

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Факультет природничих наук

Кафедра хімії

ДИПЛОМНА РОБОТА

другого (магістерського) рівня вищої освіти

на тему «**Методи очищення ґрунтів біля підприємств з обробки шкіри**»

Виконала: студентка II курсу,

групи Х-2м

спеціальності 102.Хімія

Федоришин М.М.

Керівник к.т.н., доцент

кафедри хімії Федорченко С. В.

Рецензент к.т.н., доцент

кафедри хімії Хацевич О.М.

Івано-Франківськ – 2024

АНОТАЦІЯ

Федоришин М.М. Методи очищення ґрунтів біля підприємств з обробки шкіри. – Дипломна робота для здобуття освітнього рівня магістра за спеціальністю – 102 «Хімія» – Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника. – Івано-Франківськ, 2024. – 54 с.

Дипломна робота є рукопис, що містить аналіз сучасних літературних джерел інформації щодо механізмів відновлення ґрунту за допомогою композиційних матеріалів на основі подвійних шаруватих гідроксидів. Ці знання є дуже важливими для розробки ефективних стратегій боротьби із забрудненням ґрунтів важкими металами, зокрема для вирішення проблеми забруднення Cr. Досліджено вплив вагових співвідношень адсорбенту – цеоліту – в композитах на іммобілізацію хрому в ґрунтах. 54с., Рис.5, Табл.1, Літ 25.

Ключові слова: забруднення ґрунтів, хром, адсорбент, цеоліт, подвійні шаруваті гідроксиди, іммобілізація.

Fedoryshyn M.M. Methods for Soil Remediation Near Leather Processing Enterprises.

The thesis is a manuscript that includes an analysis of contemporary literary sources on the mechanisms of soil restoration using composite materials based on layered double hydroxides. This knowledge is crucial for developing effective strategies to combat soil contamination by heavy metals, particularly addressing the issue of Cr pollution. The effect of weight ratios of the adsorbent – zeolite – in composites on the immobilization of chromium in soils has been investigated. 54 pages, 5 figures, 1 tables, 25 references.

Keywords: soil contamination, chromium, adsorbent, zeolite, layered double hydroxides, immobilization.

ЗМІСТ

Вступ.....	5
Розділ 1. Літературний огляд.....	7
1.1. Джерела хрому в навколишньому середовищі.....	7
1.2. Зменшення токсичності хрому в забрудненому ґрунті	20
Розділ 2. Експериментальна частина.....	34
2.1. Методика визначення вмісту вільного формальдегіду.....	34
2.2. Додавання частинок SiO_2	35
2.2.1. Додавання некондиційного SiO_2	35
2.2.2. Додавання нано- SiO_2 марки А-300.....	36
2.2.3. Поглинання вільного формальдегіду під впливом часу.....	38
2.3. Додавання частинок $\text{Mg}(\text{OH})_2$	38
2.4. Додавання наночастинок TiO_2	39
Висновки.....	42
Список використаної літератури.....	44

ВСТУП

Актуальність теми. Забруднення ґрунту хромом (Cr) є серйозною проблемою через його згубні наслідки для рослин, ґрунтово-рослинної екосистеми та здоров'я людини. Антропогенні джерела, такі як промислові процеси, використання мулу, утилізація твердих відходів, вихлопні гази транспортних засобів і зрошення стічних вод, були визначені як основні фактори забруднення ґрунту хромом.

У сфері рекультивації хрому (Cr) у ґрунті інноваційними засобами стали багат шарові подвійні гідроксиди (LDH). LDH продемонстрували багатообіцяючі можливості стабілізації важких металів, включаючи хром, тим самим підвищуючи родючість ґрунту та якість води. Хоча композиційні матеріали на основі гідроксидів магнію та алюмінію та цеоліту Mg/Al-LDH-цеоліт (MALZ) широко використовуються для очищення води та стічних вод, його застосування для іммобілізації важких металів у ґрунті було відносно обмеженим. Відомо про використання природного цеоліту як заміника забруднених важкими металами ґрунтів. Використання MALZ для іммобілізації хрому (Cr) у забрудненому ґрунті являє собою варту уваги досягнення, яке привернуло значну увагу спільноти дослідників навколишнього середовища та практиків. Основною метою цього дослідження є вивчення використання MALZ як сорбенту для іммобілізації хрому (Cr) у забруднених ґрунтах. Дослідження оцінювало вплив співвідношення MALZ, синтезованого на основі магній та алюміній хлоридів і маси забрудненого ґрунту на ефективність іммобілізації Cr у забрудненому ґрунті.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, наказами, рішеннями. Тема дипломної роботи затверджена на засіданні кафедри хімії (протокол № 11 від 19 жовтня 2023 р).

Мета та завдання дослідження.

Мета роботи полягає в опрацюванні літератури з рекультивації ґрунтів, забруднених стічними водами підприємств з обробки шкіри та розробці композиційного матеріалу на основі адсорбентів та подвійних шаруватих гідроксидів для іммобілізації хрому.

Предметом дослідження є використання композитів на основі подвійних шаруватих гідроксидів та цеоліту для іммобілізації хрому в ґрунтах.

Об'єктом дослідження є методи очищення ґрунтів від важкого металу хрому.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні **завдання**: провести пошук літературних джерел для отримання актуальної інформації з питань:

- 1) трансформації та динаміки Cr у ґрунті та водному середовищі під впливом біотичних і абіотичних механізмів;
- 2) впливу різноманітних властивостей ґрунту (фізичних, хімічних і біологічних) та екологічних параметрів на утримання та рухливість Cr(III) та Cr(VI) ;
- 3) рекультивації ґрунту, забрудненого стічними водами шкіряних заводів;
- 4) ефективність використання багат шаруватих подвійних гідроксидів (LDH) для стабілізації важких металів, включаючи хром, що підвищує родючість ґрунту та якість води.

Публікації. Основні пошукові результати роботи були процитовані у тезах звітної наукової конференції за 2024 р. «Методи рекультивації забруднених ґрунтів».

Структура та обсяг роботи. Дипломна робота для здобуття рівня магістра складається із вступу, 2 розділів, списку використаної літератури та висновків. Загальний обсяг дипломної роботи складає 54 сторінки, 1 таблиця, 5 рисунків, список наукових джерел кількістю 25.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Джерела хрому в навколишньому середовищі.

Хром потрапляє в навколишнє середовище через природні і антропогенні шляхи і існує в навколишньому середовищі, включаючи поверхневі та підземні води, морську воду, ґрунт і відкладення, гірські породи і повітря.

Природні джерела

Хром міститься у всьому навколишньому середовищі, включаючи повітря, воду, ґрунті всю біоту. Він посідає двадцять перше місце серед елементів у земній корі його кількість становить приблизно 100 мг кг^{-1} (Barnhart, 1997). Середня концентрація Cr вконтинентальній корі, як повідомляється, становить 125 мг кг^{-1} із загальної кількості 80–200 мг/кг (НАН України, 1974).

Вміст хрому в ґрунтах значною мірою залежить від вихідних речовин. Концентрації хрому в ґрунті зазвичай коливаються від 10 до 150 мг/кг. (Bertine and Goldberg, 1971). Рівень хрому в середньому від 20 до 35 мг/кг у гранітних магматичних породах, вапняках і пісковиків до 220 мг/кг в базальтових магматичних породах і 1800 мг/кг в ультраосновних породах. Мінерал крокоїт містить хромат свинцю і вперше був виявлений в Сибіру і використаний як фарба. Ще один оксидний мінерал хроміт (FeCr_2O_4 , група шпінелі) містить близько 40% хрому (Cr_2O_3). Крім того, Cr(III) утворює внутрішньосферне комплексоутворення і випадає в осад при $\text{pH} > 4$ (Oze et al., 2004). Однак розчинність Cr(VI) є високою у більшості типів ґрунту. Як специфічна, так і електростатична адсорбція відповідають за адсорбцію Cr(VI) у ґрунтах. Також очевидно, що Cr(VI) вступає в реакції обміну лігандів з гідроксильними групами на ґрунтових колоїдах Cr(VI) бере участь у внутрішньосферному комплексоутворенні з частинкою ґрунту, він має

здатність переносити негативний заряд на поверхню ґрунту (Jiang та ін., 2008).

Загальні концентрації Cr у прісній воді зазвичай коливаються від 0,1 до 6,0 мкг/л із середнім значенням 1,0 мкг/л, тоді як значення морської води середні 0,3 мкг/л і коливається від 0,2 до 50 мкг/л (Bowen, 1979). У природній воді, Cr геохімічно поводить себе унікальним чином. Хром (III) є найпоширенішою формою природного Cr. Хром (III) значною мірою нерухомий, але природні води містять його лише в незначних кількостях якщо рН не дуже низький. Однак Cr може зустрічатися як Cr(VI) і зберігається у багатоатомних аніонних формах як CrO_4^{2-} в умовах сильного окислення.

Більшість Cr в атмосфері утворюється через пил, що переноситься вітром, лісові пожежі, метеоритний пил, бризки або частинки морської солі та виверження вулканів; у цих контекстах це зазвичай коливається від 0,015 до 0,03 мкг м⁻³ (Nriagu and Nieboer, 1988).

Антропогенні джерела

Є декілька джерел, таких як пряма інфільтрація фільтрату з полігону захоронення твердих побутових відходів, осаду стічних вод, фільтрат із відходів гірничодобувної промисловості, просочування з промислових лагун, розливи тощо, витіки з промислових об'єктів обробки металу або консервації деревини, а також інші промислові операції (табл.1).

Майже 80% хрому, виробленого в шахтах, використовується в металургійних цілях. Оцінено сумарне річне надходження Cr у ґрунти може бути між $4,35 \times 10^5$ і $1,18 \times 10^6$ метричних тонн (Nriagu і Расуна, 1988). Кількість Cr більше в добривах з фосфатами і існує як Cr(III) (McGrath and Smith, 1995). Майже 170 тис. тонн відходів Cr щорічно викидається в навколишнє середовище в усьому світі через промислову та виробничу діяльність (Gadd and White, 1993). У 2000 році глобальне сукупне виробництво Cr оцінювалося в $105,4 \times 10^6$ метричних тонн і виробництво зросло з 1950-х років (Sue et al., 2005). У Сполучених Штатах майже 50 000

метричних тоннCr(VI) було створено через промислові стічні води (BokareandChoi, 2010). Наприклад, приблизно 6400та 1600 метричних тонн стічних вод шкіряного виробництва та обробки деревини, відповідно, щорічно утворюється в Новій Зеландії, і ці стоки вважаються основними джерелами забруднення хромом у водних і наземних середовищах (Carey та ін., 1996). Аналогічно, захист навколишнього середовища США інвентаризація токсичних викидів Агентства (USEPA) містить перелік 1762 промислових об'єктів, які викинули в навколишнє середовище 52 600 метричних тонн хрому.(TRI01, 2003).

Щорічно в Австралії утилізується майже 6 мільйонів стовпів, оброблених мідно-хромово-арсенатом (CCA), що є основним джерелом Cr(VI)в ґрунті та підземних водах. Як Cr(III), так і Cr(IV) можуть міститися у стічних водах, отриманих із цих джерел. Нормальна практика в минулому, зокрема операції покриття, полягали у видаленні стічних вод Cr у сухі колодязі; Cr(VI)переважає у відходах металообробки. Хромової кислота (H_2CrO_4) використовується як фунгіцид та інсектицид, як правило, для обробки деревини та пиломатеріалів, а також для обробки пиломатеріалів, які використовуються для паль. Хром(VI) сприяє утриманню

Біхромат натрію ($Na_2Cr_2O_7$) зареєстрований як інсектицид, що використовується для профілактикипошкодження дерев'яних виробів термітами.Найбільша кількість Cr потрапляє безпосередньо на поверхню землі під час утилізаціїуловленої та донної золи, що утворюється в результаті спалювання вугілля.

