) در خاک 2 علی‌رغم کربن آلی کم و منگنز به



شکل 12- روند تغییرات زمانی اکسایش Cr(III) در 5 نمونه خاک

جدول 3- شکل خطی معادلات سینتیکی

شکل خطی معادله	نام معادله
$q_t = q_0 - k_0 t$	مرتبه صفر
$\ln q_t = \ln q_0 - k_1 t$	مرتبه اول
$1/q_t = 1/q_0 - k_2 t$	مرتبه دوم
$q_t = a + b \ln t$	الوویچ ساده شده
$q_t = R_D t^{0.5} + \text{constant}$	پخش سهموی
$\ln q_t = \ln k + v \ln t$	تابع توانی

اکسایش Cr(III) به شرایط آزمایش است. تطبیق معادله پخش سهموی به داده‌ها ممکن است مبین آن باشد که فرآیند اکسایش Cr(III) توسط پخش کنترل می‌گردد. بدین معنی که مرحله کنترل کننده سرعت واکنش اکسایش ممکن است پخش از میان یک لایه‌ی پخش باشد. لایه‌ی پخش احتمالاً لایه‌ی آب راکد احاطه کننده سطوح ذرات می‌باشد (آلن و همکاران 1995). تحقیقات نشان می‌دهد که Cr(VI) تولید شده جذب سطح اکسید های فلزی می‌شود، بعلاوه Mn(II) تولید شده نیز از سطح اکسید منگنز آزاد می‌گردد (اپت و همکاران 2006). فرایندهای فوق که منجر به پیشرفت واکنش تولید

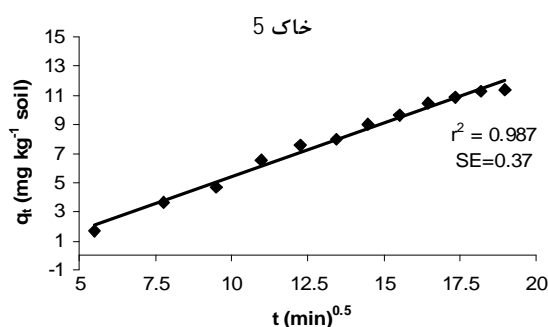
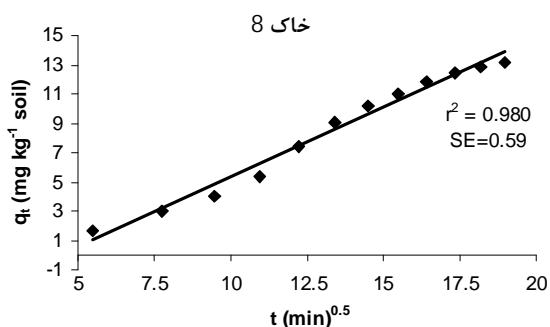
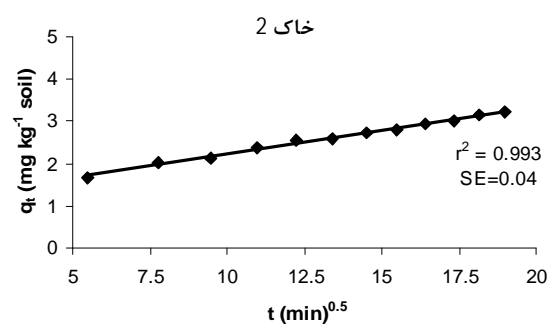
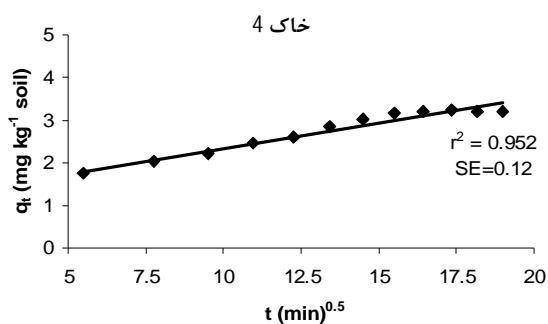
طبق نتایج ارائه شده در جدول 4 و با توجه به r^2 بالاتر و SE کوچکتر معادله پخش سهموی بهترین برازش را به داده‌های سینتیکی داشت. با این حال، معادلات تابع توانی و الوویچ ساده شده نیز برازش خوبی را نشان دادند. پیشتر معادله‌های مرتبه صفر (لندرات و همکاران 2010)، مرتبه اول (کیم و همکاران 2002 و جانسون و زایلا 1991)، شبه مرتبه اول (تن و همکاران 2009)، مرتبه دوم (ماکینو و همکاران 1998)، لندرات و همکاران 2010) و یک معادله تجربی (یری و رای 1987) برای توصیف سینتیک تبدیل Cr(III) به Cr(VI) ارائه شده اند که نشان دهنده وابستگی شدید

