



**UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA HEMIJU, BIOHEMIJU I
ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE**



Milena Dalmacija

**PROCENA POTENCIJALA REMEDIJACIJE
SEDIMENTA KONTAMINIRANOG METALIMA
PRIMENOM IMOBILIZACIONIH AGENASA**

-doktorska disertacija-

Novi Sad, 2010. godina

Ova disertacija je rezultat istraživanja urađenih na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno – matematičkog fakulteta u Novom Sadu.

Zahvalnost pre svega želim da uputim mentoru, kao i ostalim članovima komisije, na ukazanoj podršci i pomoći u pisanju ovog rada.

Svojim kolegama i svima onima koji su na bilo koji način doprineli izradi ovog rada se srdačno zahvaljujem.

Posebno se zahvaljujem mojim roditeljima, na razumevanju i podršci koje su mi pružali svih ovih godina i pomogli mi da ostvarim svoj cilj.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPŠTI DEO	3
2.1. METALI U SEDIMENTU I PROCENA NJIHOVE DOSTUPNOSTI	6
2.1.1. Procena dostupnosti metala u sedimentu na osnovu njihove raspodele	7
2.2. KRITERIJUMI KVALITETA SEDIMENTA	16
3. REMEDIJACIJA SEDIMENTA	20
3.1. SOLIDIFIKACIJA/STABILIZACIJA SEDIMENTA	23
3.1.1. Efekti procesa solidifikacije/stabilizacije na kontaminirani sediment	24
3.1.1.1. <i>Fizičke promene</i>	24
3.1.1.2. <i>Hemijske promene</i>	24
3.2. PRIMENA IMOBILIZACIONIH AGENASA	25
3.2.1. Primarni stabilizirajući agensi	25
3.2.1.1. <i>Imobilizacija metala uz dodatak cementa</i>	25
3.2.1.2. <i>Imobilizacija metala pomoću kalcijum-oksida</i>	30
3.2.2. Sekundarni stabilizirajući agensi	31
3.2.2.1. <i>Imobilizacija metala uz dodatak pozolaničkih supstanci (pozolana)</i>	32
3.2.2.2. <i>Alumo-silikani agensi</i>	32
3.2.2.3. <i>Organski S/S agensi</i>	35
3.2.2.4. <i>Imobilizacija metala uz dodatak zeolita</i>	35
3.3. EFEKTI PROCESA IMOBILIZACIJE NA NEORGANSKE KONTAMINANTE	36
3.3.1. Reakcije između neorganskih kontaminanata i imobilizacionih agenasa	37
3.4. FAKTORI KOJI UTIČU NA IZLUŽIVANJE IZ S/S OTPADA	39
3.4.1. Hemijski faktori	39
3.4.2. Fizički faktori	42
3.4.3. Izdržljivost (trajnost) S/S smeša	44
3.5. LABORATORIJSKI TESTOVI IZLUŽIVANJA	45
3.5.1. Parametri koji kontrolišu izluživanje u laboratorijskim uslovima	46
3.5.2. Metode evaluacije solidifikovanog otpada	48
3.6. KLASIFIKACIJA TEST METODA	51
3.6.1. Testovi ekstrakcije	51

3.6.1.1. „Single“ – ekstrakcije	52
3.6.2.2. Paralelne ekstrakcije	53
3.6.2.3. Sekvencijalne ekstrakcije	54
3.6.2.4. „Build – up“ ekstrakcije	54
3.6.2. Dinamički testovi	54
3.6.2.1. „Flow-around“ test	55
3.6.2.2. Tank testovi	55
3.6.2.3. "Flow-through" test	57
3.6.2.4. Soxhlet testovi	57
4. EKSPERIMENTALNI DEO	61
4.1. CILJ ISTRAŽIVANJA	61
4.2. KVALITET SEDIMENTA	61
4.2.1. Veliki Bački kanal	61
4.2.2. Krivaja	63
4.3. TRETMAN KONTAMINIRANOG SEDIMENTA	65
4.3.1. Imobilizacioni agensi korišćeni za solidifikaciju/stabilizaciju	65
4.3.2. Priprema S/S smeša i testovi izluživanja	66
4.3.2.1. ANS 16.1 test –test izluživanja u rezervoaru (ANS, 1986)	68
4.3.2.2. Standardni nemački test izluživanja (DIN 38414-4)	69
4.3.2.3. TCLP test izluživanja	69
4.3.3. Metode analize opštih parametara	70
4.3.4. Procedura sekvencijalne ekstrakcije	70
5. REZULTATI I DISKUSIJA	73
5.1. KVALITET SEDIMENTA VELIKOG BAČKOG KANALA	73
5.1.1 Karakterisitike sedimenta	73
5.1.2. Pseudo-ukupni sadržaj metala	74
5.2. PROCENA DOSTUPNOSTI METALA U POČETNOM SEDIMENTU I SEDIMENTU NAKON SOLIDIFIKACIJE/STABILIZACIJE	75
5.2.1. Početni sediment	76
5.2.2. Sediment nakon solidifikacije/stabilizacije	77
5.2.2.1. Smeše sedimenta i kreča	78
5.2.2.2. Smeše sedimenta i cementa	78
5.2.2.3. Smeše sedimenta i letećeg pepela	79