Країна	Вид	Середовище	Джерело забруднення	Рівень концентрації (ґрунт-мг кг ⁻¹) (вода-мг л. ⁻¹)	Посилання
Нью-Джерсі, США	Cr (загальний)	Вода	Видобування	30	Burkeatal., 1991
Нью-Джерсі, США	Cr (загальний)	Ґрунт	Видобування	53.000	Burkeatal., 1991
Глазго,	Cr	Вода	Видобування	169	Whalleyetal.,

Велико-британія	(загальний)				1999
Річка Іраджа, Бразилія	Cr (загальний)	Осад	Гальваніка	210-70.000	Pfeifferetal., 1982
Бразилія	Cr (загальний)	Осад	Шкіряний завод	2878	Jordãoetal., 1997
Скелетон-Крік, США	Cr (загальний)	Осад		5.1	
Індія (Тамілнад)	Cr (загальний)	Грунт	Хромовий завод	250-510	ImamKhasimetal., 1989
Індія (Тамілнад)	Cr (загальний)	Вода	Хромовий завод	160-1240	ImamKhasimetal., 1989
Мексика	Cr (загальний)	Грунт	Геогенний	274	Robles-Camachoand Armienta, 2000
США (Орегон)	Cr(VI)	Вода	Хромування	14.600	PalmerandWittbrodt, 1991
США (Орегон)	Cr(VI)	Грунт	Хромування	25.900	PalmerandWittbrodt, 1991
США (Нью-Йорк)	Cr(VI)	Вода		40	PalmerandWittbrodt, 1991
США (Орегон)	Cr (загальний)	Грунт	Гальваніка	60.000	Sturgesetal., 1991
США (Орегон)	Cr(VI)	Вода	Гальваніка	19.000	Sturgesetal., 1991
Австралія	Cr (загальний)	Грунт	Галузі промисловості	91-270	Tiller, 1992
Австралія	Cr (загальний)	Грунт	Шкіряний завод	100-62.000	Naiduetal., 2000
Польща	Cr(VI)	Вода	Шкіряний завод	0.68	StepniewskaandBucior, 2001
Польща	Cr (загальний)	Вода	Шкіряний завод	1.18	StepniewskaandBucior, 2001
Польща	Cr (загальний)	Грунт	Шкіряний завод	5.79	StepniewskaandBucior, 2001
Словачія	Cr(VI)	Вода	Гальванізація	0.175	Brillyetal., 2008
Японія	Cr(VI)	Вода	Сплавні та нафтові заводи	0.02-5.0	ZhangandLi, 1997
Росія	Cr(VI)	Вода	Завод з переробки Cr	0.922	Leslieetal., 1999
Італія	Cr (загальний)	Грунт	Галузі промисловості	67-5490	VitiandGiovannetti, 2001

			i		
--	--	--	---	--	--

Табл. 1 Вибрані посилання на різні джерела та рівні хрому у воді та ґрунті

Поширення та видоутворення хрому в навколишньому середовищі

Три важливі реакції: окиснення-відновлення (окисно відновна), сорбція-десорбція, і осадження-розчинення — контроль розподілу Cr у ґрунті та воді. Кількість хрому, видаленого з річковим стоком у 35 разів менше їх річного виробництва (Водяницький, 2009).

Хром (VI) зазвичай вважається в 1000 разів більш токсичним, ніж Cr (III) (USEPA, 1998). Максимальний пороговий рівень загального Cr у питній воді становить 0,05 мг/л (ВООЗ, 2011). Поріг для подальшого дослідження Cr(VI) становить 100 мг/кг, тоді як критерій для Cr(III) становить 12%(120000 мг кг⁻¹). У сільськогосподарському ґрунті (pH > 6) пороговий рівень для заг. Cr становить 100 мг/кг (Razic і Đogo, 2010).

Видоутворення хрому визначається біогеохімією Cr в ґрунті і воді. У природних умовах води і ґрунту найбільше Cr(III). У більшості нейтральних умов середовища Cr(III) адсорбує або утримується на частинках ґрунту, отже, мобільність і біодоступність дуже висока. Будучи сильною кислотою, Cr(III) утворює міцні гексакоординатні октаедричні комплекси з декількома лігандами, що містять кисень, азот і сірку (Radović та ін., 2000). У нейтральних і основних водних середовищах Cr(III) зв'язується з сусідні молекули одного виду з утворенням поліядерних комплексів і, нарешті, випадає в осад у вигляді Cr(OH)₃ (Salemetal., 1989). Термодинамічні моделі припускають, що Cr(III) може існувати як гідроксильна форма у водних середовищах як Cr(III)⁺, Cr(OH)²⁺, Cr(OH)₃, Cr(OH)⁴⁺, Cr₂(OH)₂⁴⁺, Cr₃(OH)₄⁵⁺ і Cr₄(OH)₆⁶⁺ при pH > 3,5. Однак полімерні види Cr(III) — Cr₂(OH)₂⁴⁺, Cr₃(OH)₄⁵⁺ і Cr₄(OH)₆⁶⁺ — незначні в навколишнє середовище. Крім того, аніонні види — Cl⁻, SO₄²⁻ і NO₃⁻ — не реагують з Cr(III) з утворенням комплексів. З іншого боку, Cr(VI) є сильним окислювачем і стабільний при високих окисно-відновних потенціалах за відсутності відновників (Adriano, 2001). У ґрунтах

депереважають негативно заряджені глинисті мінерали, високі – аніони Cr(VI).

Мобільний через відштовхування між глиною та Cr(VI) (Джеймс та ін., 1995). У водних середовищах Cr(VI) існує в кількох аніонних формах і є Добре розчинний у широкому діапазоні значень рН. Хром(VI) гідролізує і Представлений у вигляді H_2CrO_4 , HCrO_4^- , CrO_4^{2-} та $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Однак CrO_4^{2-} проявляє основні властивості Cr(VI) у воді та ґрунті (RichardandBourg, 1991). Хром(VI) (CrO_4^{2-}) при високих концентраціях (>520 мг/л) піддається димеризується і утворює дихромат ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$); це видно зміни кольору від жовтого (мономер, CrO_4^{2-}) до оранжевого (димомер, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Обидва CrO_4^{2-} та $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ містять тетраедричні розташування координованої групи кисню (Житкович, 2011). Кількісне визначення загальної концентрації Cr у зразках навколишнього середовища може бути недостатньо для оцінки розподілу різних видів Cr, оскільки Cr(III) і Cr(VI) мають контрастні властивості. Детальна інформація про ступені окислення важливі для розуміння токсичності Cr.

Загальний Cr можна виміряти за допомогою нейтронно-активаційного аналізу за допомогою γ -випромінювання спектроскопія, мас-спектрометрія секторного поля з індуктивно пов'язаною плазмою.

Основним науковим завданням є розробка методології, щоб різні види Cr у складній матриці, такій як забруднений ґрунт. Відбір проб та їх зберігання, попередню обробку та інструментальний аналіз.

В даний час багато методів, таких як УФ-видима спектрофотометрія, ААС, вольтамперометрія, хроматографія, включаючи іонну хроматографію (IC) у поєднанні з мас-спектроскопією індуктивно пов'язаної плазми (ICP-MS) доступні для видоутворення Cr (Marques та ін., 2001). IC у поєднанні з ICP-MS був розроблений для видоутворення Cr, оскільки

ICP-MS забезпечує високу чутливість і мультиізотопне виявлення (Cámaraet al.,2000). Однак вимірювання частинок Cr у складній матриці

можна вирішити двома підходами. Перший підхід використовує аніонний обмін колонка та катіонообмінна захисна колонка в послідовному або змішаному режимі колонці, щоб зберегти обидва види та проаналізувати їх за допомогою ICP-MS (Pantsar-KallioaManninen, 1996; Барновський та ін., 1997). Другий підхід передбачає процес дериватизації, за допомогою якого Cr(III) утворює комплекс з лігандом аніонний комплекс, який можна одночасно відокремити від Cr(VI) із застосуванням аніонообмінної хроматографії (Tomlinsonetal., 1994; Byrdu та ін., 1995; GurleyukandWallschlager, 2001). Швидке впорскування – це проста і чутлива, але надійна техніка для одночасного визначення видів Cr(VI) і Cr(III) з використанням хромотропної кислоти як реагенту для проявлення кольору (Темеліс та ін., 2006). Кілька методологій наразі успішно кількісно визначені та відновлені Cr(VI) у ґрунтах, забруднених колосами. Найсучасніша методика — рентген спектроскопія біля краю поглинання (XANES) — надає інформацію про видоутворення Cr і його зв'язок із сусідніми молекулами у вкраплених, а також природно забруднених ґрунтах. Обмінні або доступні фракції Cr(VI) у природно забруднених ґрунтах можна витягнути методом ізотопного розведення та виміряти за допомогою XANES. Szulczewski та ін. (1997) підтвердили, що при тривалому забрудненні ґрунти, більша частина Cr(VI) не обмінюється за допомогою XANES.

Спектроскопія тонкої структури поглинання рентгенівського випромінювання (XAFS) також заснована на потужній техніці для аналізу місцевого середовища Cr і їх переважаючих видів без будь-якої попередньої обробки. Петерсон та ін. (1996) підтвердили активну роль Fe(II) у відновленні Cr(VI) за допомогою спектроскопії XAFS і заявив, що Cr(VI), який був пов'язаний з Fe(II)-вмісним оксидом магнетит відновлюється; однак Cr(VI) не відновлювався силікатними мінералами, що не містять Fe(II). Аналізи окиснення Cr(III) у присутності оксиду Mn(II) показали, що окиснення Cr(III) не залежить від дифузії Cr(III), Mn(II) і швидкості

змішування. Однак реакція була суто хімічною і послідувала реакція другого порядку (Landrotetal., 2009).

Парадигма управління ризиками хрому в забрудненому середовищі

Дифузне забруднення Cr як показано у часі та просторімінливість зумовлена насамперед природними та антропогенними джерелами, які мають вирішальне значення для екологічних норм і утримання забруднюючих речовин.

1.2. Зменшення токсичності хрому в забрудненому ґрунті

Протягом останніх кількох років робилися різні спроби пом'якшити токсичність Cr у забруднених ґрунтах. Рекультивація забрудненого хромом ґрунту є складне завдання, намагаючись зберегти садові ґрунти та обмежити їх вплив на навколишнє середовище. Щоб зменшити токсичність Cr, потрібні знання про умови ділянки, гнучкість у плануванні відновлення та креативність у стратегіях оптимізації. Коли умови ґрунту зрозуміли, можна передбачити поведінку Cr у підземних водах і методи очищення альтернативи виправлення Cr можуть бути формалізовані.

Забруднення хромом можна відновити чотирма різними способами: фізичним, хімічним, біологічним та за допомогою рослин.

Фізичне відновлення

Рекультивація забрудненого ґрунту завжди є економічно конкурентоспроможною, де повторне використання методу має першочергове значення. Методи передбачають розкопку забрудненого ґрунту, ізоляцію та видалення забруднювачів, змив ґрунту, електрокінетика, екстракція хеланту та будівництво проникних реактивних бар'єрів. Очищення від забруднень може бути досягнуто промивання ґрунту на місці, яке може бути фізичним або хімічним процес, що призводить до поділу, сегрегації та зменшення обсягу (семер I Редді, 1996). Вилучення Cr через

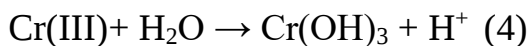
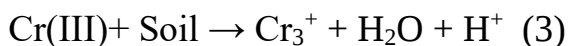
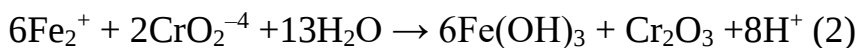
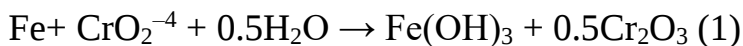
промивання залежить від ґрунту рН, окислювальні/відновні неорганічні речовини, кількість органічної речовини та вміст глини.

У методі промивання на місці, тобто промивний розчин (NaF і HCl) розбризкують або заливають у забруднену зону для солубілізації Cr ; однак запобіжні заходи необхідно вжити заходів для припинення міграції змитих забруднень (Абумайзар і Сміт, 1999). Метод промивання ґрунту для обробки забрудненого ґрунту коштує приблизно 75–200 доларів США (Peters, 1999). Для водопроникних ґрунтів краще промивати ґрунт містить мало органічної речовини та вміст глини, де Cr є єдиним забруднювачем у забрудненому ґрунті (Pagilla and Canter, 1999).

При електрокінетичній ремедіації видалення Cr є високоефективним, якщо ступінь окислення $+6$. Якщо забруднений ґрунт містить велику кількість відновників, таких як органічні речовини, сульфідів та двовалентне залізо, які можуть негативно вплинути на міграцію іонів Cr(VI) до анода, це буде в кінцевому підсумку скомпрометувати ефективність відновлення. Наявність окислювача, такий як гіпохлорид натрію, підвищує електрокінетику. Рекультивація CrO_4^{2-} у ґрунтах (Reddy and Chinthamreddy, 1999). Хром можна витягнути шляхом збільшення розчинності ґрунту за допомогою хелатування агенти, такі як EDTA, нітрилотріоцтова кислота (NTA). Ефективність видобутку сильно залежить від концентрації хелатоутворювачів, рН розчину та цільового хелату хімічний склад металу (забруднювача), джерело та кількість забруднення (Pichtel та Піхтель, 1997; Тенді та ін., 2004)

Хімічне відновлення

Хімічні відновники, такі як S_2^- , Fe(0) або Fe(II) (рівняння (1) і (2)) віддають електрони, тим самим відновлюючи Cr(VI) до Cr(III) . Це хімічне відновлення націлений як на пом'якшення токсичності шляхом зменшення, так і усунення Cr(III) через іммобілізацію (рівняння (3) і (4)) через збільшення рН в ґрунті під час процесу відновлення



Хімічне відновлення сильно залежить від існуючої специфіки ділянки фізичні та хімічні умови, такі як pH, проникність, літологія та глибина води, концентрація металів у воді та ґрунті та лужність. Процес відновлення передбачає ін'єкцію донорів електронів, таких як H_2S , натрій дитіоніт ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), метабісульфіт натрію (NaHSO_3), метабісульфіт кальцію (CaHSO_3), полісульфід кальцію (CaS_5), $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(0)$ і хлорид олова(II) (SnCl_2) (Hawley та ін., 2005). З різних відновників, таких як $\text{Fe}(\text{II})$, деякі органічні кислоти, такі як аскорбінова кислота, є екологічно чистими (Su і Ludwig, 2005). Рівень pH цих донорів необхідно регулювати для оптимізації електростатики поверхневі взаємодії між аніонними формами $\text{Cr}(\text{VI})$ і донорами електронів. Одна із сполук сірки, сульфід (SO_3^{2-}), є більш ефективним, ніж $\text{Fe}(\text{II})$ для зниження $\text{Cr}(\text{VI})$ у кислих ґрунтах (pH 1,0–5,5), як виміряно значеннями періоду напіврозпаду (Beukes та ін., 1999, 2000). Окислене або нечисте Fe було найбільш ефективним, при цьому зменшення не відбувається, коли використовується чистий $\text{Fe}(0)$ (Powell та ін., 1995). Це було пояснено гіпотезою про те, що $\text{Fe}(0)$ потребує реакції-ініціатора каталізатор для участі в окисно-відновній реакції, для окислення $\text{Fe}(0)$ до $\text{Fe}(\text{II})$.