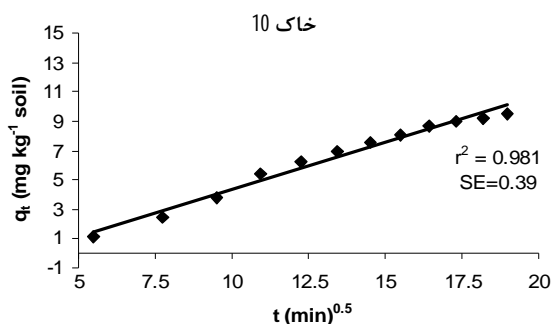
و همکاران (1995) تغییر آرایش کروم از هشت وجهی به چهار وجهی را عامل محدود کننده سرعت دانسته‌اند. برآزش خطی معادلات پخش سهموی به داده های سینتیکی 5 نمونه خاک در شکل 13 نشان داده شده است.

Cr(VI) می‌شوند از میان لایه‌های آب راکد احاطه کننده ذرات انجام می‌پذیرند. اسکارسون و همکاران (1983) و مانسو و کارلت (1992) پخش را کنترل کننده سرعت واکنش اکسایش Cr(III) به Cr(VI) توسط اکسید منگنز معرفی کرده‌اند. با این حال، جانسون و زایلا (1991) و تن و همکاران (2009) مرحله انتقال الکترون و سیلویستر

جدول 4- میانگین و دامنه ضرایب تبیین و خطاهای معیار تخمین معادلات برآزش یافته

SE		r ²		معادله
میانگین	دامنه	میانگین	دامنه	
0/30	0/04-0/59	0/98	0/95-0/99	پخش سهموی
0/52	0/05-0/85	0/98	0/96-0/99	تابع توانی
0/40	0/09-1/03	0/97	0/94-0/98	الوویچ ساده شده
0/56	0/09-0/90	0/94	0/89-0/96	مرتبه صفر
1/28	0/13-2/41	0/83	0/76-0/92	مرتبه اول
1/75	0/19-3/03	0/68	0/52-0/86	مرتبه دوم





شکل 13- برآزش معادله پخش سهموی به داده های سینتیکی اکسایش Cr(III) در 5 نمونه خاک.

آن اندازه‌گیری ها قبل از کامل شدن واکنش انجام می‌شوند. به‌علاوه، در این تحقیق نشانه‌هایی از اکسایش مستقیم Cr(III) توسط یون‌های نیترات مشاهده شد که نیاز به تحقیق بیشتری دارد. سینتیک تبدیل Cr(III) به Cr(VI) در این تحقیق به بهترین وجه توسط معادله پخش سهموی توصیف شد. یکی از راههای بررسی این موضوع انجام آزمایشات اکسایش Cr(III) در شدت‌های مختلف تکان دادن است.

نتیجه‌گیری کلی

نتایج نشان داد که اکسایش Cr(III) به Cr(VI) در خاک در شرایط تحقیق حاضر بین 0/31 و 0/56 درصد بود. به‌علاوه به نظر می‌رسد که این اکسایش در محیط نیتراتی سریعتر بوده ولی میزان آن کمتر است. در حالی که، در محیط کلرایدی کند تر بوده ولی میزان آن بیشتر است. با این حال، اثبات این موضوع نیاز به استفاده از تکنیک زاسوسکی و بورو (1978) دارد که در