5.2.2.4. <i>Smeše sedimenta i kaolinita</i>	80
5.2.2.5. <i>Smeše sedimenta i montmorilonita</i>	82
5.2.2.6. <i>Smeše sedimenta i zeolita</i>	83
5.2.2.7. <i>Smeše sedimenta i kaolinita i kreča</i>	84
5.2.2.8. <i>Smeše sedimenta i montmorilonita i kreča</i>	85
5.2.2.9. <i>Smeša sedimenta i cementa i kreča</i>	86
5.2.2.10. <i>Smeše sedimenta i letećeg pepela i kreča</i>	86
5.2.2.11. <i>Smeše sedimenta i zeolita i kreča</i>	87
5.2.2.12. <i>Smeše sedimenta i kaolinita i letećeg pepela</i>	88
5.2.2.13. <i>Smeše sedimenta i zeolita i letećeg pepela</i>	89
5.3. TRETMAN KONTAMINIRANOG SEDIMENTA VELIKOG BAČKOG KANALA	89
5.3.1. Tretman kontaminiranog sedimenta sa krečom	90
5.3.2. Tretman kontaminiranog sedimenta sa cementom	96
5.3.3. Tretman kontaminiranog sedimenta sa letećim pepelom	101
5.3.4. Tretman kontaminiranog sedimenta sa kaolinitom	107
5.3.5. Tretman kontaminiranog sedimenta sa montmorilonitom	113
5.3.6. Tretman kontaminiranog sedimenta sa zeolitom	119
5.3.7. Tretman kontaminiranog sedimenta sa kaolinitom i krečom u smeši	125
5.3.8. Tretman kontaminiranog sedimenta sa montmorilonitom i krečom u smeši	130
5.3.9. Tretman kontaminiranog sedimenta sa cementom i krečom u smeši	136
5.3.10. Tretman kontaminiranog sedimenta sa letećim pepelom i krečom i zeolitom i krečom u smeši	140
5.3.11. Tretman kontaminiranog sedimenta sa kaolinitom i letećim pepelom	145
5.3.12. Tretman kontaminiranog sedimenta sa zeolitom i letećim pepelom	150
5.4. KVALITET SEDIMENTA KRIVAJE	156
5.4.1. Karakteristike sedimenta	156
5.4.2. Pseudo-ukupni sadržaj metala	156
5.5. PROCENA DOSTUPNOSTI METALA U POČETNOM SEDIMENTU I SEDIMENTU NAKON SOLIDIFIKACIJE/STABILIZACIJE	158
5.5.1. Polazni sediment	158
5.5.2. Sediment nakon solidifikacije/stabilizacije	159
5.5.2.1. <i>Smeše sedimenta i kreča</i>	159
5.5.2.2. <i>Smeše sedimenta i cementa</i>	160

5.5.2.3. <i>Smeše sedimenta i gline</i>	161
5.6. TRETMAN KONTAMINIRANOG SEDIMENTA KRIVAJE	163
5.6.1. Tretman kontaminiranog sedimenta sa krečom	163
5.6.2. Tretman kontaminiranog sedimenta sa cementom	168
5.6.3. Tretman kontaminiranog sedimenta sa glinom	172
5.7. POREĐENJE MOBILNOSTI METALA U TRETIRANOM SEDIMENTU	176
6. ZAKLJUČAK	179
7. LITERATURA	186
8. PRILOG	203

1. UVOD

Sediment predstavlja stanište brojnim organizmima, važan izvor nutrijenata, takođe, njegova dinamika (erozija, sedimentacija i gradijenti) stvara povoljne uslove za raznolikost sredine (biodiverzitet). Pored toga sediment ima i ekonomsku vrednost, vekovima je korišćen kao đubrivo i konstrukcioni materijal, a predstavlja i izvor minerala. Brz tehnološki razvoj, povećana emisija polutanata u životnu sredinu i intenzivna eksploatacija površinskih voda usloveli su degradaciju vodenih resursa, a samim tim i degradaciju kvaliteta sedimenta utičući na kvalitet celokupnog ekosistema.

Zagađen sediment ima direktan negativan uticaj na faunu dna i predstavlja potencijalan dugotrajan izvor polutanata koji mogu nepovoljno da utiču na živi svet i ljude kroz lanac ishrane, putem vode ili direktnog kontakta. Takođe, zagađeni sediment može da utiče na kvalitet podzemnih voda što predstavlja poseban problem zbog njihove moguće upotrebe kao resursa vode za piće. Jednom kontaminiran sediment može postati izvor sekundarnog zagađenja, kada usled promene uslova u vodenom sistemu (poplave, acidifikacija, itd.) sorbovani polutanti bivaju desorbovani i vraćeni u vodenu fazu gde ponovo predstavljaju opasnost.

Poreklo metala u sedimentu može biti kako antropogeno tako i prirodno (geohemijsko) poreklo. Metali predstavljaju opasnost za sediment, akvatične ekosisteme ali i za čoveka zbog izražene tendencije inkorporacije u sediment, perzistentnosti, toksičnosti i sposobnosti bioakumulacije. Zadržavanje metala u sedimentu zavisi kako od fizičko-hemijskih osobina sedimenta tako i od uslova sredine. Jednom kontaminiran sediment predstavlja kontinualan moguć izvor zagađenja životne sredine zbog mogućnosti njegove remobilizacije usled promene uslova u vodenom sistemu (poplave, acidifikacije). Metali koji imaju geohemijsko poreklo, se uobičajeno nalaze u manje pristupačnim ili sasvim nepristupačnim oblicima. Sa druge strane, metali koji su u sediment dospeli iz antropogenih izvora se najčešće nalaze u oblicima koji su relativno lakše biodostupni. Podaci o ukupnom sadržaju metala, odnosno o takozvanom pseudo-ukupnom sadržaju često nisu dovoljni da definišu njihove potencijalne negativne uticaje i biodostupnost. Korišćenje ukupne koncentracije metala u sedimentu kao meru njihove toksičnosti i sposobnosti da se bioakumuliraju je prilično problematična jer različiti sedimenti pokazuju različit stepen biodostupnosti za isti ukupni sadržaj metala.

