Evaluation of the Efficiency of an nZVI–Biochar Composite for Lead Immobilization in Contaminated Soils

Reza Ghassemian Rafsanjani, Seyed Mostafa Emadi, Mohamad Ali Bahmanyar and Mehdi Ghajar Sepanlu

Sari agricultural science and natural resources university
* Corresponding author, Email: rezaghassemian@mail.ir

نسخه پیش از انتشار (اصلاح نشده)

Abstract

Background and Objective: Lead (Pb) contamination of mining soils is a major environmental concern because of its persistence, low biodegradability, and potential for bioaccumulation. This study aimed to synthesize rice-straw-biochar-supported nanoscale zero-valent iron (nZVI/BC) and evaluate its efficiency for Pb immobilization in alkaline contaminated soils collected from the Paji-Miana mining area in the Central Alborz region of Iran.

Methods: Biochar was produced from rice straw by pyrolysis at 350 °C for 3 h under oxygen-limited conditions, and nZVI particles were immobilized on its surface. In batch experiments, the effects of composite dose (1–5 mg), initial Pb concentration (5–15 mg L^{-1}), pH (2–9), and contact time (10–1440 min) were evaluated. In soil incubation experiments, the composite was applied at rates of 0.05–1.0% (w/w) and incubated for 1, 3, 7, 14, 21, 30, and 60 days at 25 °C and 70% field capacity. Lead immobilization was assessed based on DTPA-extractable Pb, and adsorption behavior was analyzed using kinetic and isotherm models.

Results: The composite showed high Pb immobilization efficiency under both batch and soil conditions. In batch tests, the maximum Pb removal reached 94.0% at pH 7, with 5 mg composite and an initial Pb concentration of 5 mg L^{-1}. Adsorption kinetics were best described by the pseudo-second-order model ($R^2 = 0.9995$), with a calculated equilibrium capacity of 45.2 mg g^{-1}, close to the experimental value (44.9 mg g^{-1}). In the incubation experiment, DTPA-extractable Pb decreased from 281.70 mg kg^{-1} on day 1 to 17.54 mg kg^{-1} on day 60, corresponding to a 93.8% reduction. The lowest Pb concentration (4.19 mg kg^{-1}) was observed after 60 days at the 1.0% application rate. Time, composite dose, and their interaction significantly affected Pb immobilization ($p < 0.05$).

Conclusion: Rice-straw-derived nZVI/BC was effective for Pb immobilization in alkaline contaminated soils and substantially reduced Pb mobility and bioavailability. The composite combined the sorption capacity and functional groups of biochar with the reactive properties of nZVI, promoting Pb stabilization through adsorption, complexation, ion exchange, and precipitation. This material shows promise as a low-cost and locally available amendment for remediation of Pb-contaminated soils in Iran and similar regions.

Keywords: Remediation, Heavy metal contamination, Adsorption, Rice straw, Soil stabilization.

ارزیابی عملکرد کامپوزیت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و بیوچار در تثبیت سرب در خاک‌های آلوده

رضا قاسمیان رفسنجانی، سید مصطفی عمادی، محمدعلی بهمنیار و مهدی قاجار سپانلو*

دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: rezaghassemian@mail.ir

نسخه پیش از انتشار اصلاح نشده

چکیده

پیشینه پژوهش و هدف: آلودگی خاک به سرب در مناطق معدنی، به‌واسطه پایداری شیمیایی و سمیت زیاد و تمایل به تجمع زیستی، تهدیدی جدی برای سلامت اکوسیستم و انسان به‌شمار می‌رود. این پژوهش با هدف سنتز و ارزیابی کارایی کامپوزیت نانوذرات آهن صفرظرفیتی تثبیت‌شده بر بیوچار کاه‌وکلش برنج در ناپویاسازی سرب در یک خاک قلیایی محدوده معدن باجی‌میانا (البرز مرکزی) انجام شد.

روش‌ها: بیوچار از طریق پیرولیز کاه‌وکلش برنج در شرایط کمبود اکسیژن تهیه و نانوذرات آهن صفرظرفیتی بر سطح آن تثبیت شد. کارایی کامپوزیت nZVI/BC در آزمایش‌های تعادلی در سیستم بسته (دوز جاذب ۰/۰۲ تا ۰/۱ گرم بر لیتر)، غلظت اولیه سرب، ۵ تا ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، محدوده pH، ۲ تا ۹، زمان تماس ۱۰ تا ۱۴۴۰ دقیقه) و آزمایش‌های انکوباسیون خاک (زمان ۱ تا ۶۰ روز و دوز جاذب ۰/۰۵ تا ۱٪) ارزیابی گردید. داده‌های سینتیکی با مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و الوویچ تحلیل شدند.

نتایج: در آزمایش‌های سیستم بسته بیشترین کارایی حذف سرب (۹۴٪) در شرایط بهینه (غلظت اولیه سرب ۵ میلی‌گرم بر لیتر، pH =۷ و دوز ۵ میلی‌گرم) به‌دست آمد. نتایج مطالعات سینتیکی نشان داد که مدل شبه درجه اول بهترین توصیف را از فرایند جذب ارائه می‌دهد. در آزمایش‌های انکوباسیون اعمال کامپوزیت در یک خاک قلیایی، غلظت سرب قابل استخراج را از ۲۸۱/۷ به ۱۷/۵۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم در طول ۶۰ روز کاهش داد (۹۳/۸ ٪) . افزایش دوز کامپوزیت از ۰/۰۵ ٪ به ۱ ٪ نیز غلظت سرب را از ۱۸۳/۲۳ به ۱۱۵/۱۶ میلی‌گرم برکیلوگرم کاهش داد.

نتیجه‌گیری کلی: کامپوزیت nZVI/BC مبتنی بر کاه‌وکلش برنج، گزینه‌ای کارآمد، کم‌هزینه و سازگار با اصول اقتصاد چرخشی برای ناپویاسازی سرب در خاک‌های قلیایی آلوده به فلزات سنگین است و پتانسیل کاربرد در احیای خاک‌های معدنی ایران و مناطق مشابه را دارد.

واژه‌های کلیدی: آلودگی خاک، فلزات سنگین، پالایش خاک، جذب سطحی.

مقدمه

آلودگی خاک به فلزات سنگین، به‌ویژه سرب (Pb)، به‌دلیل غیرقابل‌تجزیه‌بودن، پایداری طولانی‌مدت و توانایی تجمع زیستی در زنجیره غذایی، یکی از چالش‌های جدی در حوزه‌های زیست‌محیطی و سلامت عمومی محسوب می‌شود (Ahmad et al., 2016 ؛Tchounwou et al., 2014). فعالیت‌های انسانی از جمله معدن‌کاری، ذوب فلزات، تولید باتری، کاربرد کودهای فسفاته و لجن فاضلاب در کشاورزی، نقش عمده‌ای در افزایش غلظت سرب در خاک‌های سراسر جهان ایفا کرده‌اند (Li et al., 2020 ؛Diao et al., 2020). در ایران، مناطق معدنی مانند معدن پاجی‌میانا در استان مازندران، که میزبان کانسارهای فلوریت، باریت و گالن است، به‌دلیل هوادادگی طبیعی کانی‌های سولفیدی و عملیات تاریخی معدن‌کاری، غلظت بالایی از سرب را در خاک نشان می‌دهند (تا ۳۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک).