منابع مورد استفاده

- Allen ER, Ming DW, Hossner LR, and Heninger DL, 1995. Modeling transport kinetics in clinophtholite-phosphate rock system. *Soil Sci Soc Am J* 59: 248-255.
- Anonymus, 1992. Chromium, Hexavalent (Colorimetric) Method 7196A. United States Environmental Protection Agency (USEPA). Washington, DC. U S.
- Apte AD, Tare V, and Bose P, 2006. Extent of oxidation of Cr(III) to Cr(VI) under various conditions pertaining to natural environment. *J Hazardous Materials* 126(2-3): 164-174
- Ball JW, and Nordstrom DK, 1998. Critical evaluation and selection of standard state thermodynamic properties for chromium metal and its aqueous ions, hydrolysis species, oxides and hydroxides. *J Chemical Engineering and Data* 43: 895-918.
- Barnhart J, 1997. Chromium chemistry and implications for environmental fate and toxicity. *J Soil Contamination* 6 (6): 561-568.
- Bartlett RJ, and James BR, 1979. Behavior of chromium in soils: III. Oxidation. *J Environmental Quality* 8: 31-35.
- Bartlett RJ, and Kimble JM, 1976_a. Behavior of chromium in soils: I. Trivalent forms. *J Environmental Quality* 5(4): 379-383.
- Bartlett RJ, and Kimble JM, 1976_b. Behavior of chromium in soils: II. Hexavalent forms. *J Environmental Quality* 5(4): 383-386.

- Buelow SJ, 1999. Enhanced sludge processing of HLW: hydrothermal oxidation of chromium, technetium, and complexants by nitrate. Mid-year progress report. Project ID: 54765. DOE Report Number: 99-2907. LANL LAUR# 99-2907. Los Alamos National Laboratory. New Mexico 87545.
- Cheng M, Song W, and Bakac A, 2008. Generation of a hydroperoxidochromium complex from nitratochromium (III) ions and hydrogen peroxide. *Eur J Inorg Chem* 30:4687–4689.
- Chin PKF, 1994. Fate and transport of chromium through soil in migration and fate of pollutants in soils and subsoils. *Ist Rec Sulle Acque* 96: 61– 626.
- Chung JB, Zasoski RJ, 2002. Oxidation of Cr(III) to Cr(VI) by Pyrolusite. *Agric Chem Biotechnol* 45(3): 125-130.
- Dai R, Liu J, Yu C, Sun R, Lan Y, and Mao JD, 2009. A comparative study of oxidation of Cr(III) in aqueous ions, complex ions and insoluble compounds by manganese-bearing mineral (birnessite). *Chemosphere* 76(4):536-41.
- Eary LE, and Rai D, 1987. Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide. *Environmental Science and Technology* 27: 1187-1193.
- Fendorf S, Fendorf K, Sparks DL, and Gronsky R, 1992. Inhibitory Mechanisms of Cr(III) oxidation by δ -MnO₂. *J Colloid and Interface Science* 153(1):37-54.
- Fendorf S E, and Zasoski R J, 1992. Chromium(III) oxidation by δ -MnO₂. 1. Characterization. *Environmental Science and Technology* 26: 79-85.
- Feng XH, Zhai LM, Tan WF, Zhao W, Liu F, He JZ, 2006. The controlling effect of pH on oxidation of Cr(III) by manganese oxide minerals. *J Colloid and Interface Science*. 298: 258–266.
- Gambrell RP, Patrick WH, 1982. Manganese. pp. 313–322. In: Page, A.L., Miller, R.H., and Keeney, D.R. (eds) *Methods of Soil Analysis Part 2. Chemical and Microbiological Methods*. Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Gee GW, and Or, D, 2002. Particle size analysis. pp. 201-414. In: Dane, JH and Topp, GC (eds) *Methods of Soil Analysis. Part 4. Physical Methods*. Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Guha H, Saiers JE, Brooks S, Jardine P, Jayachandran K, 2001. Chromium transport, oxidation, and adsorption in manganese-coated sand. *J Contaminant Hydrology* 49: 311–334.
- Hall HT, Eyring H, 1950. The constitution of chromic salts in aqueous solution. *J the American Chemical Society* 72: 782.
- Hsu CL, Wang SL, and Tzou YM, 2007. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in the presence of NO₃⁻ and Cl⁻ electrolytes as influenced by Fe(III). *Environmental Science and Technology* 41(22):7-14.
- Jackson ML, 1958. *Soil Chemical Analysis*. Printice- Hall. Englewood Cliffs, New Jersey.
- James BR, and Bartlett RJ, 1983_a. Behavior of chromium in soils: V. Fate of organic complexed Cr(III) added to soil. *J Environmental Quality* 12(2): 169-172.
- James BR, and Bartlett RJ, 1983_b. Behavior of chromium in soils: VI. Interactions between oxidation-reduction and organic complexation. *J Environmental Quality* 12(2): 173-176.
- Johnson CA, and Xyla AG, 1991. The oxidation of chromium(III) to chromium(VI) on the surface of manganite (γ -MnOOH). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55(10): 2861-2866.
- Kim J G, Dixon JB, Chusuei CC, and Deng Y, 2002. Oxidation of chromium(III) to (VI) by manganese oxides. *Soil Science Society American J* 66:306-315.
- Kim RY, Welp G, Bruemmer GW, Lee JY, Lee JS and Jang BC, 2009. Influence of pH and organic matter on oxidation of chromium(III) by manganese oxide in soils. 9th East and Southeast Asian Federation of Soil Science. October 27-30. Seoul, Korea.