Izbor odgovarajuće metode za remedijaciju sedimenta zavisi od specifičnih karakteristika datog sedimenta, koncentracija metala u pojedinim frakcijama, koncentracije i tipa polutanata koje treba ukloniti, kao i od krajnje upotrebe kontaminiranog sedimenta. Kontaminanti se mogu izolovati da bi se minimizirao njihov dalji tok i negativno dejstvo po okolinu, da se smanji permeabilnost sedimenta, itd. Međutim neophodno je voditi računa o velikoj specifičnosti sedimenta u zavisnosti od mesta uzorkovanja ("site-specific") pa su nužne i modifikacije koje će uključiti sve relevantne karakteristike datog mesta koje utiču na toksičnost metala.

S obzirom da su metode pogodne za remedijaciju zemljišta koje su u većoj meri razvijene, nisu i ne moraju biti pogodne za remedijaciju sedimenta i da korišćenje ukupne koncentracije metala u sedimentu kao meru njihove toksičnosti i sposobnosti da se bioakumuliraju je prilično problematična jer različiti sedimenti

pokazuju različit stepen biodostupnosti za isti ukupni sadržaj metala, ciljevi ovog istraživanja su:

- određivanje potencijalne mobilnosti, biodostupnosti i potencijalne toksičnosti metala na osnovu metoda sekvencijalne ekstrakcije u netretiranom i tretiranom sedimentu,
- na osnovu rezultata sekvencijalne ekstrakcione procedure, određivanje potencijalnog rizika metala po okolinu u polaznom sedimentu, ali i u sedimentu nakon tretmana, i
- određivanje efikasnosti različitih imobilizacionih agenasa u tretmanu solidifikacije/stabilizacije za metale u sedimentu i dominantnog mehanizma izluživanja iz tretiranih smeša.

Predmet izučavanja ove disertacije bio je i ispitivanje mogućnosti imobilizacije teških metala u sedimentu primenom različitih imobilizacionih, remedijacionih tehnika kao i određivanje njihove efikasnosti (npr. solidifikacija/stabilizacija portland cementom, kalcijum-oksikom, prirodnim zeolitom, letećim pepelom, kaolinitom, montmorilonitom, itd.) u zavisnosti od brojnih faktora. Efikasnost imobilizacionih postupaka praćena je korišćenjem tzv. testova „izluživanja“, odnosno određivanjem koncentracije metala koji su u toku određenog vremena iz imobilisane faze prešli u mobilnu fazu gde se smatraju potencijalno opasnim i biodostupnim. Krajnji cilj svakog testa izluživanja je mogućnost procene adekvatnosti primene određene imobilizacione, odnosno remedijacione tehnike. Ova koncentracija metala u velikoj meri zavisi od specifićnih osobina ispitivanih sedimenata i ne može se univerzalno primeniti za različite tipove sedimenta. Efikasnost imobilizacionih postupaka zavisi i od određenih osobina: pH rastvora, dodatka imobilizacionog agensa što je istraživanjem ispitano. Na osnovu ovog testa, odnosno odnosa kumulativne frakcije metala koja je oslobođena iz imobilizacione smeše u mobilnu fazu i vremena određen je tip mehanizma koji omogućava transport metala (spiranje, difuzija, rastvaranje). Takođe su određeni i parametri (koeficijenti difuzije, indeksi izlužljivosti) koji će poslužiti za ocenu efikasnosti prethodno primenjenih imobilizacionih tehnika. Primenjeni su i modifikovani testovi izluživanja sa ciljem što bolje simulacije realnih uslova. U modifikovanim testovima izluživanja korišćen je rastvor sa pH 3,25 da bi se simulirali uslovi koji oponašaju kisele kiše, odnosno uslove u realnom sistemu. Takođe je korišćen i rastvor huminskih materija sa ciljem simulacije uslova velikog organskog opterećenja do kojeg bi moglo doći u slučaju akcidentnih situacija (na primer poplava) i generalno uslova koji se stvaraju u prirodi pri raspadanju organskog materijala (lišće, trava, itd.).

Rezultati dobijeni simulacijom ovih uslova će dalje omogućiti modelovanje ponašanja metala u smislu dugoroćnog "izluživanja" iz tretiranog sedimenta kao i procenu najefikasnijih agenasa za imobilizaciju razlićnih metala u sedimentu.

2. OPŠTI DEO

Sediment je čvrsta faza akvatičnog sistema, koju čine biološki, biohemijski i hemijski depoziti, a koji fizičko-hemijskim procesima vezuje kontaminante (organske i neorganske) koji dospevaju u akvatične sisteme (Zoumis et al., 2001). USEPA definiše sediment kao esencijalnu, dinamičku komponentu svih akvatičnih sistema koja zbog snažno izražene tendencije vezivanja može biti rezervoar akumuliranih, toksičnih i perzistentnih jedinjenja prirodnog i dominantno antropogenog porekla.

Integralni deo ovog sistema čini porna (intresticijalna) voda koja se definiše kao voda koja se nalazi u intersticijalnom prostoru između čestica sedimenta. Ona može da zauzima 30 do 70% zapremine sedimenta. Porna voda je relativno statična u sedimentu, pa se može posmatrati njen fizičko - hemijski sastav kao rezultat ravnotežnih interakcija, od kojih su najznačajniji sorpcija i raspodela, između vode u porama sedimenta i površine čestica čvrste faze. Ova činjenica čini pornu vodu pogodnom za utvrđivanje nivoa zagađenosti sedimenta. Takođe, poznavanje koncentracija zagađujućih materija u pornoj vodi je veoma bitno kod bilo kakvih remedijacionih zahvata, jer supstance rastvorene u pornoj vodi prilikom uklanjanja sedimenta mogu veoma lako dospeti u površinsku vodu (Di Toro et al., 1991).