روش‌های سنتی پالایش خاک، از جمله حفاری و انتقال خاک، شست‌وشوی شیمیایی و روش‌های الکتروکینتیک، اغلب هزینه‌بر، پرمصرف از نظر انرژی و مخرب برای ساختار خاک هستند (Wang et al., 2019). در مقابل، راهبردهای ناپویاسازی[1] با استفاده از اصلاح‌کننده‌های کم‌هزینه و سازگار با محیط‌زیست، به‌دلیل کارایی، پایداری و امکان اجرا در مقیاس وسیع، مورد توجه قرار گرفته‌اند. در میان این اصلاح‌کننده‌ها، بیوچار، ماده‌ای کربن‌دار که از پیرولیز زیست‌توده و در شرایط کمبود اکسیژن تولید می‌شود، به‌دلیل مکانیسم‌های جذب سطحی، تبادل یونی، تشکیل کمپلکس و رسوب شیمیایی، کارایی زیادی در ناپویاسازی فلزات سنگین از جمله سرب از خود نشان داده است (Lehmann, 2007؛ Novak et al., 2019) ساختار متخلخل، سطح ویژه زیاد و گروه‌های عامل حاوی اکسیژن در بیوچار، ظرفیت جذب آن را برای یون‌های فلزی مانند Pb^{2+} افزایش می‌دهد (Xiao et al., 2017).

گرچه بیوچار خام توانایی قابل توجهی در تثبیت سرب دارد، مطالعات نشان داده‌اند که محدود بودن تعداد گروه‌های عاملی و ظرفیت جذب آن، به‌ویژه در غلظت‌های زیاد آلاینده و شرایط پیچیده خاک، می‌تواند کارایی آن را محدود کند. از این‌رو توسعه بیوچارهای اصلاح‌شده و کامپوزیت‌های حاوی نانوذرات آهن صفرظرفیتی (nZVI) به منظور افزایش تعداد جایگاه‌های فعال و بهبود ظرفیت تثبیت فلزات سنگین مورد توجه قرار گرفته است (Shaheen et al., 2025) . نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به‌دلیل خاصیت احیاکنندگی قوی، قادر است فلزات سمی را از طریق کاهش، جذب و رسوب به اشکال کم‌تحرک‌تر و با سمیت کمتر تبدیل کند (Lyu et al., 2020؛Diao et al., 2020). هنگامی که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر روی بستر بیوچار تثبیت شود، از تجمع ذرات جلوگیری شده، پراکنش بهتری پیدا می‌کند و واکنش‌پذیری آن برای مدت طولانی‌تری حفظ می‌گردد؛ در عین حال، بیوچار نیز به‌دلیل افزودن مراکز واکنشی جدید، کارایی زیادی در ناپویاسازی فلزات سنگین پیدا می‌کند (Su et al., 2016؛ Qian et al., 2022).مطالعات اخیر نشان داده‌اند که کامپوزیت‌های بیوچار و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی می‌توانند تا ۹۰ تا ۹۸ درصد از دسترسی زیستی سرب در خاک‌های آلوده را کاهش دهند (Yao et al., 2020؛ Li et al., 2020؛ Yang et al., 2021 بخش قابل توجهی از این مطالعات در خاک‌های اسیدی تا خنثی انجام شده است؛ زیرا در این شرایط، تحرک و قابلیت دسترسی سرب معمولاً بیشتر بوده و نقش تثبیت‌کننده طبیعی اجزای خاک، به‌ویژه کانی‌های رسی و کربنات‌ها، محدودتر است و در نتیجه اثر مواد اصلاح‌کننده‌ای مانند بیوچار و nZVI می‌تواند آشکارتر باشد. در مقابل، در خاک‌های قلیایی و رسی، فرآیندهایی مانند جذب سطحی توسط کانی‌های رسی، تبادل یونی، کمپلکس‌سازی و رسوب ترکیبات کم‌محلول سرب می‌توانند به‌طور طبیعی موجب کاهش تحرک و دسترسی زیستی این فلز شوند. بنابراین، کارایی افزوده‌شده کامپوزیت‌های nZVI/BC در چنین خاک‌هایی ممکن است تحت تأثیر ظرفیت تثبیت ذاتی خاک قرار گیرد. افزون بر این، عملکرد این کامپوزیت‌ها به‌شدت تحت تأثیر ویژگی‌های بیوچار و شرایط تهیه آن، از جمله نوع ماده اولیه،

1- Immobilization

نسخه پیش از انتشار اصلاح نشده

دمای پیرولیز و میزان بارگذاری nZVI، و همچنین ویژگی‌های خاک مانند pH، مقدار ماده آلی، بافت و کانی‌شناسی قرار دارد. از این رو، ارزیابی عملکرد این کامپوزیت‌ها در خاک‌های آهکی و رسی منطقه مورد مطالعه می‌تواند اطلاعات ارزشمندی درباره میزان اثربخشی افزوده‌شده این مواد در مقایسه با ظرفیت تثبیت طبیعی خاک فراهم کنداین پژوهش با هدف پر کردن این شکاف تحقیقاتی، کامپوزیتی نوین از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و بیوچار تولیدشده از کاه‌وکلش برنج، به‌عنوان یک منبع زیست‌توده فراوان و بومی در استان مازندران، توسعه داده و کارایی آن را در ناپویاسازی سرب در خاک‌های معدن پاجی‌میانا ارزیابی می‌کند. منطقه مورد مطالعه در بخش¬های بالایی سازند کربناته الیکا واقع شده است. این منطقه بخشی از پهنه ساختاری- رسوبی البرز در شرق استان مازندران (مناطق سوادکوه، خطیر کوه و کیاسر) می¬باشد. معادنی مثل پاجی میانا، شش رودبار و اراء از جمله معادن فعال حاضر در این عرصه می¬باشند که میزبان کانسارهای فلوریت، گالن و باریت هستند. به این ترتیب این منطقه از البرز مرکزی، یکی از مهم ترین مناطق معدنی فلوئور، باریم و سرب در ایران محسوب می گردد (Nabiloo et al., 2017؛ Hamzeh et al., 2020). این آلودگی نه‌تنها حاصلخیزی خاک را کاهش می‌دهد، بلکه خطر نفوذ سرب به آب‌های زیرزمینی و جذب آن توسط گیاهان را افزایش داده و در نهایت سلامت اکوسیستم‌های محلی و جوامع انسانی را به‌خطر می‌اندازد. ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک مورد مطالعه، شامل بافت لوم شنی، واکنش قلیایی و غلظت زیاد سرب کل و سرب قابل جذب، در جدول ۱ ارائه شده است و بیانگر وضعیت آلوده خاک و ضرورت بررسی راهکارهای ناپویاسازی سرب است