Площа поверхні заліза є ще одним фактором, який впливає на окисно-відновні реакції. В ґрунтах, багатих залізом, було виявлено збільшення зменшення $\text{Cr}(\text{VI})$. У присутності яблучної кислоти, яка служить каталізатором, проте реакційна здатність зменшується зі збільшенням pH ґрунту (Zhong and Yang, 2011). Присутність $\text{Cu}(\text{II})$ прискорює швидкість відновлення, що може бути пов'язано з тим, що $\text{Cu}(\text{II})$ виявляє синергетичну дію на адсорбцію малеїнової кислоти на ультизолі. Крім того, адсорбція яблучної кислоти та подальше відновлення $\text{Cr}(\text{VI})$ на поверхні ґрунту

несприятливий у лужних умовах. Таким чином, наявність Cu(II) нівелює такий негативний результат, сприяючи адсорбції яблучної кислоти. Крім того, присутність Cu(II) зменшує електростатичне відштовхування між малеїновою кислотою та Cr(VI) у ґрунтах (Zhong and Yang, 2011). Додавання кремнезему виявлено, що дим у наночастинках Fe(0) збільшує площу поверхні, тим самим збільшуючи відновлення Cr(VI) у ґрунті та запобігаючи утворенню випадіння Fe(III)/Cr(III) на поверхні Fe(0) (Lietal., 2011).

Носч та ін. (2008) одержали (C-Fe0) шляхом просочення солями Fe(II) . Сажистого вуглецю і при прожарюванні матеріалу при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ всі утворилися наночастинки $\gamma\text{-Fe}$. Швидкість карботермічного відновлення Cr(VI) у присутності нанокомпозиту (C-Fe0) було швидким і недорогим. Нанорозмірні частинки Fe , які мають високе співвідношення площі поверхні до маси з високою поверхневою реакційною здатністю збільшують швидкість відновлення Cr(VI) у ґрунті, а тако прискорюється видалення (окси)гідроксидів із поверхні заліза кислотним промиванням швидкість скорочення (Rivero-Huguet and Marshall, 2009). Нанорозмір частинок заліза ($<100\text{ нм}$, питома поверхня $35\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$) відновлюють Cr(VI) 50–70 разів швидше, ніж звичайний порошок Fe у воді та залишках переробки хромової руди (Cao and Zhang, 2006). В 21 раз більше, коли були наночастинки заліза (10–30 нм у діаметрі). Використовується порівняно з комерційним залізом.

Органічні зміни є готовим джерелом електронів і віддають їх до сильних окислюючих металів, таких як Cr(VI) , які потім відновлюються до менш токсичних Cr(III) . Органічні поправки ефективні для значного зниження рухомого Cr(VI) до нерухомого та стабільного Cr(III) шляхом подальшого осадження Cr(OH)_3 (Bolan and Duraisamy, 2003). Сажа отримана з рисової соломи та бур'янів виявлено, що ця суха біомаса буде дуже ефективна у зниженні токсичності Cr(VI) (Hsuetal., 2009; Choppala та ін., 2012). Біомаса морських водоростей довела свою ефективність як відновник та

імобілізатор Cr(VI) (Parketal., 2007). Соеві боби також було показано, що шрот і рисові висівки знижують концентрацію Cr(VI).

Видалення хрому з водних середовищ

Промислові стоки часто потрапляють безпосередньо в сусідні водні потоки та впливають на біоту. Попит на мінімізацію миттєвих ефектів токсичності Cr є великим. Кілька методів можуть допомогти зменшити або усунути концентрацію Cr такі як адсорбція, електрокоагуляція (ЕК), мембранне розділення та фотокаталіз.

Адсорбція

Видалення форм Cr з промислових стоків за допомогою адсорбції недорогий і технічно вигідний. За останні кілька років проведено багато досліджень зосереджених на використанні недорогих адсорбентів для видалення хрому з відходів/забрудненої води.

Хемосорбція

Більшість сільськогосподарських побічних продуктів мають здатність адсорбувати Cr(VI) у промислових стоках або стічних водах. Наприклад, тирсу каучукового дерева, шерсть, олива макуха, хвоя та шкаралупа мигдалю є недорогими адсорбентами Cr(VI) з водних середовищах (Dakikyetal., 2002; Karthikeyanetal., 2005). В хімічній сорбції, рН розчину, час контакту та площа поверхні адсорбенту, матеріал є критично важливим для визначення кількості Cr(VI), який має бути адсорбований. При низькому рН (≤ 2), Cr(VI) існує у вигляді HCrO_4^- – і цей вид буде швидко адсорбуватися більшістю адсорбуючих матеріалів. Збільшення часу контакту призводить до більшої адсорбції Cr(VI). Однак Dakiky та ін. (2002) виявили, що після певного часу, буде лише незначна зміна в адсорбції збільшення часу контакту, а ідеальний час контакту становить 2 години.

Використання вуглецевих матеріалів є тенденцією, яка стає все більш популярною. Активоване вугілля кокосової шкаралупи, рисового лущиння, дерева, вугілля, кори, і насіння соняшнику мають високу площу поверхні та

пористі за своєю природою з високою швидкістю адсорбції Cr(VI) (Mohanetal., 2005). Висока адсорбція Cr(VI) активованим вугіллям при низькому рН може бути наслідком нейтралізації поверхневого заряду іонами водню, тим самим сприяючи дифузії Cr(VI) в пористу поверхню активованого вугілля (Barkatetal., 2009).

Електрокоагуляція

ЕС є ефективним методом видалення частинок Cr із відходів або забруднених вод. У цьому методі стрижні Fe і Al використовуються в якості електродів і постачаючи електроенергію, електроди виробляють: залізо та алюміній, частинки гідроксиду (Thella та ін., 2008). Гідролізований метал нейтралізує негативно заряджений Cr(VI) і переносить нейтралізований Cr(VI) на аноди з використанням електрофоретичного руху (Thella та ін., 2008). Знешкоджені частинки колоїду зближаються і агломеруються під впливом сили ван дер Вальса (Pargaetal., 2005). Крім того, Cr(VI) відновлюється на катоді і одночасно випадає в осад у вигляді Cr(OH)₃ шляхом реакції з іонами гідроксиду.

Безперервне утворення іонів Fe²⁺ через електрод відновлює Cr(VI) ефективно і з додаванням Al³⁺ через електроди збільшило коагуляційну швидкість (HeidmannandCalmano, 2008). Так як згортання сильно залежно від рН, рівень рН 2,5 є ідеальним для ефективного видалення Cr(VI) (Huang та ін., 2000). У процесі ЕС додавання аніонної поверхнево-активної речовини збільшує відстань між пластівцями та бульбашками газу та покращує ефективність видалення флокул Cr(VI). Однак це також збільшує хімічне споживання кисню в стічних водах (Gaoetal., 2005).

Мембранне розділення.

Мембранні процеси для виділення токсичних металів із промислових стоків або стічні води стають більш важливими, оскільки вони дуже ефективні у видаленні цільових іонів металу (Natarajetal., 2006). Мембрани такі як об'ємні рідкі мембрани, емульсійні рідкі мембрани (ELM) та рідкі

мембрани на підтримці (SLM) корисні для відділення Cr(VI) з водного середовища. Однак і ELM, і SLM мають обмеження, оскільки мембрани у ELM розриваються через набряк емульсії, який остаточно призводить до витоку розчиненої речовини у фазу живлення (Liu et al., 2009). В випадку SLM, органічна мембрана розчиняється у водній фазі. Нова рідина мембранна система, мембрана з полімерним включенням (PIM), дуже ефективна в видаленні Cr(VI) з водного розчину кислого хлориду шляхом його транспортування через PIM, використовуючи три-н-октиламін як носій Cr(VI) в приймаючій фазі (NaOH) (Kozłowski and Walkowiak, 2002).

Висновок з огляду методів очищення ґрунтів від важких металів.

Для очищення хрому в забрудненому ґрунті (ЗГ) використовувалися різні методи, які залежали від обставин і бажаних результатів. Один із широко використовуваних процесів передбачає використання хімічних агентів для зменшення та іммобілізації Cr у ґрунті. Geelhoed та ін. (2003) [7] повідомили, що додавання сульфату заліза (FeSO_4) ефективно перетворює Cr(VI) на Cr(III) і осаджує його у вигляді гідроксиду заліза/хрому. Ху та ін. (2023) [8] продемонстрували здійсненність цього методу шляхом ін'єкційних випробувань розчину FeSO_4 глинистого ґрунту, забрудненого Cr(VI) за різних тисків ін'єкції. Окрім сульфату заліза, інші хімічні речовини, такі як щавлева кислота, лимонна кислота та соляна кислота, використовувалися в експериментах з вилуговування колони для перетворення Cr із забрудненого ґрунту, як описано Sun та ін. (2019) [9]. Крім того, електрокінетична ремедіація стала багатообіцяючою технікою для видалення Cr із забрудненого ґрунту, Ян та ін. (2018) [10] повідомили про успішну рекультивацію забрудненого хромом ґрунту з використанням електричного поля для мобілізації та вилучення забруднюючих речовин із застосуванням наповнених залізом активованих вугільних електродів у тривимірній системі. Підходи до біоремедіації також були досліджені для забрудненого хромом ґрунту, з певними бактеріями, такими як *Бацили цереус*, визначеними за їх

здатністю зменшувати та детоксикувати Cr Li та ін. (2020) [11]. ФітореMediaція, яка передбачає використання рослин для видалення забруднюючих речовин із ґрунту, була вивчена на забруднення Cr(VI). Су та ін. (2005) [12] виявили потенціал папороті китайської (*Pteris vittata*) як гіперакумулятора Cr(VI) у ґрунтах. Було досліджено змішане забруднення ґрунту свинцем і хромом, а Yang et al. запропонували методи обробки ґрунту, забрудненого важкими металами. (2020) [13]. Ці дослідження в сукупності демонструють різноманітність методів, доступних для обробки забрудненого хромом ґрунту, що охоплює хімічні, електрокінетичні, біореMediaційні та фітореMediaційні підходи. Отримані дані підкреслюють важливість врахування факторів, характерних для конкретного місця, і ефективність кожного методу для досягнення бажаних результатів відновлення. Дослідження допомагає в розробці комплексних стратегій вирішення проблеми забруднення ґрунту хромом, що має потенційні наслідки для відновлення навколишнього середовища та сталого землекористування. Метод адсорбції є часто використовуваним методом для іммобілізації хрому (Cr) у забрудненому ґрунті як описано Fu та Wang (2011) [14]. Цей метод спрямований на зв'язування іонів Cr з поверхнею адсорбційного матеріалу, що призводить до їх ефективного видалення з ґрунту. Було проведено все більше досліджень для оцінки ефективності різноманітних адсорбентів у видаленні Cr із забрудненого ґрунту. Багерзаде та ін. (2023) [15] повідомили, що наноккомпозит продемонстрував чудову здатність видаляти Cr(VI) за оптимальних умов, підкреслюючи ефективність адсорбентів на основі активованого вугілля для обробки ґрунту, забрудненого хромом. В окремому дослідженні Лю та ін. (2020) [16] розробили модифіковану біполярну мембранну систему електродіалізу для одночасного вилучення тривалентного хрому (Cr (III)) і шестивалентного хрому (Cr (VI)) із ЗГ. Крім того, Mulyanto (2023) [17] досліджував використання ґрунту Terra Rossa як сорбенту для видалення шестивалентного хрому з води.

У сфері рекультивациі хрому (Cr) у ґрунті інноваційними засобами стали багат шарові подвійні гідроксиди (LDH). LDH продемонстрували багатообіцяючі можливості стабілізації ВМ, включаючи хром, тим самим підвищуючи родючість ґрунту та якість води. Амальгамація LDH з електрокінетичними процесами показали потенціал для відновлення забрудненого ґрунту, представляючи життєздатний підхід для адресації ділянок, забруднених Cr [18]. Використання LDH поєднанні з іншими методами відновлення показало значні перспективи. Наприклад, інтеграція LDH нуль-валентним залізом (nZVI) була досліджена для рекультивациі на місці забрудненого шестивалентним хромом ґрунту [19]. Дослідження показують, що використання LDH-стабілізованого nZVI, змішаного з біовугіллям, значно покращує швидкість рекультивациі забрудненого Cr ґрунту, що призводить до помітного зниження вимивання Cr(VI) і Cr. Це підкреслює потенціал енергії LDH з іншими ремедіаторами для підвищення ефективності ремедіациі хрому в ґрунті. Недавні дослідження підкреслили потенціал LDH у рекультивациі ґрунту Cr. LDH ефективно стабілізували ВМ, включаючи хром, у ґрунті, тим самим підвищуючи родючість ґрунту та якість води [8]. Поєднання LDH з електрокінетичними процесами показало перспективу у відновленні забрудненого ґрунту, що вказує на життєздатний підхід для вирішення питань забруднених хромом місць. Крім того, LDH інтеркальовані з MoSi, продемонстрували цілеспрямоване та ефективне усунення шкідливих оксоаніонів As(III), As(V) і Cr(VI) завдяки до взаємодій між сіркою та хромом, а також перетворення Cr(VI) на Cr(III) [20]. Хоча Mg/Al-LDH-цеоліт (MALZ) широко використовується для очищення води та стічних вод, його застосування для іммобілізації ВМ у ґрунті було відносно обмеженим. У відповідній доповіді Ma et al. (2016) [20] досліджували селективне та ефективне видалення ВМ, включаючи мідь (Cu), свинець (Pb), срібло (Ag⁺) і ртуть (Hg), використовуючи LDH, інтеркальований іоном MoS₂.