Kvalitet sedimenta je izuzetno važan kako za formiranje kvaliteta voda tako i za procese u akvatičnim ekosistemima i zato je radi sveobuhvatne slike o kvalitetu akvatičnog sistema nužno njegovo definisanje.

Brojni fizičko-hemijski i biohemijski procesi utiču na raspodelu materija u sistemu sediment-voda, opredeljuju oblike nalaženja, ponašanje i sudbinu polutanata. Od ovih procesa posebno su značajni: rastvaranje, adsorpcija, desorpcija, isparavanje, fotoliza, hidroliza, oksido-redukcija, stvaranje micela, taloženje, jonska izmena, stvaranje kompleksa, metabolički procesi i bioakumulacija. Mnogobrojni faktori utiču na procese u sedimentu, a među njima najznačajniji su:

- **hemijaska struktura supstanci** – od koje zavisi njihova podložnost fotohemijskim procesima, sorpcione i kompleksirajuće osobine. Od strukture supstance zavisi i njen afinitet prema biokoncentrovanju i podložnost aerobnoj i anaerobnoj transformaciji (Pfendt, 2002),
- **fizička struktura supstance**
- **slobodna površinska energija i struktura površine** – odnosi se na sorpcione procese, na učešće u građenju površinskih kompleksa i fotohemijske procese (Pfendt, 2002; Christensen; 1998, Gao et al., 1998)
- **rastvorljivost supstance u vodi** – kod teško rastvornih neorganskih supstanci rastvorljivost u vodi je definisana proizvodom rastvorljivosti i konstantama ravnoteže kompleksa (Kuang – Chung, 2001)
- **površinsko naelektrisanje** - određuje vrstu interakcija u kojima koloidni materijali učestvuju i smanjuje afinitet za sorpciju hidrofobnih supstanci, što je uočljivo kod čestica minerala gline (Pfendt, 2002; Lee, 1993; Aboul-Kassim i Simoneit, 2001),

- **hidrofobne/hidrofilne karakteristike** - hidrofobne organske supstance pokazuju težnju ka sorbovanju praktično na svim fazama.
- **pH sredine** - vrednost ovog parametra je fundamentalna osobina koja ima uticaj na rastvorljivost neorganskih i organskih jedinjenja, položaj ravnoteže povratnih reakcija, na ravnotežu kiselo-baznih reakcija, fotosintezu i respiraciju (*Guo et al., 2004; Hatje et al., 2003*)
- **koncentracija kiseonika i drugih akceptora elektrona** - ovaj faktor određuje vrstu redoks procesa, kako abiogenih tako i biogenih.

Jednom kontaminiran sediment može postati izvor sekundarnog zagađenja, kada usled promene uslova u vodenom sistemu (poplave, acidifikacija) sorbovani polutanti bivaju desorbovani i vraćeni u vodenu fazu gde ponovo predstavljaju opasnost (*Zoumis et al., 2001; Martino et al., 2002*).

Nacionalni istraživački centar (National Research Council - NRC) definisao je kontaminirani sediment kao “sediment koji sadrži jedinjenja ili elemente u koncentracijama koji imaju ili se sumnja da imaju opasnost po okolinu ili ljudsko zdravlje“. Ali, isti taj istraživački centar je u kasnijim istraživanjima shvatio da nema univerzalno prihvaćene definicije upravo zbog kompleksnosti samog sedimenta (*NRC, 1997, USEPA 1994a*). Oni prepuštaju ustanovama koje se bave ovim problemom (lokalne ili internacionalne) da koriste kvalitativne i kvantitativne definicije koje opisuju stanje sedimenta ali i metode kojima dokazuju da li je i u kojoj meri zagađenje prisutno. Termin zagađeni ili kontaminirani sediment se sve više zamenjuje terminom toksični sediment iz dva razloga:

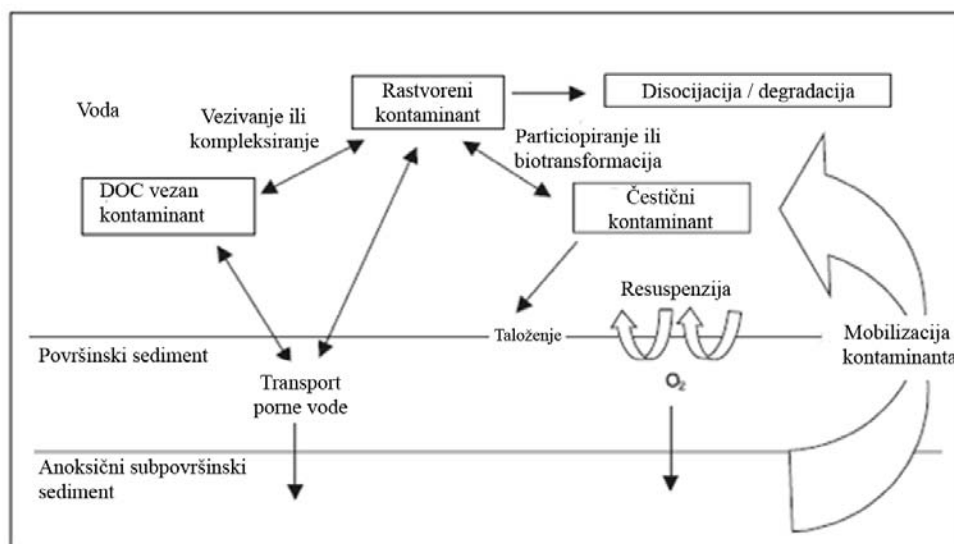
- (a) skoro svi sedimenti su zagađeni u određenoj meri usled difuznih izvora zagađenja, uključujući i atmosfersku depoziciju polutanata,
- (b) samo toksični sedimenti opravdavaju potrebu za remedijacijom, odnosno njenom visokom cenom.