مواد و روش‌ها

تهیه بیوچار و کامپوزیت

کاه‌وکلش برنج از مزارع تحقیقاتی دانشگاه کشاورزی و منابع طبیعی ساری جمع‌آوری، خشک‌شده و پس از آسیاب به اندازه کوچک‌تر از ۲ میلی‌متر، در کوره طراحی شده در آزمایشگاه گروه خاکشناسی دانشگاه کشاورزی و منابع طبیعی ساری، در غیاب اکسیژن و در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد، به‌مدت ۳ ساعت پیرولیز شد (Lehmann, 2007). بیوچار حاصل پس از آسیاب به اندازه کوچک‌تر از ۰/۵ میلی‌متر، از نظر pH ، هدایت الکتریکی (EC)، ظرفیت تبادل کاتیونی(CEC) با روش استات آمونیوم(Sumner et al., 1996) مورد تجزیه قرار گرفت. در مر حله بعد کامپوزیت بیوچار و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با روش احیا شیمیایی (Abd El Monaem et al., 2020؛ Savasari et al., 2015) ساخته شد. به این ترتیب که، ۰/۱ گرم بیوچار در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول اتانول و آب (۳۰:۷۰ حجمی) پراکنده شد. سپس، محلول ۰/۰۱ مولار $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ و ۰/۱ مولار اسید آسکوربیک به‌صورت همزمان به مخلوط در حال به هم خوردن افزوده گردید. فرایند هم زدن مخلوط به مدت بیست دقیقه ادامه پیدا کرد. در ادامه، ۳۳ میلی‌لیتر محلول ۰/۱۶ مولار ($NaBH_4$) به‌صورت قطره‌قطره به مخلوط افزوده شد تا Fe^{3+} به Fe^0 کاهش یافته و رسوب سیاه رنگ کامپوزیت بیوچار و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی تشکیل گردد. به این ترتیب میزان بارگذاری آهن بر روی بیوچار ۳۵٪ محاسبه می‌شود. رسوب سیاه‌رنگ حاصل با استفاده از مغناطیس جداسازی و با اتانول شست‌وشو داده شده و برای جلوگیری از اکسیداسیون، در اتانول نگهداری گردید.

آزمایش‌های جذب

سینتیک جذب

آزمایش‌های جذب در سیستم بسته در لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری حاوی ۵ میلی‌گرم کامپوزیت و ۵۰ میلی‌لیتر محلول $Pb(NO_3)_2$ (غلظت اولیه: ۵ میلی‌گرم بر لیتر) انجام شد. نمونه‌ها در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و با سرعت ۵۰ دور در دقیقه به‌مدت ۱۰ تا ۱۴۴۰ دقیقه شیک شدند. پس از سانتریفیوژ (۱۰۰۰۰ دور در دقیقه، ۱۰ دقیقه)، غلظت سرب باقی‌مانده در محلول رویی با دستگاه جذب اتمی (اسپکتروم SP-AA-5000) اندازه‌گیری گردید. داده‌های سینتیک جذب با مدل‌های شبه‌درجه اول (Ho, 2004)، شبه‌درجه دوم (Ho and McKay, 1963) و

نسخه پیش از انتشار اصلاح نشده

جدول ۱. برخی از ویژگی‌های خاک مورد آزمایش قبل از اعمال تیمار

Table 1. Initial properties of the studied soil

نمونه	شن Sand %	سیلت Silt %	رس Clay %	بافت	موادآلی (OM) %	pH	هدایت الکتریکی EC dS m^{-1}	آهک [۲]CCE %	سرب قابل جذب mg kg^{-1}	سرب کل mg kg^{-1}
خاک معدن	73	19	8	Sandy Loam	0.8	7.5	0.8	49.5	329	2960

الوویچ (Chien and Clayton, 1980) برازش شدند. همچنین برای بررسی اثر pH، محلول‌های سرب در محدوده pH ۲ تا ۹ با استفاده از محلول‌های رقیق HCl و NaOH تنظیم شدند. سپس آزمایش‌های جذب تحت شرایط ثابت شامل دوز جاذب، غلظت اولیه سرب، دما و زمان تماس انجام گرفتند.

راندمان یا کارایی حذف سرب توسط کامپوزیت با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

(۱) کارایی جذب: $$RE = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100$$

(۲) میزان جذب: $$q_e = (C_i - C_e)\frac{v}{m}$$

در روابط بالا qe مقدار سرب جذب شده بر جرم جاذب (میلی¬گرم بر کیلوگرم)، C_0 غلظت اولیه سرب در محلول (میلی¬گرم بر لیتر)، Ce غلظت تعادلی سرب در محلول (میلی¬گرم بر لیتر)، m جرم جاذب (کیلوگرم)، V حجم محلول (لیتر) و RE درصد حذف سرب می¬باشد.

(۳) معادله سینتیک شبه درجه اول: $$q_t = q_e(1-e^{(-k_1 t)})$$

(۴) معادله سینیک شبه درجه دوم: $$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$$

(۵) معادله الوویچ: $$q_t = \frac{1}{B}\ln(1 + aBt)$$

در معادله سینتیک درجه اول، q_t و q_e به‌ترتیب ظرفیت جذب در زمان t و در حالت تعادل بر حسب (mg g^{-1})، k_1 ثابت سرعت شبه‌درجه اول بر حسب (min^{-1}) و t زمان تماس بر حسب (min) است.

در معادله سینتیک شبه درجه دوم، k_2 ثابت سرعت شبه‌درجه دوم بر حسب (g mg^{-1} min^{-1}) و $h = k_2 q_e^2$ سرعت اولیه جذب بر حسب (mg g^{-1} min^{-1}) است.

و در معادله الوویچ، a سرعت اولیه جذب بر حسب (mg g^{-1} min^{-1}) و B ثابت واجذب مربوط به پوشش سطحی بر حسب (g mg^{-1}) است.

آزمایش انکوباسیون خاک

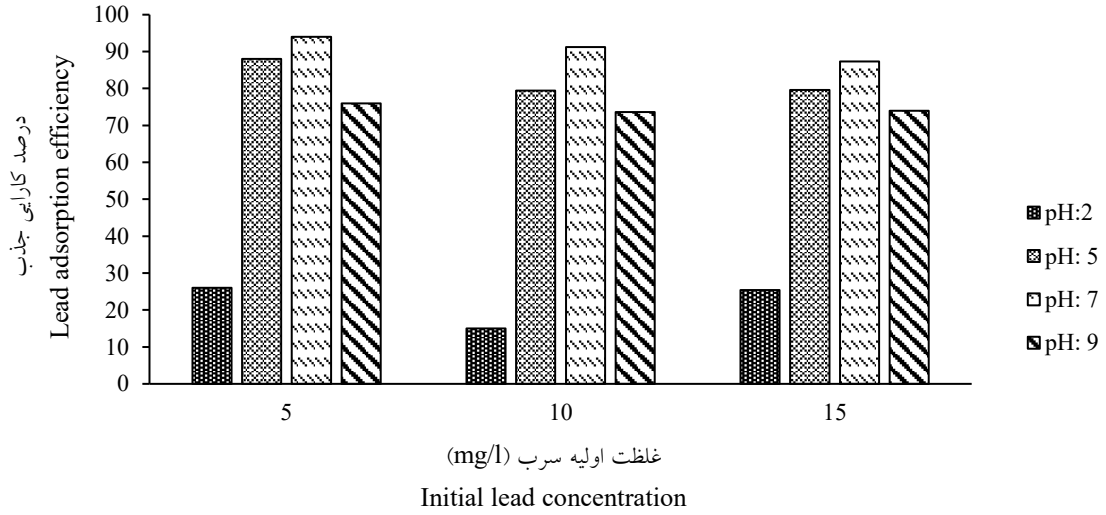
خاک سطحی (۰–۲۰ سانتی‌متر) از معدن پاجی‌میانا جمع‌آوری و پس از خشک‌شدن از الک ۲ میلی‌متر عبور داده شد. میزان سرب کل و سرب عصاره‌گیری‌شده با DTPA در نمونه خاک اندازه‌گیری شد. خاک با کامپوزیت در سطوح ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱/۰ درصد (وزنی/وزنی) مخلوط شد. تمام تیمارها در رطوبت ۷۰ درصد ظرفیت مزرعه، در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و به‌مدت ۱، ۳، ۷، ۱۴، ۲۱، ۳۰ و ۶۰ روز در سه تکرار انکوبه شدند. در هر بازه زمانی، غلظت سرب قابل عصاره گیری با DTPA اندازه‌گیری گردید (Lindsay and norvel, 1978).