Гуая та ін. (2022) [21] досліджували видалення фосфатів зі стічних вод за допомогою наночастинок окси(гідроксиду) Mg-Al-LDH, легованих $Mn^{2+}/Zn^{2+}/Fe^{3+}$. Чжан та ін. (2018) [22] обговорили покращення видалення шестивалентного хрому (Cr(VI)) за допомогою цеолітів ядра-оболонки/LDH, виготовлених із металевих сполук різноманітних різновидів у сконструйованих системах швидкої інфільтрації. Це дослідження зосереджено на застосуванні гідротальциту, типу LDH, для іммобілізації йодату (105) у ґрунті. Крім того, Shi et al. (2009) [23] надають огляд використання природного цеоліту, включаючи його ефективність як заміник забруднених важкими металами ґрунтів. Використання MALZ для іммобілізації хрому (Cr) у забрудненому ґрунті являє собою нещодавнє та варте уваги досягнення, яке привернуло значну увагу спільноти дослідників навколишнього середовища та практиків. Цей інноваційний підхід є перспективним для ефективного секвестрації Cr у забрудненому ґрунті, що свідчить про значний розвиток у дослідженні матеріалів та підвищення ефективності рекультивації ґрунту. Поява MALZ як багатообіцяючого матеріалу для вирішення проблеми забруднення хромом у ґрунті не лише прокладає шлях для подальше дослідження та застосування в цьому конкретному контексті, а також закладає основу для потенційних досліджень і застосувань у зусиллях з відновлення, спрямовані на ґрунт, забруднений іншими ВМ та шкідливими наночастинками. Ці відкриття знаменують суттєвий прогрес у розумінні потенціалу передових матеріалів у вирішенні дедалі складніших екологічних проблем. Основною метою цього дослідження є вивчення використання MALZ як сорбенту для іммобілізації хрому (Cr) у ЗГ. Дослідження буде конкретно оцінювати вплив різних змінних навколишнього середовища на ефективність іммобілізації Cr у забрудненому ґрунті. Ці фактори охоплюють вплив співвідношення MALZ на вагу забрудненого ґрунту, рН ґрунту, час інкубації та вміст вологи в ґрунті (SM).

1.3. Вплив різних факторів на іммобілізацію Cr у забрудненому ґрунті.

У дослідженні Dang et al. (2021) [24] використано незабруднений ґрунт із природно-заповідної зони. Аналіз виявив дефіцитні концентрації окремих елементів, зокрема Fe, Cd, Pb, Ca, Mn та Cr у 4,35 мг/кг, 0,50 мг/кг, 1,92 мг/кг, 2,72 мг/кг, 1,26 мг/кг і 0,42 мг/кг відповідно. У той час як вміст органічного вуглецю (OC) було визначено як 2,03%, значення рН ґрунту та електропровідність (ЕП) були підтверджені як 27,2 мкСм/см та 4,71 відповідно. Ці висновки підтверджують, що зразок ґрунту, використаний у цьому дослідженні, був незабрудненим із невеликою кислотністю. Цеоліт демонструє специфічні фізико-хімічні характеристики, показуючи рівень рН 8,2 0,3, електропровідність (ЕП) вимірювання $180 \pm 0,05$ мкСм/см, а кількість Cd і Pb 0,052 мг/кг і 0,42 мг/кг відповідно. Крім того, фізико-хімічні характеристики MALZ продемонстрували подібні закономірності до незайманого аналога цеоліту. Значення рН 8,13 дуже нагадувало значення цеоліту, демонструючи м'яку лужну природу. Подібним чином, вимірювання ЕП, яке становило 172 мкСм/см, близько наближалось до значень, зареєстрованих для цеоліту, вказуючи на подібність концентрації розчиненої речовини. Що стосується вмісту ВМ, спостерігалось незначне збільшення Cd (0,056 мг/кг), тоді як рівні Pb залишалися стабільними на рівні 0,44 мг/кг порівняно з цеолітом. Це спостереження свідчить про порівнянну здатність двох матеріалів до адсорбції металів. Варто зазначити, що ні цеоліт, ні MALZ не показали виявлених рівнів Cr.

Елементний склад цеоліту та MALZ було проаналізовано, виявивши помітні відмінності між цеолітом і готовим MALZ. Основні компоненти цеолітів включають C, O, Na, Al, Si, K, Ca та Fe. Ці елементи присутні в цеолітах в різних пропорціях, при цьому вуглець становить 18,18%, кисень - 56,85%, натрій - 1,25%, алюміній - 3,91%, кремній 17,51 %, калій 0,62 %,

кальцій 0,86 %, залізо 0,83 % від загального складу MALZ виразно характеризується даними спектрів EDS (рис. 1) порівняно з цеолітом (рис. 1). У MALZ зростає Al (6,26%), а нові елементи, як Mg (10,09 %) збільшується , а C, Na, Si, Ca, Fe зменшується. Цю зміну елементного складу відносять до ефективних встановлень композитного матеріалу, що вказує на чіткі характеристики MALZ порівняно з цеолітом.

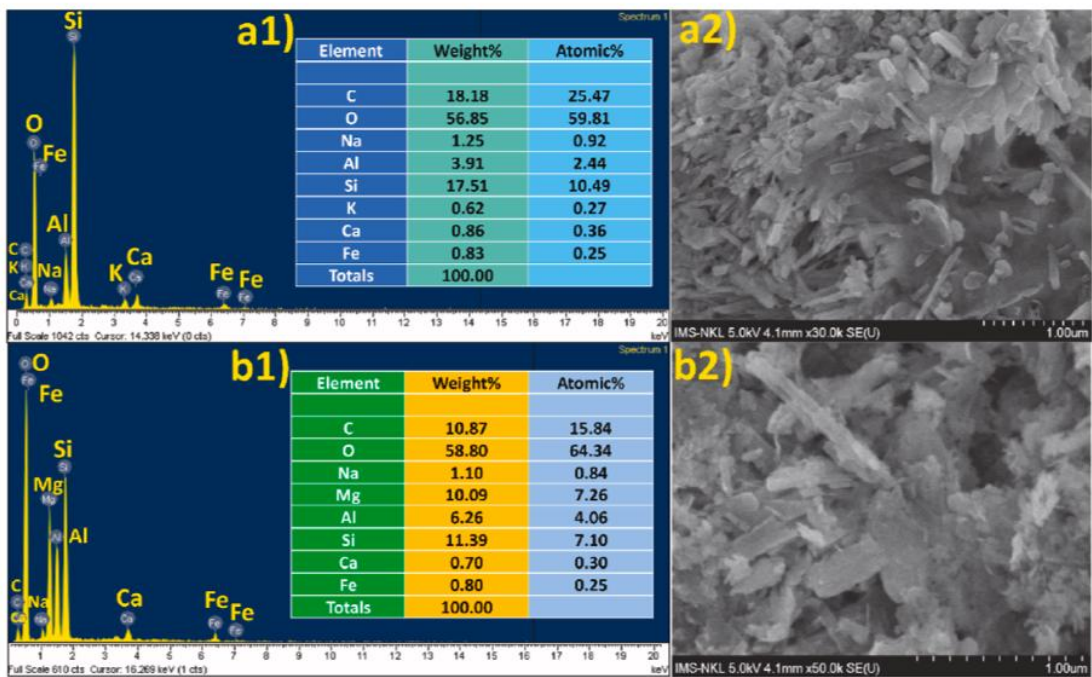


Fig. 1. EDS and SEM of zeolite (a1, and a2) and MALZ (b1 and b2).

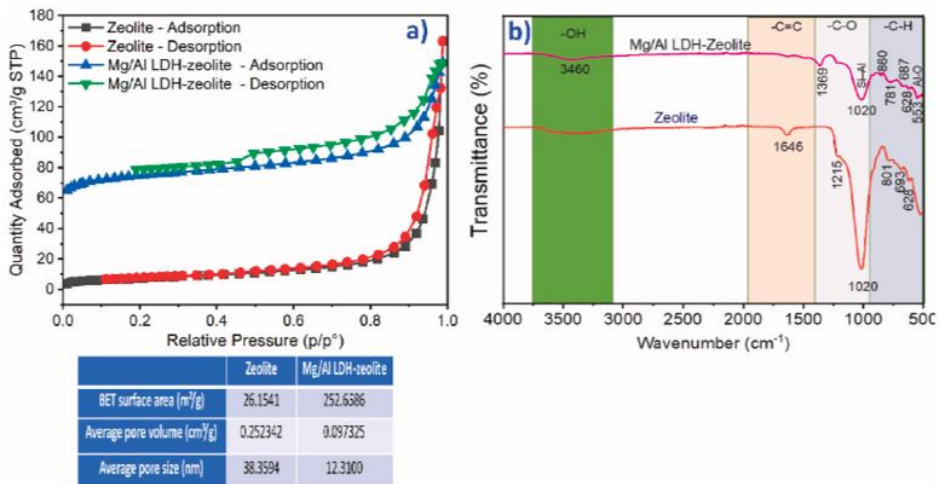
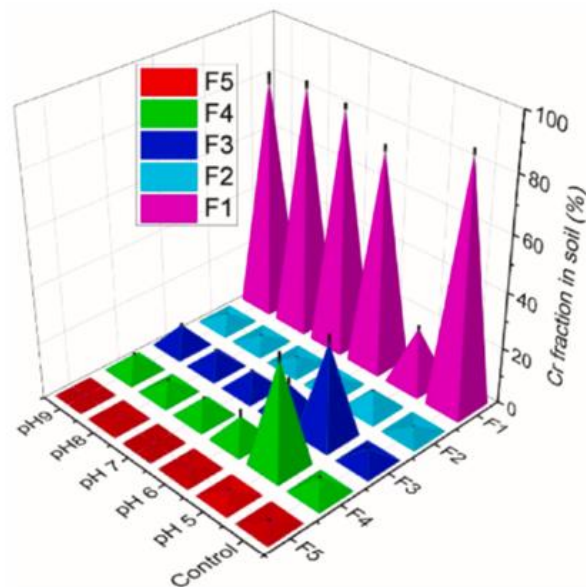


Рис. 1. Ізотерма адсорбції-десорбції для BET-аналізу (а) та профілі FTIR (б) цеоліту та MALZ.

Далі на Рис. 1 показано SEM-зображення цеоліту та MALZ. Хоча цеоліт демонструє стрижнеподібну структуру (рис. 1), MALZ проявляє гетерогенну структуру, пов'язана з включенням Mg і Al протягом усієї процедури синтезу (рис. 1). Ця неоднорідність підтвердила, що



композиційний матеріал був успішно сформований. Крім того, площа поверхні цеоліту за BET була виміряна як 26,15 м²/г, який потім був суттєво збільшений до 252,66 м²/г для MALZ, що вказує на збільшення площі поверхні через утворення композиту (рис. 2). Навпаки, об'єм пор MALZ (0,10 см³/г) був меншим, ніж цеоліт (0,25 см³/г). Крім того, розміри пор MALZ і цеоліту становлять 12,31 нм і 38,36 нм відповідно.

Рис. 2. Вплив значень рН ґрунту на трансформацію форм хрому в КС: 30-денна адсорбція, SM 70% і початковий загальний вміст хрому 50 мг/кг. 3% MALZ.

Проаналізовано поверхневі функціональні групи цеоліту та MALZ (рис. 2). Примітно, що обидва матеріали демонструють присутність груп -CH в діапазоні 600-900 см. У випадку MALZ з'явився новий пік на 553 см, 1, що приписується режиму розтягування Al-O. Функціональні групи C-O, розташовані на 1020 і 1215 см, можна помітити в обох матеріалах. Крім того, в той час як помітний пік на 1369 см в MALZ можна було б віднести до міжшарової карбонатної групи, інший пік, виявлений на 1020 см, міг відповідати модам вигину каркасу Si-Al. І цеоліт, і MALZ показують групу C-S на 1640 см. Спектр MALZ також вказує на існування гідроксильних груп на піку 3460 см². Ці висновки дають повне уявлення про структурні та хімічні відмінності між цеолітом і MALZ, підкреслюючи вплив формування композиту на їхні властивості.