Zagađenje sedimenta može imati mnogo štetnih efekata na ekosistem, kako jasno vidljivih tako i onih diskretnih i nevidljivih. U mnogim oblastima zagađenja, vidljivi i lako prepoznatljivi dokazi o štetnom dejstvu na rezidentnu biotu su podudarni sa procenjenim koncentracijama u sedimentu (*Akcay et al., 2003*). Češći su međutim ti manje vidljivi efekti na biološke zajednice i ekosisteme koji su uslovljeni različitim koncentracijama kontaminanata u sedimentu ali ih je i teže identifikovati. Drugim rečima, hemija unutrašnjosti sedimenta nije uvek indikacija nivoa toksičnog dejstva. Slične koncentracije kontaminanata mogu prouzrokovati različite biološke uticaje na različite sedimente (*Guo et al., 1997*). Do ove protivrečnosti dolazi zbog toga što je toksičnost uslovljena stepenom kojim hemijski kontaminant vezuje druge konstituente u sedimentu. Ovi drugi konstituenti, kao što su organski ligandi i neorganski hidroksidi, oksidi i sulfidi, kontrolišu zapravo biodostupnost akumuliranih kontaminanata (*Christensen, 1998; Zhou et al., 2000; Turgut, 2003*). Toksično vezivanje ili sorpcija za sediment odnosno suspendovane čestice određuje toksičnu akciju u biološkim sistemima (*USEPA, 2001a; 2004a*). S obzirom da kapacitet vezivanja sedimenta varira, i stepen toksične izloženosti će varirati u odnosu na ukupan kvantitet toksikanta.

Dnevne struje, energija vetra i oluje u ovim sistemima mogu prouzrokovati periodičnu remobilizaciju površinskog sedimenta (*Calmano et al., 1986, 1993*). Turbulentnije struje, povezane sa sezonskim poplavama ili olujama, mogu anoksični sediment izložiti oksičnim uslovima. Bioturbacije, takođe mogu dovesti do uvođenja

kiseonika u dublji anoksični sediment (*Simpson et al., 1998*). Naravno, ne treba zaboraviti ni humane aktivnosti, koje uključuju održavanje i izmuljavanje, kao i depoziciju istorijski kontaminiranog sedimenta što svakako značajno utiče na disturbacije u sedimentu.

Disturbacija u sedimentu dovodi do promena hemijskih osobina sedimenta (slika 1). Istraživanja pokazuju da influks rastvorenog kiseonika (DO) rezultuje u pozitivnoj promeni redoks potencijala (Eh). Oksidacija anoksičnog sedimenta dovodi do povećanja mikrobiološke aktivnosti i smanjenju pH (uglavnom zbog oksidacije sulfida) (*Petersen et al., 1997; Simpson et al., 1998; Reible et al., 2002*). Opseg pH redukcije zavisi od količine sulfida u sedimentu kao i od mere njegove oksidacije (*Delaune i Smith, 1985*). Promena hemijskih osobina sediment-kontaminant kompleksa prouzrokuje mobilizaciju i transfer metala, pre svega iz sulfid vezanih kompleksa (FeS/MnS) (*Calmano et al., 1993*). U situacijama gde se pH i Eh ne menjaju značajno (na primer u delimično oksidovanom sedimentu) oslobađanje metala je zanemarljivo (*Reible et al., 2002*).



Slika 1. Transport i transformacija kontaminanta u sedimentu (*Lyman, 1995*)

Resuspenzija anoksičnog sedimenta rezultuje u varijabilnim desorpcionim brzinama metala adsorbovanih za sulfide, na primer Hg, Pb, Cu i njihovo lakše oslobađanje (*Caille et al., 2003*). Metali koji koprecipitiraju ili adsorbuju na FeS i MnS se brže oksiduju, zbog njihove relativne rastvorljivosti u anoksičnim uslovima (*Simpson et al., 1998; Caetano et al., 2002*).

Stabilniji sulfidno vezani metali (CuS i pirit) se teško mogu oksidovati u kratkom vremenu zbog njihove spore oksidacione kinetike (*Caetano et al., 2002*). Izluženi Fe i Mn brzo se ponovo talože i depozituju kao nerastvorni oksidi/hidroksidi, za koje se sada mogu adsorbovati sveže izluženi metali (*Saulnier i Mucci, 2000; Caetano et al., 2002*). Oslobađanje metala je multifazno sa nizom procesa koji kontrolišu resuspenziju (prvih nekoliko sati) i različitim procesima koji kontrolišu dugoročno oslobađanje tokom nedelja (*Reible et al., 2002*). Periodični ili kontinualni ciklični procesi dovode do značajnih fluktuacija koncentracije kontaminanta (*Latimer et al., 1999*).

Zoumis et al. (2001) su ukazali da su tokom oksidacije sedimenta veze Cd i Zn išle od jače vezanih do slabije vezanih karbonatnih frakcija. Neki divalentni metali (na primer, Ni, Zn, Cd, Pb, Cu i Hg) mogu takođe zameniti Fe/Mn monosulfide u anoksičnom omotaču gradeći nerastvornije sulfidne precipitate. U ovoj situaciji metali se možda neće desorbovati tokom resuspenzija (*Di Toro et al.*, 1990).

Calmano et al. (1993) ukazuju da se forme metala značajno menjaju tokom resuspenzija. Udeo Zn, Cd, Cu i Pb snažno vezanih za sulfidnu/organsku frakciju se smanjuje tokom eksperimenta koji stimuliše resuspenziju i transformiše u manje stabilno vezane karbonatne i izmenljive frakcije. Rastvorena koncentracija cinka i kadmijuma se tokom ovih eksperimenata značajno povećala.