روش‌های آماری

داده‌های حاصل از آزمایش‌های انکوباسیون خاک در قالب طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل و سه تکرار تجزیه‌وتحلیل

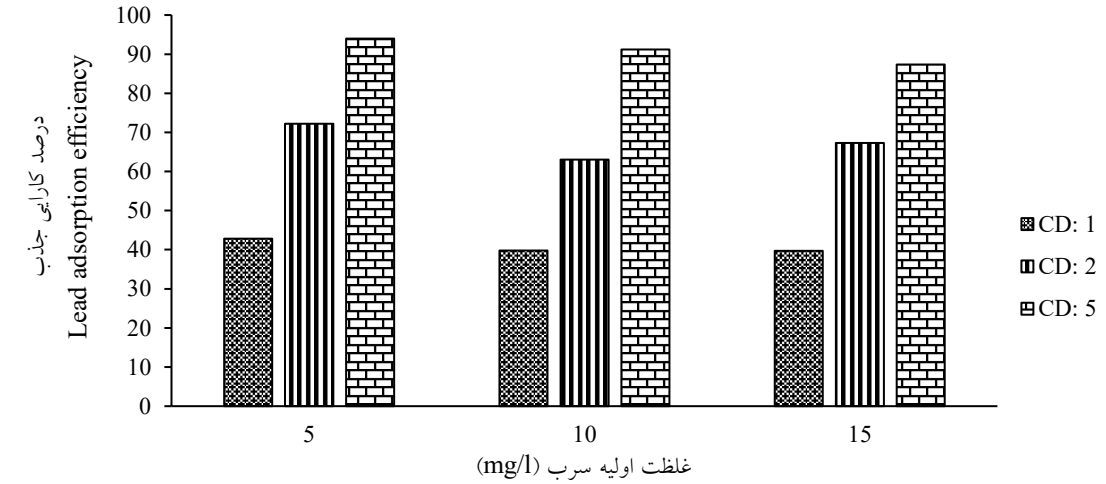
2- Calcium Carbonate Equivalent

نسخه پیش از انتشار (اصلاح شده)



شکل ۱. مقایسه درصد کارایی جذب سرب در pH های مختلف

Fig 1. Comparison of lead adsorption efficiency at different pH levels



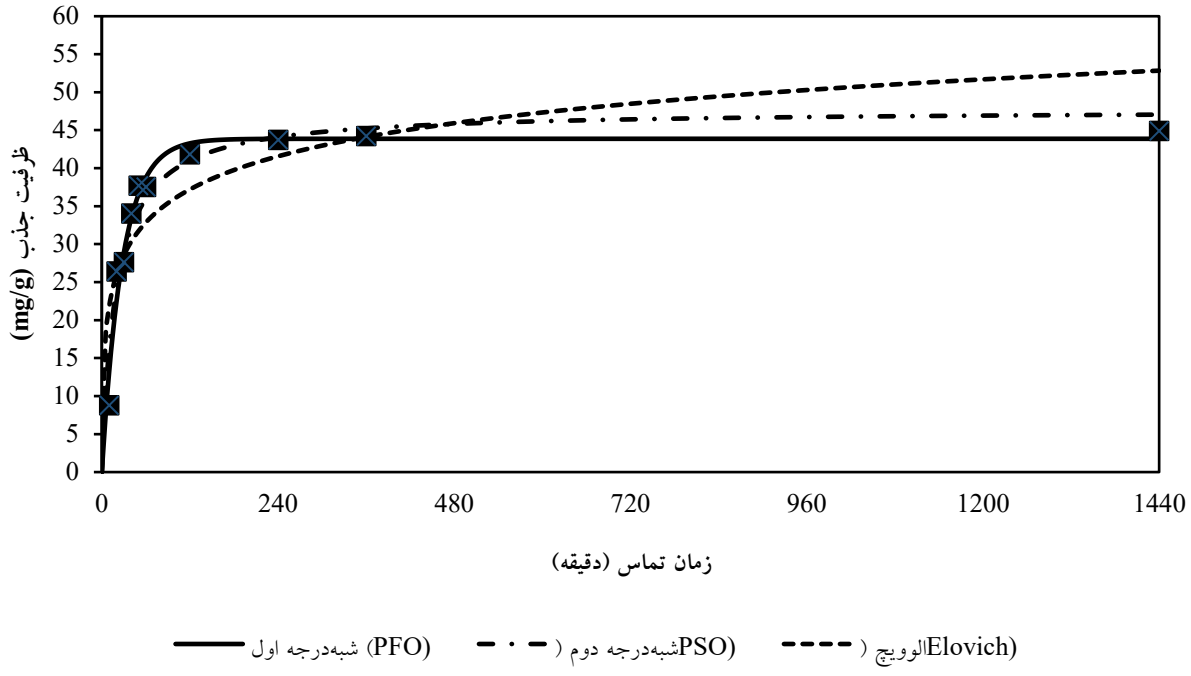
شکل ۲. مقایسه درصد کارایی جذب سرب بر حسب میزان دوز جاذب

Fig 2. Comparison of lead adsorption efficiency as a function of adsorbent dosage

شدند. مقایسه میانگین تیمارها با استفاده از آزمون توکی در سطح احتمال ۵ درصد انجام گرفت. برای بررسی سینتیک جذب سرب، میانگین داده‌های تجربی حاصل از سه تکرار در هر زمان تماس با استفاده از فرم غیرخطی مدل‌های شبه‌درجه اول، شبه‌درجه دوم و الوویچ برازش شد. برآورد پارامترهای مدل‌ها با روش حداقل مربعات غیرخطی و از طریق کمینه‌سازی مجموع مربعات اختلاف بین مقادیر تجربی و پیش‌بینی‌شده، با استفاده از ابزار Solver در نرم‌افزار Microsoft Excel انجام گرفت. کیفیت برازش مدل‌ها با استفاده از ضریب تعیین (R^2) و ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) ارزیابی شد. تجزیه‌وتحلیل آماری داده‌های انکوباسیون با نرم‌افزار SAS نسخه ۹/۴ انجام شد.

نتایج

نتایج ابتدایی نمونه های خاک:



شکل ۳. مدل سینتیک جذب شبه درجه اول، شبه درجه دوم و الوویچ

Fig. 3. Pseudo-first-order, pseudo-second-order, and Elovich adsorption kinetics models.Fig 3. Pseudo-first-order kinetic equation.

آزمایش های جذب سرب از محلول

نتایج آزمایش‌های جذب برای بررسی اثر همزمان غلظت اولیه سرب، pH محلول و دوز جاذب بر درصد حذف سرب در شکل‌های ۴ و ۵ ارائه شده است. بیشترین کارایی جذب (۹۴/۰۰ درصد) در شرایط بهینه شامل غلظت اولیه سرب ۵ میلی‌گرم بر لیتر، pH برابر با ۷ و دوز جاذب برابر با ۰/۰۱ درصد وزنی–حجمی (معادل ۵ میلی‌گرم کامپوزیت در ۵۰ میلی‌لیتر محلول) در نظر مشاهده شد. در مقابل، کمترین کارایی (۰/۸۷ درصد) مربوط به شرایط غلظت اولیه ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، pH برابر با ۲ و دوز جاذب برابر با ۰/۰۰۲ درصد وزنی–حجمی (معادل ۱ میلی‌گرم کامپوزیت در ۵۰ میلی‌لیتر محلول) بود. . بررسی اثر اصلی pH نشان داد که با افزایش pH از ۲ به ۷، میانگین کارایی حذف سرب افزایش یافت. با این حال، افزایش بیشتر pH به ۹ منجر به کاهش جزئی کارایی شد. اثر دوز جاذب نیز معنی‌دار بود؛ به‌طوری‌که افزایش دوز کامپوزیت از ۰/۰۰۲ به ۰/۰۱ درصد وزنی–حجمی (w/v)، موجب افزایش میانگین کارایی حذف سرب شد.