7.2. Вплив pH ґрунту на іммобілізацію Cr

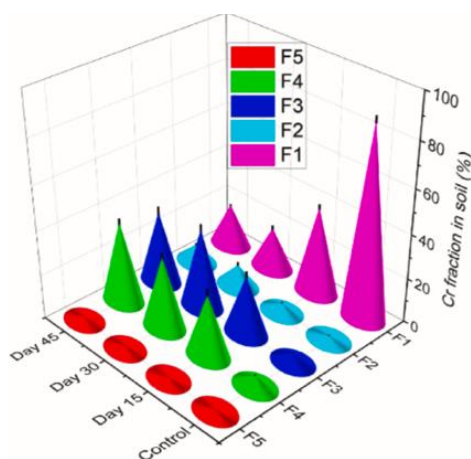
pH ґрунту є критичним фактором, що впливає на хімічні види ВМ та біодоступність у ЗГ [26]. Рис. 2 ілюструє вплив pH ґрунту на іммобілізацію Cr у ЗГ після 30-денного періоду адсорбції, використовуючи 3% масове співвідношення MALZ. Виходячи з даних дослідження, спостережуване значне зниження вмісту e-Cr після 30-денної інкубації з MALZ у ваговому співвідношенні 3% у всьому спектрі pH від 5 до 9 підкреслює ефективність MALZ у зменшенні біодоступності Cr у забрудненому ґрунті. Це зменшення вмісту e-Cr узгоджується з використанням MALZ як рекультиватора для забрудненого Cr ґрунту. Здатність MALZ ефективно знижувати вміст e-Cr, особливо при рівнях pH ґрунту 5,0, свідчить про його потенціал для іммобілізації Cr і зниження його доступності для поглинання рослинами або вимивання в ґрунтові води. Однак дані також показали, що при підвищенні рівня pH з 6,0 до 9,0 адсорбційна здатність MALZ знизилася. Це зниження адсорбційної здатності при підвищених рівнях pH може мати наслідки для загальної ефективності MALZ в іммобілізації Cr у ґрунті з лужним pH.

Зокрема, найнижча частка залишкового e-Cr була відзначена на рівні 19,96% (10,08 мг/кг) при рН ґрунту 5,0, потім 76,34% (30,81 мг/кг) і 84,33% (42,04 мг/кг) ($p < 0,05$) при рівнях рН ґрунту 6,0 і 7,0 відповідно. Зменшення залишкового e-Cr проявляється подібним чином у ґрунтових середовищах з рівнями рН 8 і 9. Спостережуване зниження вмісту e-Cr і одночасне підвищення у формах, пов'язаних з оклюзією оксиду Fe-Mn (F2), зв'язуванням карбонату (F3) і утворення органічних комплексів (F4) після 30-денної інкубації з MALZ узгоджується з результатами попередніх досліджень. Перетворення майже всього вмісту Cr в органічно утворену форму (F4) протягом інкубаційного періоду узгоджується з роллю органічних компонентів у вивільненні металів у розчин, що робить їх легкодоступними для рослин [27]. Дослідження підтверджує розуміння того, що рН ґрунту відіграє вирішальну роль у видоутворенні та стабільності ВМ, пов'язаних із карбонатом, впливаючи на їх біодоступність [28]. Отримані результати також перегукуються з дослідженнями іммобілізації рухомого кадмію та свинцю в ЗГ із використанням MALZ як ефективного сорбенту, що вказує на потенціал цієї поправки для зниження доступності ВМ [24]. Дослідження узгоджується з висновками про те, що швидкість реакції з нанорозмірним нуль-валентним залізом (nZVI) є значно швидшою, що вказує на ефективну іммобілізацію Cr(VI) [29]. Було показано, що розподіл видів і факторів, що впливають на ВМ у ризосферному ґрунті, впливає на іммобілізацію e-Cr, при цьому знижуються концентрації зв'язаного з карбонатом і оксиду марганцю заліза

[30]. Результати цього дослідження узгоджуються з попередніми дослідженнями впливу цеоліту на іммобілізацію ВМ у ґрунті, забрудненому компостом із твердих побутових відходів, підкреслюючи ефективність цеоліту як життєздатного варіанту для пом'якшення біодоступності ВМ у ґрунті [31].

Рис. 3. Вплив співвідношення адсорбенту (MALZ) (w/w) на перетворення форм хрому в ЗГ: час інкубації 30 днів, pH ґрунту 5,0, SM 70% і початковий загальний вміст хрому 50 мг/кг.

Трансформація форм важких металів у ґрунті, зокрема збільшення форм, пов'язаних із оклюзією оксиду Fe-Mn та органічним комплексоутворенням, була предметом інтересу в дослідженнях забруднення ґрунту через екологічну мобільність біодоступної фракції важких металів [32]. Крім того, роль природного цеоліту в іммобілізації ВМ у ґрунті була



широко вивчена, підкреслюючи його потенціал для зниження біодоступності ВМ [33].

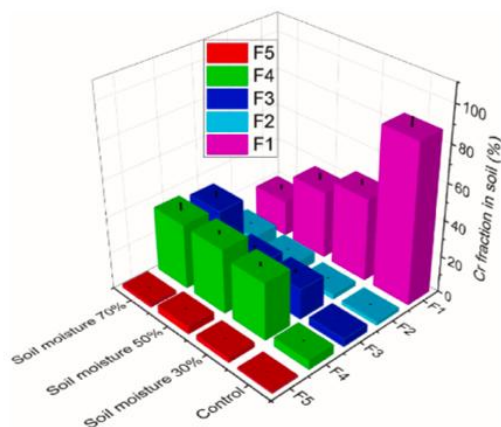
Обґрунтування цих спостережень можна пояснити змінами в структурі та властивостях MALZ зі збільшенням pH, що призводить до зниження його адсорбційної здатності для Cr(VI). MALZ, лужний адсорбуючий матеріал, змінює свою поверхневу хімію та властивості зі збільшенням pH середовища.

Це призводить до дисоціації лужних груп на поверхні матеріалу, тим самим впливаючи на його здатність адсорбувати іони Cr(VI) . Зокрема, зі збільшенням рН гідроксидні (OH) групи на MALZ дисоціюють на іони води (H_2O) і гідроксид (OH^-), внаслідок чого зменшується їхня здатність зв'язуватися з іонами Cr(VI) . Крім того, коливання рН також впливають на поверхневий заряд адсорбуючого матеріалу, причому підвищення рН призводить до зменшення поверхневого заряду матеріалу та, як наслідок, до зменшення його адсорбційної здатності. Це явище було підтверджено висновками дослідницької групи Заніна [34]. Іншим важливим аспектом, виділеним у дослідженні, є перетворення Cr в інші форми. Після інкубації з MALZ відбувся помітний зсув у бік форм Cr , які є менш обмінними та більш стабільними, наприклад ті, що пов'язані з оклюзією оксиду Fe-Mn , зв'язуванням карбонату та утворенням органічних комплексів. Цей процес перетворення більш ефективний при нейтральному рН, ніж у кислих умовах, що сприяє більш значному зниженню $e\text{-Cr}$. Результати доводять, що іони майже $e\text{-Cr}$ були іммобілізовані в карбонатно-зв'язаних формах і органічно утворені комплексом, коли MALZ було введено в ЗГ. Це підкреслює ефективність MALZ в іммобілізації іонів $e\text{-Cr}$ у ЗГ, що, можливо, пояснюється посиленням електростатичним тяжінням, яке демонструє MALZ після його модифікації з цеоліту. Висновки дослідження збігаються з попередніми дослідженнями, вказуючи на складність і заплутаність хімічного складу ґрунту та його вплив на формування та рухливість важких металів. Цей результат корелює з тим фактом, що зменшення Cr(VI) слідувало кінетиці першого порядку на значному рівні для досліджуваних ґрунтів, і ефективність зменшення, безумовно, залежить від зовнішніх факторів, включаючи вміст органічної речовини, початковий доданий хром концентрація та рН стан ґрунту [35]. Збільшення форми $e\text{-Cr}$ при низькому рН кислого середовища можна пояснити існуванням іона тривалентного

заліза, який підвищує швидкість відновлення Cr(VI) , навіть при незначній кількості доданого Fe(III) в системі [36].].

7.3. Вплив співвідношення адсорбенту на іммобілізацію Cr

У дослідженні було ретельно вивчено вплив варіювання вагових співвідношень суміші MALZ на іммобілізацію Cr у ЗГ. Дослідження



проводилися в діапазоні співвідношень суміші, зокрема ваги 1%, 3% і 5%, за контрольованих умов 70% SM, нейтрального рН ґрунту 5,0 протягом 30 днів адсорбції із загальним Cr вміст 50 мг/кг. Результати цих експериментів детально описано на рис. 4. Вивчення даних, зображених на рис. 4, свідчить про значне зниження вмісту е-Cr (F1) після 30-денної інкубації в діапазоні вагових співвідношень MALZ, від 1% до 5%, порівняно з СТ. Слід зазначити, що найбільш виражене зниження вмісту е-Cr спостерігалось при співвідношенні 3%. Крім цього співвідношення, збільшення співвідношення до 5% призвело лише до незначного зниження вмісту е-Cr. Це спостереження узгоджується з принципами адсорбції та іонного обміну, які є критично важливими механізмами, залученими до іммобілізації забруднювачів, таких як хром, у ґрунтовому середовищі. Значне зниження вмісту е-Cr можна пояснити адсорбційною здатністю MALZ, який, як відомо, ефективно зв'язує та знерухомлює іони Cr через поверхневе комплексоутворення та іонний обмін процеси. Результати показали значне зниження вмісту та відсотка е-Cr у міру збільшення вагового співвідношення MALZ. Зокрема, вміст е-Cr зменшився з 41,53 мг/кг у КТ до 7,87 мг/кг, 4,33 мг/кг і 3,83 мг/кг для коефіцієнтів MALZ 1%, 3% і 5%,

Рис. 4. Вплив часу інкубації на перетворення форм хрому в ЗГ: рН ґрунту 5,0, SM 70% і початковий загальний вміст хрому 50 мг/кг. Коефіцієнт MALZ 3% відповідно.

Відповідно, відсоток е-Cr зменшився з 80,36% у СТ до 14,92%, 8,27% та 7,48% для вищевказаних вагових коефіцієнтів. Важливо, що ці зміни були статистично значущими ($p \leq 0,05$), що вказує на явний вплив вагового співвідношення MALZ на іммобілізацію Cr. Результати дослідження підкреслюють значну ефективність іммобілізації Cr у ґрунті, особливо при використанні іммобілізуючого агента у ваговому співвідношенні 3% та 5%. Інтригуючим спостереженням у дослідженні була незначна різниця в ефективності іммобілізації Cr між цими двома співвідношеннями. Це означає, що вагові співвідношення 3% і 5% ефективно зменшили кількість і частку е-Cr у ґрунті. Це вказує на те, що збільшення відношення від 3% до 5% суттєво не підвищує здатність до іммобілізації Cr. Цей висновок важливий, оскільки він свідчить про те, що співвідношення 3% було достатньо ефективним, потенційно пропонуючи більш рентабельний і ресурсоефективний підхід до зниження біодоступності ЗГ. Явище, яке спостерігається в дослідженні, можна пояснити, розуміючи, що адсорбенти досягають точки насичення, за якою їхня здатність зв'язувати або знерухомлювати додаткові забруднення, такі як хром (Cr), не збільшується. Ця точка насичення є порогом, за якого досягається максимальна ємність адсорбенту. Результати показують, що цей поріг може бути досягнутий або майже досягнутий, якщо використовується співвідношення адсорбенту 3%. Це означає, що подальше збільшення співвідношення до 5% не пропорційно посилює іммобілізацію Cr. У контексті динаміки адсорбції існує точка, де встановлюється баланс між адсорбатом (Cr) і адсорбентом. Після додавання певної кількості адсорбенту система може досягти стану динамічної рівноваги. У цей момент швидкість, з якою Cr адсорбується на адсорбенті,

дорівнює швидкості, з якою він десорбується назад у навколишнє середовище, що не призводить до значного загального підвищення ефективності іммобілізації. Крім того, при більш високих вагових співвідношеннях може виникнути явище, відоме як агрегація частинок, коли частинки адсорбенту злипаються разом. Ця агрегація зменшує ефективну площу поверхні частинок адсорбенту, доступну для взаємодії з іонами Cr, і обмежує їх доступність. Таким чином, така агрегація обмежує ефективність процесу адсорбції, вказуючи на те, що додавання більшої кількості адсорбенту може не дати додаткових переваг в іммобілізації Cr після певної точки. Це підкреслює потенціал MALZ як ефективного засобу для іммобілізації Cr у КТ. Послідовні висновки спостерігалися в попередніх дослідженнях. У дослідженні, яке порівнювало спостережувані тенденції зменшення обмінних форм ґрунту, Zuo et al. (2016) [37] повідомили про подібне знахідки з використанням природних полімерів. Їхні дослідження продемонстрували зменшення обмінних форм свинцю та кадмію, що корелює зі збільшенням масового співвідношення адсорбентів. Поточні результати дослідження узгоджуються з попередніми дослідженнями, проведеними Igalavithana et al. (2019) [38]. У цьому попередньому дослідженні використовувалися соснові шишки та рослинні відходи для приготування біовугілля з концентрацією 2,5% та 5,0% для іммобілізації Pb, що ефективно обмінюється, у СТ. Ці висновки в сукупності підтверджують ефективність використання різних адсорбентів, включаючи природні полімери та біовугілля, для зменшення рухливості ВМ у КТ.