Energija resuspenzije nije konstantna, i na dinamiku čestica značajno utiču uslovi sredine i količina resuspendovanog sedimenta. Ove promenljive utiču na brzinu taloženja i vreme rezidencije kontaminanata u koloni (*Whalley i Aldridge*, 2000; *Zoumis et al.*, 2001). Mesta vezivanja na površini metalnih oksida/hidroksida rezultuju u promeni stabilnosti jedinjenja. Kompetitivne interakcije katjona za adsorpciona mesta mogu uticati na adsorpcioni kapacitet metala. Rastvoreni ligandi kompetiraju sa metalnim jonima za mesta vezivanja na čvrstoj fazi, redukujući ili povećavajući adsorpciju metala (*Tessier i Campbell*, 1987). *Slotton i Reuter* (1995) su otkrili da se Zn brzo readsorbuje nakon oksidacije. Cd u odnosu na druge metale duže ostaje u rastvoru, možda zbog kompleksiranja sa hloridima ili drugim anjonima koji limitiraju sorpciju kadmijuma na Fe okside/hidrokside (*Förstner et al.*, 1989; *Caetano et al.*, 2002).

Resuspenzija sedimenta rezultuje i u promenama interakcija čestica-voda i specifična je za svaki ekosistem i uslove u njemu (stepen zagađenja, fizički i biološki aspekt sistema) (*Vale et al.*, 1998). Održavanje izmuljanog sedimenta je obično anoksično i promene fizičko-hemijskih uslova na mestu odlaganja rezultuje u oslobađanju kontaminanata (*Francingues et al.*, 1985). Tokom odlaganja izmuljanog materijala, samo mali procenat materijala ostaje u suspenziji, dok se većina odlaže na dno (*Peddicord*, 1987). Plima i talasi mogu povećati resuspenziju sedimenta na mestu odlaganja posebno na mestima gde je smanjena dubina (*Whalley i Aldridge*, 2000). Obim resuspenzije sedimenta zavisi od kretanja vode u oblasti izmuljavanja/odlaganja. Jake struje, teže da razbacaju resuspendovani materijal (*Vale et al.*, 1998).

Takođe je proučavan efekat primenjene tehnike izmuljavanja na turbiditet i remobilizaciju kontaminanata (*de Groot et al.*, 1998; *Pieters et al.*, 2002). *De Groot et al.* (1998) su otkrili da se koncentracije suspendovanih čvrstih materija povećavaju ukoliko se koristi jedna vrsta opreme. Hidraulički transport uklonjenog materijala rezultuje u većoj gustini izmuljenog materijala. *Pieters et al.* (2002) su uočili promenu mobilnosti metala tokom primene različitih tehnika izmuljavanja.

Literaturni podaci se odnose uglavnom na podatke o tome kakva je distribucija kontaminanata u neporemećenom sedimentu, njihovom afinitetu za različite čvrste faze kao i o interakcijama kontaminanata između sedimenta i porne vode ali se malo zna o procesima i distribuciji u izmuljanom sedimentu (*Eggleton i Thomas*, 2004).

2.1. METALI U SEDIMENTU I PROCENA NJIHOVE DOSTUPNOSTI

Raspodela i migracija metala u vodenim sistemima kontrolišu se prvenstveno karakterom sedimenata u vodenoj masi. Intenzitet dospevanja metala iz sedimenta zavisi od fizičke strukture i hemijske prirode samih sedimenata, jer upravo one

opredeljuju silu vezivanja hemijskih elemenata. Budući da prirodni i antropogeni faktori utiču na formiranje specifičnosti aktivnih delova sedimenata i vodene mase u kojoj se prenose metali, vodeni sistemi karakterišu se velikom raznolikošću i specifičnošću raspodele i migracije metala (*Veselinović et al., 1995*). Fizičko-hemijske karakteristike sedimenta (pH vrednost, redoks-potencijal, sadržaj organske materije, gline i sulfida, oksidi gvožđa, aluminijuma i mangana) utiču na pojavne oblike i vezivanje toksičnih komponenti i njihovih metabolite za čestice sedimenta, a time i na njihovu mobilnost, a za posledicu imaju bioakumulaciju i biomagnifikaciju u živim organizmima u manjoj ili većoj meri (*Pfendt, 2002*).

Za razliku od većeg broja organskih toksikanata koji nisu inicijalno prisutni u akvatičnoj i drugim delovima životne sredine, metali kruže kroz biogehemijske procese. Tako, metali koji su prisutni u rekama, mogu biti prirodnog porekla ali naravno i iz antropogenih izvora (ispuštanjem otpadnih voda u prirodna površinska vodena tela) (*Akcaj et al., 2003; Evans et al., 2003; Prego i Cobelo-Garcia, 2003*).

pH vrednost sedimenta ima veliki uticaj na brzinu i pravac hemijskih i biohemijskih reakcija koje se odvijaju u sedimentu. Intenzitet mikrobiološke aktivnosti u sedimentu, mineralizacija organskih materija, razlaganje minerala, rastvaranje teško rastvorljivih jedinjenja, koagulacija i peptizacija koloida i drugi fizičko-hemijski procesi u velikoj meri zavise od reakcija u sedimentu. Smanjenje pH vrednosti vodi ka rastvaranju karbonata i hidroksida, kao i povećanju desorpcije metalnih katjona kroz kompeticiju sa vodonikovim jonim.

Ponašanje metala takođe zavisi od redoks uslova. Redoks sredina u prirodnim vodama je obično kompleksna i u neuravnoteženom stanju, pa može doći do značajnih varijacija interakcija između faza vazduh-voda i voda-čvrsta materija ili voda-sediment. Uticaji na metale mogu se sumirati kao: (1) direktna promena oksidacionog stanja metalnog jona, npr. Fe^{2+} u Fe^{3+} i Mn^{2+} u Mn^{4+} , i (2) redoks promenama u dostupnosti i kompeticiji liganda ili helata.