کارایی حذف را افزایش داد. همچنین، با افزایش غلظت اولیه سرب از ۵ به ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، درصد حذف کاهش یافت که بیانگر اشباع سایت‌های فعال جاذب در غلظت‌های زیاد تر است.

مدل های سینتیک جذب سرب

داده‌های سینتیکی جذب سرب در بازه زمانی ۱۰ تا ۱۴۴۰ دقیقه بررسی شد. مقدار جذب تعادلی آزمایشگاهی ($q_{e,exp}$) برابر با ۴۴/۹ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد. به منظور بررسی رفتار جذب در طول زمان و توصیف سینتیک فرایند، داده‌های تجربی با سه مدل سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و الوویچ برازش شدند و میزان انطباق هر مدل با داده‌های آزمایشگاهی مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل های ۶، ۷ و ۸) نتایج برازش غیرخطی مدل‌های سینتیکی نشان داد که مدل شبه‌درجه اول با ضریب تعیین ۰/۹۶۱۷، در مقایسه با مدل شبه‌درجه دوم (۰/۹۲۴۹) و مدل الوویچ (۰/۷۱۰۴)، بیشترین انطباق را با داده‌های تجربی جذب سرب توسط کامپوزیت nZVI/BC داشت.

جدول ۲. نتایج تجزیه واریانس غلظت سرب خاک، تحت تاثیر زمان و درصد کامپوزیت

Table 2. The results of the analysis of variance of soil lead concentration affected by time and composite percentage.

منابع تغییر Sources of variation	درجه آزادی df	میانگین مربعات Mean of squares	مقدار F F Value
زمان Time	6	178405.452	715.162**
کامپوزیت Composite	5	16505.759	4442.121**
زمان × کامپوزیت (Time × Composite)	30	822.016	410.977**
خطا (Error)	84	40.162	20.467

** به مفهوم اثر معنی¬دار در سطح احتمال ۵ درصد است

** indicate significant effect at 5% probability level

نتایج آزمایش انکوباسیون: اثر زمان و درصد کاربرد کامپوزیت بر ناپویاسازی سرب

بررسی آماری نتایج به دست آمده از مقایسه غلظت سرب قابل‌استخراج در خاک‌های تیمار شده با کامپوزیت نانوذرات آهن صفرظرفیتی-بیوچار نشان داد که اثرات اصلی زمان انکوباسیون، درصد کامپوزیت و همچنین اثر متقابل آن‌ها بر غلظت سرب در سطح احتمال پنج درصد معنی‌دار بودند (جدول ۱). مقایسه میانگین‌های غلظت سرب در سطوح مختلف زمان انکوباسیون نشان داد که با گذشت زمان، غلظت سرب قابل‌استخراج به طور معنی‌داری کاهش یافت بیشترین میانگین غلظت سرب در روز اول انکوباسیون (۲۸۱/۷۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و کمترین مقدار آن در روز شصتم (۱۷/۵۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم) ثبت گردید.

بر اساس آزمون مقایسه چندگانه توکی، میانگین‌های روزهای اول تا شصتم از نظر آماری دارای تفاوت معنی‌دار بوده و در گروه‌های متفاوت قرار گرفتند. بررسی اثر اصلی درصد کامپوزیت نشان داد که با افزایش درصد کامپوزیت از ۰/۰۵درصد به ۱ درصد، میانگین غلظت سرب از ۱۸۳/۲۳ به ۱۱۵/۱۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم کاهش یافت. (شکل ۲).

این موضوع نشان می‌دهد که اثر درصد کامپوزیت به‌تنهایی و بدون در نظر گرفتن عامل زمان، یکنواخت نبوده و وابسته به طول دوره انکوباسیون است. بررسی اثر متقابل زمان و درصد کامپوزیت الگوی واضحی از تعامل این دو عامل را در ناپویاسازی سرب آشکار ساخت (جدول ۳). در تمام زمان‌های انکوباسیون، افزایش درصد کامپوزیت منجر به کاهش غلظت سرب شد؛ این اثر به‌ویژه در بازه‌های زمانی طولانی‌تر مشهودتر بود. بیشترین کارایی ناپویاسازی در ترکیب زمان ۶۰ روز و درصد کامپوزیت ۱ درصد مشاهده شد که میانگین غلظت سرب به ۴/۱۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم رسید. این مقدار در مقایسه با روز اول کاهش قابل‌توجهی (۹۸/۵ درصد) را نشان می‌دهد. از نظر آماری این کاهش معنی دار بود.

بحث

کارایی کامپوزیت nZVI/BC در حذف و ناپویاسازی سرب

نتایج این پژوهش نشان داد که کامپوزیت نانوذرات آهن صفرظرفیتی تثبیت‌شده بر بیوچار کاه‌وکلش برنج (nZVI/BC) توانایی زیادی در کاهش غلظت سرب قابل‌استخراج در خاک‌های آلوده معدنی دارد. در آزمایش‌های انکوباسیون، غلظت سرب از ۲۸۱/۷ mg/kg در روز اول به ۱۷/۵۴ mg/kg در روز شصتم کاهش یافت که معادل کاهش ۹۳/۸٪ است. در مطالعه Peng و همکاران (۲۰۲۰) نقل شده است که نرخ تثبیت سرب در خاک

نسخه پیش از انتشار اصلاح نشده

جدول ۳. اثرات متقابل زمان انکوباسیون و درصد کامپوزیت بر غلظت سرب قابل جذب در خاک

Table 3. Interactive effects of incubation time and composite percentage on soil bioavailable lead concentration

زمان (روز) Time	غلظت کامپوزیت (درصد) Composite level					
	0.05	0.1	0.25	0.5	0.75	1
1	287.37 [a]	288.83 [a]	283.54 [a]	282.07 [a]	277.47 [a]	270.93 [b]
3	267.94 [b]	267.67 [b]	259.69 [c]	249.10 [d]	238.87 [e]	240.36 [e]
7	237.17 [e]	230.63 [f]	213.31 [g]	191.54 [h]	168.55 [i]	154.37 [j]
14	188.37 [h]	176.85 [i]	154.66 [j]	120.17 [m]	97.67 [o]	77.34 [p]
21	148.87 [k]	136.21 [l]	109.52 [n]	76.79 [p]	50.67 [r]	40.21 [s]
30	111.01 [n]	100.23 [o]	69.74 [q]	39.98 [s]	24.14 [u]	18.71 [v]
60	41.88 [s]	31.81 [t]	17.51 [v]	5.84 [w]	3.99 [w]	4.19 [w]

آلوده توسط nZVI/biochar در طول ۹۰ روز به ۵۴/۶٪ رسید، در حالی که Fe_3O_4/biochar تنها ۳۰/۵٪ تثبیت را نشان داد. همچنین Qian و همکاران (۲۰۲۰) گزارش کردند که BC-nZVI حدود ۸۰٪ ناپویاسازی Cd و Pb در خاک رسی را به دست آورد که به‌طور معنی‌داری بیشتر از BC یا nZVI به‌تنهایی بود.