Дослідження спостерігало значну трансформацію e-Cr у більш стабільні форми після інкубації, причому переважаючими формами були карбонатно-зв'язані (F3) та органічно утворені комплекси (F4). Крім того, решта фракцій були переважно пов'язані з оклюзією оксидів Fe та Mn (F2) і залишковою формою (F5). Ці висновки підкреслюють потенціал MALZ у зміні виду Cr, тим самим зменшуючи його біодоступність і вплив на

навколишнє середовище. Перетворення $e\text{-Cr}$ у більш стабільні форми є вирішальним кроком у зменшенні ризиків, пов'язаних із забрудненням Cr у ґрунті. Крім того, ідентифікація конкретних стабільних форм, таких як карбонатно-зв'язані та органічно утворені фракції, дає цінну інформацію про тривалу стабільність та ефективність іммобілізації Cr за допомогою композитів MALZ.

7.4. Вплив часу адсорбції на іммобілізацію Cr

Проведено вплив часу адсорбції на іммобілізацію іонів $e\text{-Cr}$ у ЗГ за допомогою MALZ. Експеримент включав інкубаційні періоди 15-45 днів та КТ (рис. 5). Експерименти використовували штучно забруднені хромом ґрунти з 3% (мас./мас.) ваговим співвідношенням суміші MALZ до ЗГ. Результати показали постійне зниження вмісту $e\text{-Cr}$ в оброблених ґрунтах порівняно з КТ. Зокрема, відсоток форм $e\text{-Cr}$ у ґрунті знизився з 87,49% (45,64 мг/кг) у КТ до 40,10% (20,57 мг/кг) за 15 днів, 19,12% (11,27 мг/кг) за 30 днів, та 19,49 % (10,07 мг/кг) через 45 діб у ґрунтах, оброблених МАЛЦ. Крім того, більшість форми $e\text{-Cr}$ (F1) в оброблених ґрунтах була трансформована в більш стабільні форми, насамперед карбонатно-зв'язані (F3) та органічно з'єднані (F4), результат обробки MALZ. Відбулося вторинне перетворення, коли $e\text{-Cr}$ (F1) було перетворено в оклюдовані форми оксиду Fe та Mn (F2), а залишок був присутній у залишковій формі (F5). Результати також показали, що не було помітної різниці у вмісті $e\text{-Cr}$ між 30-денним та 45-денним періодами інкубації, що вказує на плато в ефективності іммобілізації. Це свідчить про те, що подовження часу інкубації понад 30 днів не призвело до значного зниження вмісту $e\text{-Cr}$. Перехід від обмінних до більш іммобілізованих форм, таких як зв'язані з карбонатом і органічні комплекси, був найбільш вираженим протягом перших 30 днів інкубації. Цю підвищену ефективність на ранніх стадіях інкубації можна пояснити великою кількістю активних центрів на поверхні MALZ протягом 15- та 30-денного

періоду лікування. Згодом ці активні центри, ймовірно, досягли насичення через адсорбцію $e\text{-Cr}$, що призвело до плато ефективності іммобілізації. Це дослідження пропонує важливі перспективи щодо кінетики іммобілізації хрому та залежної від часу ефективності MALZ, підкреслюючи його потенціал для екологічної рекультивації ґрунтів, забруднених хромом. Дослідження узгоджується з попередніми дослідженнями іммобілізації ВМ у ЗГ. Дослідження Ікбала та ін. (2016) [39] виявили зниження обмінного Pb за допомогою сільськогосподарського гною протягом 28-денного інкубаційного періоду. Цей висновок узгоджується з потенціалом органічних поправок, таких як сільськогосподарський гній, для іммобілізації ТМ у ґрунті з часом [40]. Крім того, 30-денний інкубаційний період використовувався для зменшення вмісту обмінного кадмію в ЗГ шляхом використання біовугілля, модифікованого тіосечовиною [41]. Traina & Laperche (1999) [42] повідомили, що вміст ВМ, таких як Fe, Mn, Zn, Cd, Cu та Pb, залишався майже незмінним при використанні різних концентрацій біовугілля 1,0, 3,0 та 5,0% протягом 30-денного часу інкубації. , що вказує на необхідність подальшого дослідження ефективності різних доз внесення біовугілля для іммобілізації ВМ у ґрунті.

7.5. Вплив вологи в ґрунті на іммобілізацію Cr

Було досліджено вплив різних рівнів ВГ на іммобілізацію хрому в ЗГ. Експеримент включав рівні 30-70% протягом 30-денного часу адсорбції з використанням MALZ, з постійним рН ґрунту 5,0 (рис. 6). ЗГ також було реалізовано окремо для порівняння ефективності іммобілізації Cr за цих умов. Експериментальні результати виявили чітку тенденцію: у міру збільшення ВГ з 30% до 70% відбулося відповідне зниження частки $e\text{-Cr}$ у ґрунтах, оброблених MALZ. Зокрема, відсоток $e\text{-Cr}$ зменшився до 45,81% (23,07 мг/кг), 37,24% (19,24 мг/кг) і 19,82% (10,08 мг/кг) для вмісту ВГ в діапазоні від 30% до 50% і 70%, відповідно, після 30-денної інкубації. Крім

того, дослідження показало, що частка Cr у різних формах, а саме: окклюдований оксид Fe-Mn (F2), зв'язаний карбонат (F3), органічно утворений комплекс (F4) і залишковий (F5) – підвищується через підвищення рівня ВГ після 30-денна інкубація. Ці трансформовані пропорції були більш вираженими в ґрунтах, оброблених MALZ, ніж у СТ. Серед цих форм більшість е-Cr була перетворена в форму органічного комплексу (F4), а потім у карбонатно-зв'язану форму (F3) у всіх експериментальних умовах ВГ (30%-70%). Найбільш суттєве зниження вмісту е-Cr було помічено на рівні ВГ 70%, який знизився до 19,82% після обробки MALZ. Цей висновок підкреслює впливову роль ВГ у полегшенні іммобілізації ВМ. Це підкреслює ефективність MALZ як адсорбенту при зміні умови вологості.

Значне зниження вмісту е-Cr на рівні SM на 70% підкреслює впливову роль ВГ у полегшенні іммобілізації Cr. Це підкреслює ефективність MALZ як адсорбенту за різних умов вологості. Це спостереження збігається з попередніми дослідженнями, які підкреслили важливість ВГ у впливі на ефективність стратегій відновлення забруднених ґрунтів з ВМ [43].

Ці спостереження також узгоджуються з попередніми дослідженнями, які показали вплив ВГ на видоутворення та трансформацію ВМ у ґрунті, зокрема вплив ВГ на утворення різних форм і комплексів металів ([44].

Table 1
The content of Cr(VI) and Cr(III) forms before and in the soil before and after immobilization.

	Total e-Cr (mg/kg)	Cr(VI) (mg/Kg)	Cr(III) (mg/Kg)
Soil before	45.64 ± 2.13	45.24 ± 2.87	0.40 ± 0.03
Soil after incubation at 30 % moisture	32.82 ± 1.82	4.51 ± 0.38	28.31 ± 1.48
Soil after incubation at 50 % moisture	24.60 ± 2.06	3.15 ± 0.25	21.45 ± 1.83
Soil after incubation at 70 % moisture	15.74 ± 0.99	1.63 ± 0.82	14.11 ± 1.06

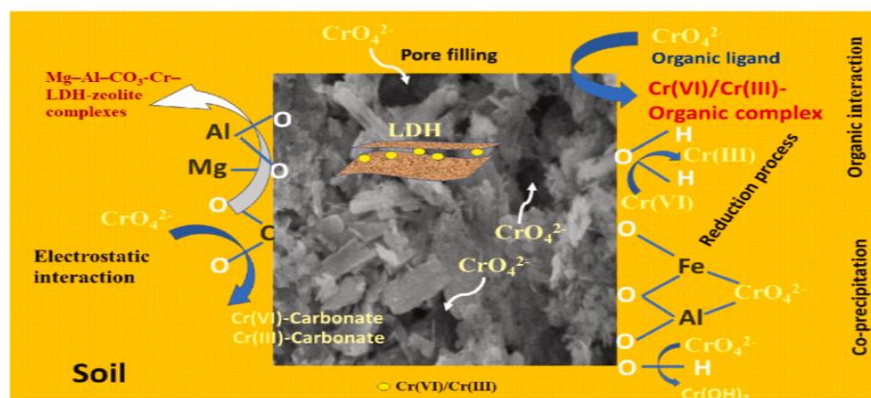


Рис. 5. Схема можливого механізму зниження $e\text{-Cr}$ за допомогою MALZ.

Спостережуване збільшення в Імобілізації $e\text{-Cr}$ зі зростанням ВГ може бути науково обґрунтована на основі кількох факторів, що впливають на рухливість і кристалізацію іонів $e\text{-Cr}$ служить сприятливим середовищем, сприяючи вільному переміщенню іонів $e\text{-Cr}$ і уможливаючи більш ефективний контакт з іонами $e\text{-Cr}$ і адсорбентом, що призводить до покращеної адсорбції та подальшої імобілізації Cr показали вплив ВМ на рухливість і видоутворення ТМ у ґрунті, наприклад, звіти Zhang et al. (2018) і Jiang et al адсорбція та імобілізація ВМ у ЗГ.

Іншим значним ефектом збільшення вологи є покращення дифузії іонів Cr через ґрунтову матрицю. Ця покращена дифузія сприяє більш рівномірному та ефективному розподілу іонів Cr навколо частинок адсорбенту, оптимізуючи адсорбцію. Отже, спостерігається підвищення ефективності імобілізації Cr , коли ВГ збільшується від 30% до 70%. Це збільшення негативного заряду може зменшити обмінні ВМ через посилене притягання та зв'язування позитивно заряджених іонів металу. В умовах високого ВМ також спостерігається тенденція до утворення органічних комплексів і карбонатно-зв'язаних форм Cr , які надалі переходять у кристалічні структури. Це перетворення вказує на ефективну імобілізацію та стабілізацію Cr у ґрунті, зниження його біодоступності та впливу на навколишнє середовище. Підсумовуючи, результати дослідження підкреслюють значну роль ВМ у впливі на динаміку взаємодії між іонами Cr та адсорбентами та подальшу імобілізацію та трансформацію форм Cr у ґрунті.

Дослідження включало кількісне визначення концентрацій Cr(III) і Cr(VI) у зразках ґрунту, витягнутих із обмінного розчину (F1) як до, так і

після визначеного періоду інкубації в експерименті 3, проведеному в умовах 70% SM. Дослідження було зосереджено на застосуванні матеріалів MALZ для іммобілізації хрому в ґрунті, що призвело до помітних спостережень щодо перетворення Cr(VI) у Cr(III) на різних рівнях SM. Спочатку вміст Cr(VI) у ґрунті становив 45,61 мг/кг, що становить 99,12% від загальний вміст хрому в ґрунтовій матриці. Після 30-денного інкубаційного періоду з MALZ спостерігалось значне перетворення Cr(VI) на Cr(III).

7.6. Запропонований механізм адсорбції хрому

Встановлено, що введення MALZ суттєво змінює специфікацію хрому в ЗГ, що призводить до перетворення обмінних форм Cr в категорії Fe-Mn оксиду (F2), карбонату (F3) і органічно утвореного комплексу (F4). Ця зміна підкреслює роль MALZ у модифікації видоутворення Cr протягом певного періоду часу. Це підтверджено дослідженнями, які показують, що цеоліт NaY може ефективно витягувати хром із розбавлених розчинів, при цьому структурна цілісність каркаса цеоліту залишається незмінною після біосорбції хрому [46]. Крім того, біогенні оксиди марганцю (IV) служать основними окислювачами в цих середовищах, і оборотний характер відновлення хромату в ґрунтах може залежати від рівня марганцю, окисно-відновного стану ґрунтів і розчинності хрому (III) -вмісну фазу [47]. Іммобілізація ВМ у ґрунті також включає кілька фундаментальних процесів, включаючи спільне осадження хрому (Cr) іонів, що сприяє появі в адсорбційних матеріалах оксигідроксидів заліза та алюмінію (рис. 7). Цей механізм був підтверджений доказами аналізу EDS (рис. 1b1). Спостереження узгоджується з попередніми дослідженнями, які встановили одночасне випадіння металів разом із оксидами заліза та марганцю в кислих ґрунтах. Цей процес пов'язаний з рухомістю цих елементів. Протягом усієї фази адсорбції частина Cr(VI) зазнала відновлення до Cr(III) і згодом

адсорбована на MALZ. Це явище підкреслює спільний внесок відновлення, іонного обміну та адсорбції у видалення Cr(VI).