- Kotz JC, Treichel P, and Townsend JR, 2008. Chemistry and Chemical Reactivity, Volume 2. 7th edition. Brooks/Cole, California.
- Landrot G, Ginder-Vogel M, and Sparks DL, 2010. Kinetics of chromium (III) oxidation by manganese (IV) oxides using quick scanning X-ray absorption fine structure spectroscopy(Q-XAFS). *Environmental Science and Technology* 44: 143–149.
- Makino T, Kamewada K, Hatta T, Takahashi Y, and Sakurai Y, 1998. Determination of optimal chromium oxidation conditions and evaluation of soil oxidative activity in soils. *J Geochemical Exploration* 64: 435–441.
- Manceau A and Charlet L, 1992. X-ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface. I. Molecular mechanism of Cr(III) oxidation on Mn oxides. *J Colloid and Interface Science* 148: 425-442.
- McLean EO, 1982. Soil pH and lime requirement. pp. 199-223. In: Page AL, Mille RH, and Keeney DR (eds) *Methods of Soil Analysis Part 2*. Soil Science Society of America. Madison, WI.
- Nelson DW and Sommers LE, 1996. Total carbon, organic carbon and organic matter. pp. 961-1010. In: Sparks DL(ed.) *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*. Soil Science Society of America. Madison, WI.
- Oscarson DW, Huang PH, Liaw WK, and Hammer UT, 1983. Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese dioxides. *Soil Sci Soc Am J* 47: 644-648.
- Pettine M, and Capri S, 2005. Digestion treatments and risks of Cr(III)-Cr(VI) interconversions during Cr(VI) determination in soils and sediments-A review. *Analytica Chimica Acta* 540: 231–238.
- Remoudaki E, Hatzikioseyan A, Kaltsa F, and Tsezos M, 2003. The role of metal-organic complexes in the treatment of chromium containing effluents in biological reactors. pp.711-718. In proceeding of 15th International Biohydrometallurgy Symposium (IBS 2003). September 14-19. Athens, Hellas.
- Sadiq M, and Lindsay WL, 1979. Selected standard free energies of formation for use in soil science. pp. 386–412. In: Lindsay, W.L. (ed.), *Chemical Equilibria in Soils*. Wiley, New York
- Seiler HG, Sigel H and Sigel A, 1988. *Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*. Marcel Dekker, New York.
- Silvester E, Charlet L and Manceau A, 1995. Mechanism of chromium(III) oxidation by N-abuserite. *J Phys Chem* 99: 16662-16669.
- Song W and Bakac A, 2010. Fast ligand substitution at a chromium(III) hydroperoxo complex. *Inorganic Chemistry*. 49: 150–156.
- Sparks D L and Jardine PM, 1984. Comparison of kinetic equation to describe potassium-calcium exchange in pure and in mixed systems. *Soil Sci* 138: 115-122.
- Stêpniewska Z, Bucior K and Bennicelli RP, 2004. The effects of MnO₂ on sorption and oxidation of Cr(III) by soils. *Geoderma* 122: 291–296.
- Tan JF, Qiu GH, Liu F, Tan WF and Feng XH, 2009. Effects of Mn(III) on oxidation of Cr(III) with birnessites. *Huan Jing Ke Xue* 30(9) :2779-85.
- Trebiën DOP, Bortolon L, Tedesco MJ, Bissani CA and Camargo FAO, 2011. Environmental factors affecting chromium-manganese oxidation-reduction reactions in Soil. *Pedosphere* 21(1): 84–89.
- Vodyanitskii Yu N, 2009. Mineralogy and Geochemistry of Manganese: A Review of Publications. *Eurasian Soil Science* 42(10): 1170–1178.
- Zasoski RG and Bureau RG, 1978. A technique for studying the kinetics of adsorption in suspensions. *Soil Science Society American J* 42: 372-374.