مقایسه این نتایج با یافته‌های مطالعه حاضر نشان می‌دهد که کامپوزیت nZVI/BC مبتنی بر کاه‌وکلش برنج در خاک‌های قلیایی معدن پاجی‌میانا، کارایی بیشتری (۹۳/۸ ٪ در ۶۰ روز) نسبت به مطالعه Peng (۵۶/۴ ٪ در ۹۰ روز) دارد. این تفاوت می‌تواند ناشی از تفاوت در نوع بیوچار (کاه‌وکلش برنج در مقابل سایر منابع زیست‌توده)، نسبت Fe/بیوچار در سنتز کامپوزیت، و ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک (pH، بافت، ظرفیت تبادل کاتیونی) باشد. خاک‌های قلیایی معدن پاجی‌میانا با pH زیاد، بستر مناسبی برای رسوب شیمیایی و جذب سطحی سرب فراهم می‌کنند که با حضور nZVI/BC تقویت می‌شود.

در آزمایش‌های سیستم بسته، بیشترین کارایی حذف (۹۴ ٪) در شرایط بهینه (غلظت اولیه 5mg/L ، pH=7، دوز 5mg) به دست آمد که با نتایج Wei و همکاران (۲۰۲۴) که pH بهینه ۶ و دمای ۲۰°C را گزارش کردند، سازگار است. هر دو مطالعه تأکید می‌کنند که pH خنثی تا کمی اسیدی، شرایط مطلوب برای حذف سرب توسط BC-nZVI است. در مقابل، کمترین کارایی (۰/۸۷ ٪) در شرایط اسیدی شدید (pH=2) و غلظت زیاد سرب (۱۵mg/L) مشاهده شد. این کاهش شدید کارایی در pH کم را می‌توان به رقابت یون‌های H^+ با Pb^{2+} برای سایت‌های جذب، کاهش بار منفی سطح بیوچار، و افزایش حلالیت ترکیبات سرب نسبت داد. مطالعات قبلی نیز نشان داده‌اند که pH اسیدی، کارایی جذب فلزات سنگین توسط بیوچار و nZVI را به‌شدت کاهش می‌دهد.

سینتیک جذب سرب

تحلیل سینتیکی نشان داد که داده‌های جذب سرب توسط nZVI/BC با مدل شبه درجه دوم بهترین برازش را دارند (R^2=0.9995). ظرفیت جذب تعادلی محاسبه‌شده توسط مدل (۴۵/۲ mg g^{-1}) نیز تطابق بسیار خوبی با مقدار تجربی (mg g^{-1} ۴۴/۹) نشان داد که بیانگر توانایی بهتر این مدل در توصیف رفتار جذب سرب در طول زمان است. مقدار ثابت سرعت مدل شبه درجه دوم برابر با ۰/۰۲۲ g mg^{-1} min^{-1} برآورد شد. همچنین نتایج حاضر با یافته‌های Wei و همکاران (۲۰۲۴) که برازش مناسب مدل شبه درجه دوم را برای جذب Pb(II) توسط BC-nZVI گزارش کردند، همخوانی دارد. با این حال، برازش مطلوب داده‌ها با مدل شبه درجه دوم صرفاً نشان‌دهنده توانایی این مدل در توصیف رفتار سینتیکی سامانه بوده و به تنهایی نمی‌تواند

نسخه پیش از انتشار اصلاح نشده

مبنایی برای استنتاج مکانیسم جذب یا تمایز میان جذب فیزیکی و شیمیایی باشد. مکانیسم‌های اصلی حذف و ناپویاسازی سرب توسط کامپوزیت‌های nZVI/BC که در مطالعات مختلف بر اساس نتایج FTIR، XPS، XRD، SEM-EDS و سایر آنالیزهای سطحی گزارش شده‌اند، شامل جذب سطحی، تبادل یونی، کمپلکس‌سازی سطحی و رسوب شیمیایی است. برای مثال، Zhao و همکاران (۲۰۲۳) با استفاده از XPS و XRD نشان دادند که کمپلکس‌سازی سطحی و تشکیل رسوبات سرب از مهم‌ترین مکانیسم‌های حذف Pb^{2+} توسط کامپوزیت‌های nZVI/BC هستند. علاوه بر این، Li و همکاران (۲۰۲۰) با بهره‌گیری از FTIR، XPS و XRD نشان دادند که کمپلکس‌سازی سطحی، هم‌رسوبی و واکنش‌های احیایی به طور همزمان در حذف سرب توسط کامپوزیت‌های nZVI/BC نقش دارند. با این حال، از آنجا که در پژوهش حاضر آنالیزهای طیف‌سنجی پس از جذب انجام نشده است، مکانیسم‌های فوق صرفاً بر اساس شواهد گزارش‌شده در مطالعات مشابه مورد بحث قرار می‌گیرند و نمی‌توان آنها را به طور قطعی برای سامانه مورد مطالعه تأیید کرد.

Wei و همکاران (۲۰۲۴) نشان دادند که BC-nZVI عمدتاً از طریق برون جذب و همرسوب[3] سرب را انباشته می‌کند. در سیستم nZVI/BC، نانوذرات آهن صفرظرفیتی به‌سرعت در محیط خاک یا محلول اکسید شده و فازهای Fe(II)/Fe(III) oxyhydroxides تشکیل می‌دهند که سطوح بسیار فعالی برای جذب و رسوب Pb^{2+} فراهم می‌کنند. همزمان، گروه‌های عامل اکسیژن‌دار روی سطح بیوچار (مانند C–O–C، O=C–O، و –OH) سایت‌های جذب و کمپلکس‌سازی اضافی برای یون‌های سرب ایجاد می‌کنند. مطالعه Peng (۲۰۲۵) نیز تأکید کرد که گروه‌های عاملی C–O–C، O=C–O و پیوند Fe–O نقش کلیدی در جذب Cd، Pb و Sb دارند.

علاوه بر این، در شرایط قلیایی خاک معدن پاجی‌میانا، رسوب شیمیایی سرب به‌صورت هیدروکسیدها، کربنات‌ها و احتمالاً فسفات‌های سرب تسهیل می‌شود. حضور یون‌های کربنات و بی‌کربنات در خاک‌های قلیایی می‌تواند به تشکیل $PbCO_3$ (cerussite) و $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ (hydrocerussite) کمک کند که ترکیبات نسبتاً پایداری هستند. همچنین، مطالعه Peng و همکاران (۲۰۲۵) نشان داد که در حضور باکتری‌های احیاکننده سولفات (SRB)، سرب می‌تواند به‌صورت PbS (galena) رسوب کند که یکی از پایدارترین و کم‌محلول‌ترین فرم‌های سرب است. گرچه در مطالعه حاضر از SRB استفاده نشده است، اما احتمال فعالیت میکروبی بومی خاک و تولید محدود سولفید در شرایط انکوباسیون طولانی‌مدت (۶۰ روز) وجود دارد که می‌تواند به تثبیت بیشتر سرب کمک کند.

نقش بیوچار در تقویت کارایی nZVI

در مطالعه حاضر، بیوچار کاه‌وکلش برنج با سطح ویژه بالا و ساختار متخلخل، بستری مناسب برای توزیع یکنواخت nZVI فراهم کرده و از تجمع نانوذرات جلوگیری کرده است. این امر منجر به افزایش سطح تماس فعال بین کامپوزیت و یون‌های سرب در خاک شده است. علاوه بر این، گروه‌های عامل اکسیژن‌دار روی سطح بیوچار، هم به‌عنوان سایت‌های جذب مستقل برای سرب عمل می‌کنند و هم با تثبیت فازهای Fe(II)/Fe(III) oxyhydroxides، به تشکیل یک سیستم جذب–رسوب چندعاملی کمک می‌کنند. نتایج Qian و همکاران (۲۰۲۰) که نشان دادند BC-nZVI به‌طور معنی‌داری از BC یا nZVI به‌تنهایی برای ناپویاسازی Cd و Pb برتر است، این سینرژی بین بیوچار و nZVI را تأیید می‌کند.