На фіксацію e-Cr на MALZ значно впливає випадання карбонатів у міжшарових областях LDH. Це процес підтверджується роботою [48], яка продемонструвала вимивання Mg_2 з гідротальциту та готовий обмін міжшаровим карбонатом із сусіднім розчином, що призводить до утворення уранілкарбонатних комплексів. Крім того, Misol et al. (2022) [49] підкреслив складність запобігання інтеграції карбонат-аніонів у міжшаровий простір при використанні методу співосадження, підкреслюючи сильну тенденцію карбонату асоціюватися з шарами LDH. Крім того, значна площа поверхні MALZ за BET (252,66 m^2/g) збільшує його здатність до іммобілізації через механізм заповнення пор. Alotaibi та Ismail (2022) [50] підкреслили важливість конкретної площі поверхні природного цеоліту в ефективній адсорбції торію (IV), підсилюючи значення площі поверхні в процесах адсорбції. Міжшаровий іонний обмін є фундаментальним хімічним процесом, який передбачає заміщення міжшарових аніонів, таких як карбонат іони з альтернативними аніонами, як-от іони хромату, отримані із забрудненої хромом води або ґрунту, в рамках LDH. Цей процес обміну в основному контролюється електростатичною взаємодією між позитивно зарядженими шарами LDH і негативно зарядженими іонами хромату. При рекультивації ґрунту введення Mg/Al LDH у забруднений хромом ґрунт сприяє витісненню іонів хромату вихідними карбонатними іонами, що призводить до їх присутності в міжшарових просторах LDH. Отже, цей міжшаровий іонообмінний процес ефективно знерухоплює хром, обмежуючи його структурою LDH. Процес міжшарового іонного обміну визнано важливим шляхом для іммобілізації Cr(VI). У структурі LDH проміжний шар ефективна іммобілізація хрому в міжшарових просторах LDH. Це спостереження збігається з висновками Li et al. (2023) [51], який також підкреслив, що цей механізм служить ключовим шляхом для іммобілізації

Cr(VI), зокрема в структурі LDH. Обмін міжшарових аніонів на оксианіони Cr(VI) відіграє вирішальну роль у секвеструванні хрому та запобіганні його рухливості в навколишньому середовищі. Крім того, взаємодія органічних сполук з функціональними групами, такими як -CO на поверхні аніони (наприклад, NOs) піддаються обміну з оксианіонами Cr(VI) (такими як CrO₂), які переважають у ґрунті, що призводить до MALZ. (як показано на рис. 2b) сприяє утворенню карбонатно-зв'язаного хрому (Cr), підвищуючи здатність до іммобілізації через електростатичну взаємодію між карбоксилатними групами (CO) та e-Cr. Ця взаємодія призводить до утворення комплексів Mg-Al-CO₃-Cr-LDH-цеоліт, значно збільшуючи іммобілізацію Cr і переважання в ґрунті форм, пов'язаних з оксидом Fe-Mn. Цей висновок збігається з попередніми дослідженнями, проведеними Li et al. (2023) [52], який продемонстрував, що основними механізмами іммобілізації ґрунту Cr(VI) за допомогою LDHS-M є міжшаровий аніонний обмін та електростатична адсорбція. Дослідження Zou et al. (2016) [53] продемонстрували покращену коагуляцію оксиду графену в розчині за рахунок поверхневих кисневмісних груп LDH-Cl і LDH-CO₃, які займають точки приєднання оксиду графену, що вказує на значну роль функціональних груп у взаємодії із забрудненнями. . Робота Jaloud та ін. (2013) [54] виділив органічні зв'язані фракції мікроелементів, де Fe є домінуюча фракція, що підтверджує актуальність органічних взаємодій в іммобілізації мікроелементів. Крім того, дослідження Liu et al. (2021) [55] виявили трансформацію легкодоступних форм Cr(VI) і загального Cr у менш доступні форми Cr(III) і загального Cr, такі як види, пов'язані з оксидами Fe-Mn і органічними речовинами, внаслідок утворення гідроксидів і оксидів Cr-Fe на поверхні FeO, підкреслюючи роль органічних взаємодій у видоутворенні та іммобілізації хрому. Іншим важливим механізмом є реакція між іонами металів і компонентом SiO₂ адсорбентів, що призводить до утворення силіцидів і оксидів металів. Дослідження Ding та ін. (2013) [56] показали, що екзогенний кремній спонукав підключення в

ризосфері, сприяючи утворенню хрому, пов'язаного з опадами та органічними речовинами, у забрудненому хромом ґрунті, внаслідок чого зменшуючи поглинання хрому. Крім того, реакційна здатність MgO , зокрема його властивості швидкого розчинення та гідратації, є перевагою для короткочасна іммобілізація хромом (Cr). Поява елементів магнію та кисню в MALZ, як зображено на рис. 1b1, також має ключове значення для іммобілізації Cr у забрудненому ґрунті.

Підсумовуючи, цей комплексний аналіз підтверджує існуючу літературу та поглиблює наше розуміння складних механізмів відновлення ґрунту за допомогою MALZ. Ці знання є життєво важливими для розробки ефективних стратегій боротьби із забрудненням ґрунтів важкими металами, зокрема для вирішення проблеми забруднення Cr .

У цьому дослідженні MALZ використовувався для іммобілізації Cr(VI) у ґрунті, досягнувши ефективності іммобілізації 77,35%. Ця ефективність була досягнута за певних умов, включаючи співвідношення абсорбент-ґрунт 3% (маса/маса), концентрація Cr 50 мг/кг, MS 70%, а час інкубації 30 днів (табл. 2). Результати цього дослідження пропонують новий погляд на можливе використання MALZ для іммобілізації Cr(VI) у ґрунтових середовищах. Порівняльний аналіз із попередніми дослідженнями показує, що MALZ демонструє кращу ефективність іммобілізації порівняно з нанорозмірними Fe/Al-LDH та Fe/Al-LDH (табл. 2), які повідомили про ефективність 70% та 72,45% відповідно, хоча в інших експериментальних умовах [57,58]. Примітно, що ефективність MALZ є особливо чудовою, враховуючи відносно низьку концентрацію Cr і коротший час реакції в деяких випадках, порівняно з цими попередніми дослідженнями. Наприклад, нанорозмірний Fe/Al-LDH був протестований за конкретних молярних співвідношень із вмістом e-Cr 38,61 мг/кг. Для порівняння, Fe/Al-LDHs були застосовані до ґрунту зі значно вищим вмістом Cr(VI) 2079,84 мг/кг, хоча з коротшим часом реакції 90 хв. У порівнянні з Mg/Al-LDH з іншого

дослідження, яке показало ефективність іммобілізації 62,27% при концентрації Cr(VI) 1000 мг/кг у ґрунті, суміш LDH-цеоліт у цьому дослідженні демонструє вищу ефективність у менш екстремальних умовах [59]. Однак важливо відзначити, що Fe/Al-LDH-активоване вугілля та Ca/Al-LDH з інших досліджень продемонстрували вищу ефективність у своїх конкретних умовах, при цьому Fe/Al-LDH-активоване вугілля досягло вражаючої ефективності 99,50% при значно вищій початковій концентрації Cr(VI), а Ca/Al-LDH показує ефективність у діапазоні від 85,50% до 96,49%, хоча за більш тривалого часу інкубації та різних концентрацій Cr [60,61]. Наукове значення цього дослідження полягає в успішному використанні MALZ як багатообіцяючої альтернативи для іммобілізації Cr(VI) у ґрунтах, пропонуючи сприятливий баланс між ефективністю та практичністю, особливо для ґрунтів із меншим рівнем забруднення. Цей внесок розширює набір інструментів, доступних для відновлення навколишнього середовища, особливо в сценаріях, коли інші матеріали можуть бути не настільки ефективними чи здійсненими. Це підкреслює важливість продовження дослідження різноманітних комбінацій матеріалів і умов для вирішення багатогранних завдань.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Матеріал і методи

.1. Приготування Mg/Al LDH-цеоліту.

Натуральний цеоліт використовуваний для експериментів з розміром частинок менше 1 мм був придбаний у Nito Funka Kogyo K. K. Company, Японія.

Mg/Al LDH-цеоліт синтезовано методом співосадження. У склянці об'ємом 400 мл 100 мл розчину, що містить 0,01 моль $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ і 0,02 моль співвідношенням ЛДГ/цеоліт 3:7. рН розчину доводили до 11 за допомогою 1 витримували при цій температурі протягом 4 годин. Mg/Al LDH утворюється в результаті реакції Mg^{2+} , Al^{3+} , OH^- та CO_3^{2-} іони. Після цього отриману тверду речовину відокремлювали від рідини за допомогою фільтрувальної мембрани, промивали, сушили і зберігали в поліетиленових пакетах. Ця тверда речовина була цеолітним адсорбентом Mg/Al LDH.

.2. Підготовка проби ґрунту.

Свіжий ґрунт був зібраний з верхнього шару ґрунту (0-50 см) пагорба на природній території без будь-якого сільськогосподарського вирощування в калуському районі с. Бубнище Скелі Довбуша. Потім зразок ґрунту сушили на повітрі протягом 7 днів перед подрібненням до розміру менше 2 мм. Після цього висушені зразки ґрунту були штучно забруднені шляхом змішування висушеного на повітрі ґрунту з розчином основного металу, що містив як 50 мг Cd^{2+} , так і 50 мг Pb^{2+} на кілограм ґрунту.

Основний розчин солі металу готували шляхом розчинення $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ і підтримувалася на рівні 70% В закритому пластиковому горщику, не відкриваючи протягом експериментального часу [24].

Детальні кроки композитного процесу представлені таким чином:

Крок 1: Синтез розчину Mg/Al LDH.

Початковий етап процесу синтезу включає приготування 100 мл розчину, що містить 0,01 моль $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ і 0,02 моль $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Цей розчин виступає в якості основного прекурсора для формування LDH, де іони Mg і Al поєднуються для створення шаруватої подвійної гідроксидної структури, здатної до ефективних процесів аніонного обміну.

Крок 2: Введення цеоліту.

Згодом певну кількість цеоліту вводять у розчин для досягнення бажаного співвідношення 30% Mg/Al LDH до 70% цеоліту. Вибраний цеоліт, який характеризується розміром частинок <1 мм, збільшує площу поверхні композитного матеріалу, тим самим сприяючи покращеному іонному обміну та адсорбції.

Крок 3: Регулювання pH і перемішування.

Для подальшого процесу синтезу в суміш поступово вводять розчин, що містить 1 М NaOH і 0,5 М Na_2CO_3 до досягнення рівня pH 11. Регулювання pH відіграє ключову роль в оптимізації кінетики осадження LDH та сприянні розвитку композитної структури MALZ. Суміш безперервно перемішують протягом 4 год при $80\text{ }^\circ\text{C}$, забезпечуючи однорідне осаджування LDH та їх рівномірного диспергування в цеолітній матриці.

Крок 4: Відділення, очищення та сушіння.

Після процесу перемішування суміш проходить центрифугування для відділення твердої фази від рідкої фази, що містить композит MALZ. Твердий матеріал піддається п'яти циклам промивання з використанням двічі дистильованої води для видалення залишкових розчинних домішок. Нарешті, очищену тверду речовину сушать при $100\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 24 годин. Ця стадія сушіння видаляє надлишок вологи та покращує структурну цілісність композитного матеріалу, забезпечуючи його стабільність і функціональність у подальшому застосуванні. Потім його сушили при $100\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 24 годин, що призвело до утворення MALZ.

6.3. Експериментальна установка

Підготовка ґрунту для експериментів. Чистий зразок ґрунту було отримано з не забрудненого ґрунту пагорба, вкритого чагарниковою рослинністю, в калуському районі с. Бубнище Скелі Довбуша. Ґрунт був висушений після збору, а будь-які залишки коренів і залишки рослинного матеріалу були ретельно видалені. Згодом повністю висушений ґрунт був дрібно подрібнений, просіяний через сито 0,5 мм, а потім збережений у нейлонових мішках для збереження зразків ґрунту. Ґрунт пройшов аніонний аналіз (CrO_4), оцінку фізичного складу та визначення рН ґрунту. Для внесення в ґрунт штучних аніонів (Cr_6) використовували $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ з концентрацією 50 мг Cr/кг ґрунту. Експерименти проводили з використанням 50 г ґрунту, укладеного в поліетиленові пакети та інкубованого при кімнатній температурі (26 ± 2 °C). Кожну експериментальну установку повторювали тричі. Конкретні проведені експерименти описані нижче:

Експеримент 1: Вплив співвідношення MALZ і ґрунту на іммобілізацію Cr: Зразки ґрунту, включаючи як зразки, введені CrO_4 , так і контрольні зразки, забруднені Cr в концентрації 50 мг/кг, були змішані в різних пропорціях (1-5% мас. /ж) MALZ. Потім суміші піддавали 30-денному інкубаційному періоду в умовах підтримки 70% вологи при заздалегідь визначеному оптимальному рН. Аналізи аніонів (CrO_4) проводилися до та після процесу адсорбції.

Експеримент 2: Вплив часу інкубації на іммобілізацію Cr: Зразки ґрунту, що містять введений аніон (CrO_4), об'єднували з попередньо визначеною кількістю MALZ за встановлених умов рН ґрунту та вмісту вологи з експериментів 1, 2 і 3. Тривалість інкубації 15, 30 , і було використано 45 днів, підтримуючи 70% вологості протягом експериментів.