Smanjenje potencijala kiseonika u sedimentima se može javiti pri procesima kao što je eutrofikacija. Ovo rezultuje promenom hemijskog oblika metala, a samim tim i promenom u rastvorljivosti metala u vodi. Pod redukcionim uslovima u pornoj vodi, metali se pojavljuju kao:

- Sulfidni kompleksi,
- Organski kompleksi Fe i Ni,
- Hloridni kompleksi Mn i
- Hidroksidni kompleksi Cr.

Razvojem oksidacionih uslova, na rastvorljivost metala utiče postepeno prevođenje metalnih sulfida u karbonate, hidrokside, oksihidrokside, okside ili silikate. Tipična redoks sredina u akvatičnim sistemima može se okarakterisati upotrebom Eh-pH dijagrama stabilnosti. Stabilnost metalne faze u funkciji Eh i pH na 25⁰C i pristisku od 1 atm poznat je za mnoge metale (*Dalmacija i Agbaba, 2008*).

2.1.1. Procena dostupnosti metala u sedimentu na osnovu njihove raspodele

Oblik u kom se javljaju metali u sedimentu u velikoj meri je uslovljen karakteristikama samog sedimenta, i uslova koji u njemu vladaju. Sediment se može podeliti u tri sloja: oksični, anoksični i oksično-anoksični.

Oksični sloj je površinski sloj sedimenta koji je u kontaktu sa prekrivnom vodom i kog odlikuje visoka vrednost redoks potencijala (visok sadržaj kiseonika).

On kontroliše izmenu metala između sedimenta i sloja vode u akvatičnim sistemima. Remobilizacija iz oksičnog sedimenta je moguća usled promena uslova vode (na primer promena pH i prisustvo kompleksirajućih agenasa), koji mogu doprineti i ponovnom vezivanju rastvorenih metala za prisutne suspendovane čestice, pa i sedimentaciji (Zoumis et al., 2001; Millward i Liu, 2003).

Anoksični sloj se nalazi na većim dubinama sedimenta i odlikuje se niskim redoks potencijalom. Budući da se u takvim uslovima javlja visok sadržaj sulfidnih jona usled aktivnosti anaerobnih mikroorganizama, neki metali kao što su, na primer, Zn, Cd i Cu, se mogu javiti u obliku teško rastvornih sulfida, što čini efikasnu prirodnu imobilizaciju metala. Remobilizacija je moguća usled izmuljivanja i odlaganja sedimenta, pošto se time menja oksičnost sedimenta.

Oksično-anoksični sloj, koji se nalazi između gore navedenih slojeva sedimenta, a koji još nije značajno ispitan, ima veliku ulogu u kretanju metala kroz sediment.

Širok spektar metala u velikom broju formi se može naći u akvatičnom sedimentu. Različite frakcije metala u sedimentu prikazane su slici 2. Izuzetnu ulogu u distribuciji metala u sistemu sediment-voda ima porna voda koja čini onu količinu vode koja se nalazi između čestica sedimenta. Kao što se može uočiti na slici 2. porna voda je posrednik rastvorenih, a time i biodostupnih oblika metala između sedimenta i vodnog tela.



Slika 2. Vezivanje metala u čvrstoj fazi
(<http://pubs.usgs.gov/of/1995/ofr-95-0831/CHAP2.pdf>)

Rastvaraju se dajući jone ili rastvorne komplekse u intersticijalnoj pornoj vodi, precipitiraju kao organska ili neorganska jedinjenja, ili se vezuju za mesta vezivanja sedimenta. Kompleksnost ponašanja metala u sedimentu i vodi otežava precizno definisanje nivoa na kom će doći do toksičnih efekata. Za metale, primarni problem u sedimentu je toksičnost za bentičke organizme (USEPA, 2001a; Akcay et al., 2003), a smatra se da rastvorena forma metala doprinosi najviše toksičnosti, mada i neki čestični oblici takođe pokazuju toksičnost (Kuang-Chung et al., 2001).

Termin specijacija povezan je sa distribucijom elementa između različitih hemijskih oblika ili vrsta u sedimentu. Distribucija metala u sedimentu može ukazati na potencijalnu opasnost po okolinu kroz način na koji su metali povezani. Interesovanje za ove tehnike je porastao posle povezivanja stepena mobilnosti sa procenom rizika (na primer ukoliko je metal mobilniji, veći je i rizik vezan za njega) (Jain, 2004). Često ukupna koncentracija metala nije dovoljna da definiše toksičnost sedimenta jer različiti sedimenti pokazuju različit stepen toksičnosti u zavisnosti za koju fazu u sedimentu su metali vezani (Pertsemli i Voutsas, 2007).

Faktori sredine koji utiču na deponovanje metala u sedimentu i njihovu funkciju kao metalnih taloga su (Connell i Miller, 1984):