مقایسه با سایر فناوری‌های ناپویاسازی و مزایای کامپوزیت nZVI/BC

در مقایسه با سایر فناوری‌های ناپویاسازی فلزات سنگین در خاک، کامپوزیت nZVI/BC مزایای قابل‌توجهی دارد. مطالعه Peng و همکاران نشان داد که nZVI/biochar به‌طور معنی‌داری از Fe_3O_4/biochar (۵۴/۶ ٪ در برابر ۳۰/۵ ٪ تثبیت سرب) برتر

3- adsorption–co-precipitation

است. این تفاوت به خاصیت احیاکنندگی قوی‌تر Fe^0 نسبت به Fe_3O_4 و سطح فعال بالاتر nZVI نسبت داده می‌شود. همچنین، استفاده از بیوچار به‌عنوان بستر حامل، نسبت به پلیمرها و سایر مواد سنتزی، مزیت‌های زیست‌محیطی و اقتصادی دارد: بیوچار از ضایعات کشاورزی (مانند کاه‌وکلش برنج) تولید می‌شود، کم‌هزینه است، زیست‌تخریب‌پذیر است، و با اصول اقتصاد چرخشی سازگار است.

مطالعه (Peng, 2025) نشان داد که ترکیب باکتری‌های احیاکننده سولفات با nZVI@BC می‌تواند کارایی ناپویاسازی را بیشتر افزایش دهد (۵۷ تا ۵۹ ٪ کاهش Pb در زهاب)، اما این رویکرد نیاز به کنترل شرایط بی‌هوازی و تأمین منبع کربن برای SRB دارد که پیچیدگی و هزینه اجرا را افزایش می‌دهد. در مقابل، کامپوزیت nZVI/BC بدون نیاز به میکروارگانیسم‌های خارجی، کارایی زیادی (۹۳/۸ ٪ در ۶۰ روز) نشان داد و از نظر عملیاتی ساده‌تر و قابل‌اجراتر است.

اگرچه در این مطالعه کارایی کامپوزیت nZVI/BC در ناپویاسازی سرب در خاک به اثبات رسید، اما عدم بررسی تیمار بیوچار خام به تنهایی در آزمایش انکوباسیون خاک، به عنوان یکی از محدودیت‌های این تحقیق به‌شمار می‌رود. با این حال، بر اساس یافته‌های پژوهش‌های پیشین، بیوچار خام عمدتاً از طریق مکانیسم‌های ضعیف‌تر مانند تبادل کاتیونی و جذب فیزیکی عمل می‌کند، در حالی که حضور نانوذرات آهن صفرظرفیتی روی بستر بیوچار، علاوه بر بهبود توزیع نانوذرات، مکانیسم‌های پایداری نظیر احیا، رسوب‌دهی مشترک با اکسی‌هیدروکسیدهای آهن تشکیل‌شده و کمپلکس‌شدن درون‌کره‌ای را فعال می‌سازد. (Hongbo et al., 2017) پیشنهاد می‌شود در مطالعات آتی، سهم دقیق هر یک از این اجزا در شرایط پویای خاک به‌طور مجزا مورد ارزیابی قرار گیرد

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که کامپوزیت nZVI/BC مبتنی بر کاه‌وکلش برنج، پتانسیل زیادی برای کاربرد در احیای خاک‌های آلوده به سرب در مناطق معدنی ایران و سایر مناطق مشابه دارد. با توجه به فراوانی کاه‌وکلش برنج در ایران و هزینه اندک تولید بیوچار، این فناوری می‌تواند به‌عنوان یک راه‌حل مقرون‌به‌صرفه و پایدار برای مدیریت خاک‌های آلوده به فلزات سنگین در مقیاس میدانی مورد استفاده قرار گیرد. علاوه بر این، کاهش قابل‌توجه دسترسی زیستی سرب، ریسک انتقال آن به زنجیره غذایی و منابع آب زیرزمینی را کاهش می‌دهد..اگرچه کامپوزیت‌های مبتنی بر بیوچار می‌توانند به‌دلیل امکان استفاده از پسماندهای زیست‌توده محلی دارای مزیت کاربردی باشند، اما توجیه اقتصادی آن‌ها وابسته به شرایط هر منطقه، دسترسی به ماده اولیه، شرایط پیرولیز، نیاز انرژی و مقیاس تولید است. ازاین‌رو، پیش از کاربرد در مقیاس وسیع، انجام ارزیابی فنی-اقتصادی ضروری است.با این حال، برخی محدودیت‌ها و چالش‌های بالقوه باید در نظر گرفته شوند:

پایداری طولانی‌مدت: گرچه نتایج انکوباسیون ۶۰ روزه امیدوارکننده است، اما پایداری طولانی‌مدت فرم‌های ناپویا شده سرب در شرایط میدانی (تغییرات pH، پتانسیل اکسایش-کاهش، فعالیت میکروبی، و شرایط آب و هوایی) نیاز به مطالعات بلندمدت‌تر دارد.اثرات بر ویژگی‌های خاک: افزودن مقادیر بالای nZVI/BC ممکن است pH، هدایت الکتریکی، و دسترسی عناصر غذایی خاک را تحت تأثیر قرار دهد. ارزیابی این اثرات و بهینه‌سازی دوز برای هر نوع خاک ضروری است.مقیاس‌پذیری: اجرای این فناوری در مقیاس میدانی نیاز به توسعه روش‌های کارآمد برای توزیع یکنواخت کامپوزیت در خاک و ارزیابی اقتصادی دقیق دارد.اثرات زیست‌محیطی nZVI: گرچه nZVI به‌طور کلی ایمن تلقی می‌شود، اما اثرات بالقوه آن بر میکروارگانیسم‌های مفید خاک و اکوسیستم خاک باید بررسی شود.