Метод визначення Cr у ґрунті. Процедура аналізу форми хрому (Cr) у ґрунті включає послідовний процес вилуговування з використанням

методу екстракції, як описано Dang et al. (2021) (24). Цей метод спрямований на кількісне визначення вмісту окремих металів у кожній фазі фільтрату, що відповідає їх різним формам у ґрунті. Процедура складається з п'яти основних кроків, кожен з яких спрямований на певну форму металу в ґрунті: обмінний (F1), карбонатно-зв'язаний (F2), оксидно-зв'язаний Fe-Mn (F3), органічно зв'язаний (F4) і залишковий дріб (F5). На першому етапі 2,0 г ЗГ зважують у склянку та додають 20 мл 1 М розчину NH_2OAc , попередньо доведеного до рН 7,0 (розчин № 1). Ємність залишали стояти протягом 2 годин при температурі навколишнього середовища. Після цього періоду розчин фільтрували для аналізу Cr, а зразок ґрунту, що залишився, залишали для висихання та зберігали в тому самому контейнері. Другий крок передбачає додавання 20 мл. 1 М розчину NH_4OAc , попередньо доведеного до рН 5,0 (розчин № 2), до зразка ґрунту, що залишився з першого етапу, і дати йому постояти протягом 2 годин при температурі навколишнього середовища. Згодом розчин фільтрували для аналізу важких металів, а зразок ґрунту, що залишився, залишили для висихання та зберігали в тому самому контейнері. На третьому етапі до зразка ґрунту, що залишився з другого етапу, додавали 20 мл 0,04 М розчину $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, приготовленого в 25% НОАС (розчин № 3), і витримували на водяній бані при 60 °C протягом 6 годин. Після цього інтервалу розчин фільтрували для аналізу важких металів, а зразок ґрунту, що залишився, залишили для висихання та зберігали в тому самому контейнері. Четвертий етап включає додавання 15 мл 30% розчину H_2O_2 , доведеного до рН 2,0 (розчин № 4), до зразка ґрунту, що залишився з третього етапу, і витримування його на водяній бані при 80 °C протягом 5,5 годин. Після закінчення цього часу зразок охолоджували, а розчин фільтрували для аналізу важких металів, тоді як зразок ґрунту, що залишився, залишали сухим у тому самому контейнері. На останньому етапі 5 мл. 3,2 М розчину NH_4OAc , приготовленого і 1 у 20

% HNO_3 (розчин № 5), додавали до решти разку ґрунту з четвертого кроку. Потім зразок поміщають на шейкер і перемішують протягом 0,5 години перед розведенням 20 мл дистильованої води. Через зазначений час пробу видаляли, а розчин фільтрували для аналізу важких металів. Цей послідовний процес вилуговування дає п'ять фракцій, що відповідають п'яти основним формам металів у ґрунті: F1, F2, F3, F4 та F5. Загальний вміст металу в кожній фазі фільтрату оцінювали за допомогою оптично емісійного спектрометра з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-OES, Horiba, Японія). Значення рН ґрунту та електропровідність (ЕП) були оцінені відповідно до протоколу, викладеного Bian et al. (2013) [25]. Для оцінки органічного вуглецю (OC) у ґрунті та MALZ використовувався метод титрування Уоклі-Блека. Цей спосіб передбачає окислення органічного вуглецю сумішшю $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$, продовжуючи зворотним титруванням для вимірювання надлишкового вмісту біхромату за допомогою $(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$. Крім того, текстуру ґрунту визначали за допомогою процедури піпетування для визначення пропорцій концентрації піску, мулу та глини.

Аналіз Cr(VI) і Cr(II) у зразку ґрунту: розчин визначав кількісну кількість загального хрому за допомогою ICP-OES.

Оцінку вмісту Cr(VI) у розчині F1 проводили колориметричним методом за реакцією з дифенілкарбазидом у кислому середовищі. Зокрема, 50 мкг. дифенілкарбазиду з'єднували з 5 мл. зразка, а потім 100 мкг. розчину H_2SO_4 для досягнення діапазону рН $2,0 \pm 0,5$. Отриману суміш залишали інкубувати протягом 5-10 хв, щоб сприяти повному розвитку червоно-фіолетового забарвлення. Згодом відповідний об'єм розчину переносили в кювету для аналізу. Поглинання вимірювали при 540 нм за допомогою спектрофотометра (Agilent Technologies Cary 8454 UV-vis). Концентрація Cr(VI), присутня у зразках, була визначена шляхом порівняння калібрувальної кривої, встановленої з аналізу серії стандартів

Cr(VI), підготовлених за допомогою протоколу дериватизації. Кількість Cr(III) визначали як залишок після вирахування визначеної концентрації Cr(VI) із загального вмісту хрому.

ВИСНОВКИ

1. У природних умовах у ґрунті найбільше Cr(III). Хром у природному середовищі піддається окисно-відновним реакціям, які змінюють його фізичні та хімічні властивості. У ґрунтах, забруднених стічними водами шкіряних заводів, часто спостерігається концентрація Cr(III) вище, ніж Cr(VI), оскільки $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ використовується як стабілізатор колагену. Однак, згідно досліджень, концентрація Cr(VI) у них з часом зростає. Хром (VI) зазвичай вважається в 1000 разів більш токсичним, ніж Cr (III). Оскільки Cr(VI) становить велику загрозу для людини, очищення ґрунту та води від цього забруднювача має вирішальне значення.

2. Протягом останніх кількох років робилися різні спроби пом'якшити токсичність Cr у забруднених ґрунтах. Забруднення хромом можна усунути чотирма різними способами: фізичним, хімічним, біологічним та за допомогою рослин. Фізичні методи передбачають викопування забрудненого ґрунту, ізоляцію та видалення забруднювачів, промивання ґрунту, електрокінетичну ремедіацію, екстракцію хелатом та будівництво проникних реактивних бар'єрів.

3. Поточне дослідження ефективно провело послідовність тестів для вивчення впливу кількох змінних на іммобілізацію e-Cr шляхом включення MALZ у ЗГ. Висновки показали, що оптимальні умови для іммобілізації e-Cr за допомогою MALZ включали рН ґрунту 5,0, вагове співвідношення MALZ 3%, інкубаційний період 30 днів і рівень ВГ 70%. За цих умов найбільше зниження вмісту e-Cr досягло 19,82% (еквівалентно 10,08 мг/кг) при застосуванні MALZ. Майже весь e-Cr був перетворений у різні форми, включаючи зв'язаний карбонатом (F3), утворений органічним комплексом (F4) і оклюдований оксид Fe-Mn (F2), завдяки комбінації заповнення пор, процесів відновлення, ко- осадження, органічні взаємодії та електростатичні механізми тяжіння. Таким чином, MALZ продемонстрував високу ефективність як екологічно чистий адсорбент із потенціалом іммобілізації e-

Cr у ЗГ, особливо в умовах кислого ґрунту. Проте необхідні подальші дослідження, щоб усунути обмеження та повністю оцінити довгострокову ефективність цього підходу до відновлення та екологічні наслідки.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- [1] P.C. Nagajyoti, K.D. Lee, T.V.M. Sreekanth, Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review, *Environ. Chem. Lett.* 8 (2010) 199–216, <https://doi.org/10.1007/s10311-010-0297-8>.
- [2] M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B.B. Mathew, K.N. Beeregowda, Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals, *Interdiscip. Toxicol.* 7 (2014) 60–72, <https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009>.
- [3] S. Khan, Q. Cao, Y. Zheng, Y. Huang, Y. Zhu, Health risks of heavy metals in contaminated soils and Food Crops irrigated with wastewater in Beijing, China, *Environ. Pollut.* 152 (2008) 686–692, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.056>.
- [4] D. Pradhan, L.B. Sukla, M. Sawyer, P. Rahman, Recent Bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: a review, *J. Ind. Eng. Chem.* 55 (2017) 1–20, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.040>.
- [5] H. Li, Y. Yang, W. Zheng, L. Chen, Y. Bai, Immobilization of high concentration hexavalent chromium via core-shell structured Lightweight aggregate: a promising soil remediation Strategy, *Chem. Eng. J.* 401 (2020) 126044, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126044>.
- [6] Y. Zhu, K. Song, G. Cheng, H. Xu, X. Wang, C. Qi, P. Zhang, Y. Liu, J. Liu, Changes in the bacterial communities in chromium-contaminated soils, *Front. Vet. Sci.* 9 (2023) 106604, <https://doi.org/10.3389/fvets.2022.1066048>.
- [7] J.S. Geelhoed, J.C.L. Meeussen, M. Roe, S.J. Hillier, R.P. Thomas, J.G. Farmer, E. Paterson, Chromium remediation or Release? Effect of iron(II) sulfate addition on chromium(VI) leaching from columns of chromite Ore processing Residue, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 3206–3213, <https://doi.org/10.1021/es0264798>.
- [8] G. Hu, Y. He, K. Zhu, Z. Zhang, W. Lou, K. Zhang, Y.-G. Chen, Q. Wang, Experimental study on injection of ferrous Sulphate for remediation of a

clayey soil contaminated with hexavalent chromium, *Environ. Earth Sci.* 82 (2023) 185, <https://doi.org/10.1007/s12665-023-10853-y>.

[9] Y. Sun, F. Guan, W. Yang, F. Wang, Removal of chromium from a contaminated soil using oxalic acid, citric acid, and hydrochloric acid: dynamics, mechanisms, and Concomitant removal of Non-targeted metals, *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 16 (2019) 2771, <https://doi.org/10.3390/ijerph16152771>.

[10] Y. Yan, F. Xue, F. Muhammad, L. Yu, F. Xu, B. Jiao, Y.-C. Shiau, D. Li, Application of iron-loaded activated carbon electrodes for electrokinetic remediation of chromium-contaminated soil in a three-dimensional electrode system, *Sci. Rep.* 8 (2018) 5753, <https://doi.org/10.1038/s41598-018-24138-z>.

[11] M. Li, X. Gao, C. Li, C. Yang, C.-A. Fu, J. Liu, R. Wang, L.-X. Chen, J. Lin, X. Liu, X. Pang, Isolation and Identification of chromium reducing *Bacillus cereus* species from chromium-contaminated soil for the Biological Detoxification of chromium, *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 17 (2020) 2118, <https://doi.org/10.3390/ijerph17062118>.

[12] Y. Su, F.X. Han, B.B.M. Sridhar, D.L. Monts, Phytotoxicity and Phytoaccumulation of trivalent and hexavalent chromium in brake fern, *Environ. Toxicol. Chem.* 24 (2005) 2019–2026, <https://doi.org/10.1897/04-329r.1>.

[13] G. Yang, H. Wu, X. Ma, Y. Tang, J. Li, Y. Chai, C. Wang, H. Yang, Review on the effects of combined pollution of lead and chromium on soil microorganisms and treatment methods, *J. Geosci. Environ. Prot.* 8 (2020) 140–150, <https://doi.org/10.4236/gep.2020.89009>.

[14] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 407–418, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>.

[15] M. Bagherzadeh, B. Aslibeiki, N. Aarsalani, Preparation of Fe₃O₄/Vine Shoots derived activated carbon nanocomposite for improved removal of Cr(VI) from Aqueous solutions, *Sci. Rep.* 13 (2023) 3960, <https://doi.org/10.1038/s41598-023-31015-x>.

[16] Y. Liu, X. Ke, X. Wu, C. Ke, R. Chen, X. Chen, X. Zheng, Y. Jin, B. Van der Bruggen, Simultaneous removal of trivalent chromium and hexavalent chromium from soil using a modified bipolar membrane electrodialysis system, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020) 13304–13313, <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c04105>.

[17] D. Mulyanto, A. Munawar, R.A. Widodo, Terra Rossa soil as an adsorbent to remove hexavalent chromium in Aqueous solutions, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 1242 (2023) 012018, <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1242/1/012018>.

[18] L. Ma, S.M. Islam, H. Liu, J. Zhao, G. Sun, H. Li, S. Ma, M.G. Kanatzidis, Selective and efficient removal of toxic oxoanions of as(III), as(V), and Cr(VI) by layered double hydroxide intercalated with MoS₄²⁻, *Chem. Mater.* 29 (2017) 3274–3284, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00618>.

[19] R. Zhang, N. Zhang, Z. Fang, In situ remediation of hexavalent chromium contaminated soil by CMC-stabilized nanoscale zero-valent iron composited with biochar, *Water Sci. Technol.* 77 (2018) 1622–1631, <https://doi.org/10.2166/wst.2018.039>.

[20] L. Ma, Q. Wang, S.M. Islam, Y. Liu, S. Ma, M.G. Kanatzidis, Highly selective and efficient removal of heavy metals by layered double hydroxide intercalated with the MoS₄²⁻ ion, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 2858–2866, <https://doi.org/10.1021/jacs.6b00110>.

[21] D. Guaya, H. Cobos, C. Valderrama, J.L. Cortina, Effect of Mn²⁺/Zn²⁺/Fe³⁺ oxy(hydroxide) Nanoparticles doping onto Mg-Al-LDH on the phosphate removal capacity from Simulated wastewater, *Nanomaterials* 12 (2022) 3680, <https://doi.org/10.3390/nano12203680>.

[22] X. Zhang, Y. Lei, Y. Yuan, J. Gao, Y. Jiang, Z. Xu, S. Zhao, Enhanced removal performance of Cr(VI) by the core-shell zeolites/layered double

hydroxides (LDHs) synthesized from different metal compounds in constructed rapid infiltration systems, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 9759–9770, <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1303-0>.

[23] W. yu Shi, H. bo Shao, H. Li, M. an Shao, S. Du, Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite, *J. Hazard Mater.* 170

(2009) 1–6, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.097>.

[24] V.M. Dang, H.T. Van, N.D. Vinh, T.M. Hoa Duong, T.B. Hanh Nguyen, T.T. Nguyen, T.N. Ha Tran, T.K. Hoang, T.P. Tran, L.H. Nguyen, M.N. Chu, Enhancement of exchangeable Cd and Pb immobilization in contaminated soil using Mg/Al LDH-zeolite as an effective adsorbent, *RSC Adv.* 11 (2021) 17007–17019, <https://doi.org/10.1039/d0ra10530a>.

[25] R. Bian, D. Chen, X. Liu, L. Cui, L. Li, G. Pan, D. Xie, J. Zheng, X. Zhang, J. Zheng, A. Chang, Biochar soil amendment as a solution to prevent Cd-tainted rice from China: results from a cross-site field experiment, *Ecol. Eng.* 58 (2013) 378–383, <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.07.031>.