تشکر و سپاسگزاری

تعارض منافع

نسخه پیش از انتشار اصلاح نشده

References **منابع مورد استفاده**

1. Abd El Monaem, E.M., Omar, A.M., El-Subruiti, G.M., Mohy-Eldin, M.S., Eltaweil, A.S., 2020. Zero-valent iron supported lemon-derived biochar for ultra-fast adsorption of methylene blue. Biomass Convers. Biorefin.
2. Ahmad, M., Ok, Y.S., Kim, B., Ahn, Y., Lee, J.H., Zhang, Y.H.M., 2016. Impact of soybean stover- and pine needle-derived biochars on Pb and As mobility, microbial community, and carbon stability in a contaminated agricultural soil. J. Environ. Manag. 166, 131–139.
3. Ahmad, M., Usman, A., Rafique, M.I., Al-Wabel, M., 2019. Engineered biochar composites with zeolite, silica and nano zero valent iron for the efficient scavenging of chlortetracycline from aqueous solutions. Environ. Sci. Pollut. Res.
4. Cao, R.L., Liu, S.Q., Yang, X.Y., 2022. Enhanced remediation of Cr (VI)-contaminated groundwater by coupling electrokinetics with ZVI/Fe3O4/AC-based permeable reactive barrier. J. Environ. Sci. 112, 280–290.
5. Cheng, S., Chen, T., Xu, W., Huang, J., Jiang, S., Yan, B., 2020. Biochar for remediation of heavy-metal-contaminated soils: a review. Molecules 25 (14), 3167.
6. Chien, S. H., & Clayton, W. R. (1980). Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. Soil Science Society of America Journal, 44(2), 265–268. https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x
7. Creamer, A.E., Gao, B., Wang, S.S., 2016. Carbon dioxide capture using various metal oxyhydroxide–biochar composites. Chem. Eng. J. 283, 826–832.
8. Diao, S., et al., 2020. Immobilization of heavy metals by nano zero valent iron (nZVI) in contaminated soil and groundwater. Front. Environ. Sci. 8, 295.
9. Diao, Z.H., Du, J.J., Jiang, D., Kong, L.J., Huo, W.Y., 2018. Simultaneous removal of Cr6+ and Pb2+ by sewage-sludge-derived biochar immobilized nanoscale
10. Jung, K.W., Lee, S., Lee, Y.J., 2017. Magnesium ferrite (MgFe2O4)/biochar magnetic composites: adsorption of phosphate in aqueous solution. Bioresour. Technol. 245, 751–759.
11. Lahori, A.H., Guo, Z.Y., Zhang, Z.Q., Li, R.H., Mahar, A., Awasthi, M.K., Shen, F., Sial, F., Kumbhar, T.A., Wang, F., 2017. Use of biochar for remediation of heavy-metal-contaminated soils: prospects and challenges. Pedosphere 27, 991–1014.
12. Lindsay, W. L., & Norvell, W. A. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. Soil Science Society of America Journal, 42(3), 421–428. https://doi.org/10.2136/sssaj1978.03615995004200030009x
13. Ho, Y. S. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. Scientometrics, 59(1), 171–177. https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf
14. Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, 34(5), 451–465. https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5
15. Lehman, J., 2007. A handful of carbon. Nature 447, 143–144.
16. Li, J., et al., 2020. Immobilization of heavy metals in soil using nano zero 14.
17. Liu, X.Y., Yang, L., Zhao, H.T., Wang, W., 2020. Rice-husk biochar-supported zero-valent iron nanoparticles for Cr (VI) remediation in soils. Sci. Total Environ. 708, 134479.
18. Lyu, H.J., Tang, M., Cui, B., Gao, B., 2020. Biochar/iron composites for soil and groundwater remediation: synthesis, application and mechanisms. Chemosphere 246, 125609.
19. Mitzia, A., Vitkova, M., Komarek, M., 2020. Biochar and nano zero-valent iron for stabilization of Zn, Pb and Cd under changing soil conditions. Chemosphere 242, 125248.
20. Novak, J.M., Ippolito, J.A., Watts, D.W., Sigua, G.C., Ducey, T.F., Johnson, M.G., 2019. Biochar–compost blends reduce Cd and Zn bioavailability and support switchgrass growth. Biochar 1, 97–114.
21. Peng, Z.H., Zhao, H., 2018. UV-modified biochar enhances hexavalent chromium removal from water. Environ. Sci. Pollut. Res. 25, 10808–10819. 18
22. Peng, S., Ya, F., Yin, J., Liao, C., Qin, D., Lian, J., Li, H., Wang, H., Xue, J., Yang, X., Lin, H., Chen, J., Pan, G. and Wei, Y., 2026. Enhanced immobilization of cadmium, lead, and antimony with improved soil fertility using sulfate-reducing bacteria@nano zero-valent iron-modified biochar: coupled chemisorption and microbial mechanisms. Front. Microbiol., 16, 1712696. https://doi.org/10.3389/fmicb.2025.1712696
23. Qian, X., et al., 2022. Porous biochar-supported nanoscale zero-valent iron for Cd and Pb remediation in soil. Biochar, 1–18.
24. Qiao, J., Liu, T., Wang, X., 2018. Biochar and zero-valent iron reduce Cd and As accumulation in rice grown in contaminated paddy soils. Chemosphere. 195, 260–271.

نسخه پیش از انتشار (اصلاح نشده)

25. Qiu, Z., Tang, J.W., Chen, J.H., Zhang, Q.Z., 2020. Biochar stabilizes Cd‐contaminated soil while improving its own recalcitrance. Environ. Pollut. 256, 113436.
26. Rizwan, M.S., Imtiaz, M., Chhajro, G., 2016. Immobilization of Pb and Cu using superphosphate, MWCNTs and biochar. Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 23, 15532–15543.
27. Roberts, K.C., Gloy, B., Joseph, S., 2010. Life‐cycle assessment of biochar systems: energetic, economic and climate implications. Environ. Sci.Technol. 44, 827–833.
28. Savasari, M., Emadi, M., Bahmanyar, M.A., 2015. Optimization of Cd (II) removal using ascorbic‐acid‐stabilized zero‐valent iron nanoparticles. J. Ind. Eng. Chem. 21, 1403–1409.
29. Su, H., Fang, Z., Tsang, P., 2016. Biochar‐stabilized nanoscale zero‐valent iron for Cr (VI) remediation in soil. Environ. Pollut. 214, 94–100.
30. Sumner, M. E., & Miller, W. P. (1996). Cation exchange capacity and exchange coefficients. In D. L. Sparks (Ed.), Methods of soil analysis: Part 3—Chemical methods (pp. 1201–1229). Soil Science Society of America.
31. Tan, X., Liu, Y., Xu, Y., Zheng, G., 2016. Biochar‐based nanocomposites for astewater decontamination: a review. Bioresour. Technol. 212, 318–333.
32. Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K., Sutton, D.J., 2014. Heavy metal toxicity and the environment. NIH/PubMed Cent. 101, 133–164.
33. Wang, A.Q., Zheng, Z.K., Li, R.Q., Hu, D., Lu, Y.R., Luo, H.X., 2019. Biomass‐derived porous carbon for efficient Pb(II) and Cd(II) removal. Green Energy Environ. 4 (4), 414–423.
34. Wei, Q.J., Liang, W., 2020. Porous biochar‐supported nanoscale zero‐valent iron for Cd and Pb remediation in soil. J. Environ. Sci. 113, 231–241.
35. Wei, S.,Du, G., Li, C., 2024. Removal mechanism of Pb(II) from soil by biochar supported nano scale zero valent iron composite materials. Royal Society of Chemistry. 14. 18148.
36. Xiao, Y., Xue, Y., Gao, F., 2017. Sorption of heavy metals onto crayfish‐shell biochar: effects of pyrolysis temperature, pH and ionic strength. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 80, 114–121.
37. Xue, C., Wu, J., Wang, K., Yi, Y., Fang, Z., Cheng, W., Fang, J., 2021. Effect of different types of biochar on the properties of nano zero valent iron in soil remediation. Front. Environ. Sci. Eng. 15 (5), 101.
38. Yang, D., Yang, S., Wang, L., 2021. Biochar‐supported nanoscale zero‐valent iron for Cd and As co‐contaminated soil: bioavailability, bioaccumulation and health risk. Environ. Pollut. 290, 118054.
39. Yavari, S., Malakahmad, A., Sapari, N.B., 2015. Biochar efficiency in pesticide sorption as a function of production variables. Environ. Sci.Pollut. Res. 22, 13824–13841.
40. Zuolin, L., Brandon, D., Carolin, A., Gonnermann, H.M., 2017. Biochar particle size, shape and porosity influence soil water properties. PLoS One 12 (6), e0179079.

نسخه پیش از انتشار (اصلاح نشده)