1. **Detritični minerali.** Prisustvo minerala u talogu fine frakcije sedimenta rezultuje obogaćivanjem sedimenta metalima, putem procesa površinske adsorpcije. S druge strane, kvarc, feldspat i karbonati, teže da imaju suprotan efekat.
2. **Sorpcija.** Kapacitete čvrste faze da adsorbuje teške metale opada u nizu: $MnO_2 >$ huminske kiseline $>$ Fe oksid $>$ minerali iz gline. Sorpcioni kapacitet Fe oksida za metale je deset puta manji nego npr. Za Mn oksid. Rashid je još 1971. godine pokazao da od ukupnog kapaciteta vezivanja huminskih materija, približno 2/3 može biti pripisano hemijskoj sorpciji a 1/3 katjonskoj izmeni.
3. **Koprecipitacija sa hidratanim oksidima i karbonatima Fe i Mn.** Pod oksidacionim uslovima, hidratani oksidi Fe i Mn daju visoke efekte smanjenja sadržaja rastvorenih metala. Co, Zn i Cu koprecipitiraju iz prirodne jezerske vode sa hidroksidima Fe i Mn u procentima od 67%, 86% i 98% respektivno. Koprecipitacije sa karbonatima može biti važan mehanizam za depoziciju Zn i Cd kad su karbonati glavna komponenta, a to je kad su drugi supstrati, naročito hidratani Fe oksidi ili organske supstance prisutne u manjoj količini.
4. **Kompleksiranje i flokulacija sa organskim materijama.** U sistemima bogatim sa organskim materijama, uloga oksida Fe i Mn je mnogo manje značajna zbog kompeticije znatno reaktivnije huminske kiseline, organo-gline i oksida pokrivenih organskim materijama. Organski omotač značajno doprinosi kapacitetu adsorpcije sedimenta i suspendovanih materija. Metali kompleksirani sa huminskim kiselinama postaju nedostupni za formiranje sulfida, hidroksida i karbonata i stoga sprečavaju formiranje nerastvornih soli. Hemijski i elektrostatički procesi rezultuju flokulacijom Fe, Al i humata, posebno u morskim zalivima. Stoga je ustanovljeno povećanje koncentracije metala u huminskim supstancama prisutnim u redukcionoj morskoj sredini.
5. **Precipitacija metala.** Količinu sedimenta formiranog u prirodnoj vodi usled direktne precipitacije hidroksida, karbonata i sulfida metala je teško razlikovati od koprecipitata sa drugim supstancama. Primer značaja raznih mehanizama veze i sadržaja odgovarajućih supstrata za vezivanje za sediment u zoni zaliva dat je u Tabeli 2. Proces flokulacije metal-organskog kompleksa i koprecipitacije sa hidratanim oksidom Fe i Mn je od značaja posebno za metale dospele u životnu sredinu usled antropogene aktivnosti.

U kom će se obliku i uolikoj meri naći metali u sedimentu zavisi od vrste metala i osobina sedimenta (minerološki sastav, sadržaj organskih materija, veličina čestica i ukupnih adsorptivnih površina, redoks potencijal, pH, temperatura itd.). Metali se u sedimentu mogu naći u šest frakcija i u zavisnosti od toga za koju su fazu

vezani pokazuju različit stepene mobilnosti (*Mossop i Davidson, 2003; Hlavay et al., 2004; Pertsemli i Voutsas, 2007*):

1. **Rastvoreni metali** su oni koji se nalaze u vodi (pornoj vodi) u obliku anjonskih i katjonskih organskih i neorganskih (npr. karbonatnih) kompleksa i hidratiranih jona čija je rastvorljivost veća pri nižim pH. *Izmenljivu frakciju metala* čine oni koji su slabo vezani za koloidne čestice. U ovim oblicima metali pokazuju izuzetnu mobilnost, koja se može znatno povećati usled jonske izmene sa porastom sadržaja katjona (npr. tvrdoća vode). Ove frakcije čine *mobilnu frakciju metala*. Ona može nastati usled desorpcije sa gline i drugih supstrata usled formiranja rastvornih organskih i neorganskih kompleksa.
2. Metali asocirani sa karbonatnim mineralima čine **karbonatnu frakciju** koja može biti novoprecipitirana u sedimentu. Promena pH vrednosti značajno utiče na mobilnost metala u ovom obliku tako što se sniženjem pH povećava rastvorljivost karbonata, a time i oslobađanje adsorbovanih jona teških metala. Promena pH vrednosti može uslediti npr. nakon kiselih kiša. Iz ove frakcije se metali mogu lako mobilisati, pa se može opisati kao *lako mobilna frakcija*.
3. Metali asocirani sa Fe-Mn oksidima (**Fe-Mn oksidna frakcija**) pokazuju srednju mobilnost, a što zavisi i od redoks uslova sredine, jer ukoliko sredina postane anoksična može doći do mobilizacije asociranih metala. U tom slučaju se, međutim, metali mogu adsorbovati na sulfidnim mineralima i taložiti u obliku sulfida. Promena redoks potencijala sredine se dešava u slučaju visokog sadržaja organskih materija u akvatičnom sistemu koje podležu procesu oksidacije, pa potrošnjom kiseonika sredina postaje anoksična. Promena redoks potencijala sedimenta je jedan od najvažnijih procesa koji kontroliše mobilnost teških metala. Mobilnost metala adsorbovanih na Fe-Mn okside je veća nego u slučaju kada su asocirani sa sulfidima. Frakcija metala vezana za Mn okside čini *lako-redukujuću*, a za Fe okside *srednje-redukujuću frakciju*. U okviru ove frakcije postoji razlika između metala vezanih za amorfni i kristalni Fe oksid.
4. **Organska frakcija** podrazumeva metale koji su vezani za organsku materiju (detritus, živi organizmi, huminske kiseline itd.). Metali u ovom obliku pokazuju srednju mobilnost, ali usled oksidacije organskih materija može doći do povećanja mobilnosti.
5. Metali se mogu javljati asocirani sa sulfidnim mineralima (**sulfidna frakcija**) u anoksičnim uslovima ili precipitirani u obliku sulfida. Mobilnost ovako vezanih metala zavisi od uslova sredine budući da povećanje sadržaja kiseonika (oksična sredina) može dovesti do njihovog oslobađanja. Ovi oblici su, inače, manje rastvorljivi od oksidovanih formi. Povećanje sadržaja kiseonika u sedimentu može uslediti izmeštanjem akvatičnih zona u toku oluja, izmuljivanjem et al.
6. Frakcija metala koja podrazumeva one inkapsulirane u kristalnu strukturu (**kristalna frakcija**) nije biodostupna i ne predstavlja količinu metala koja ima potencijalni toksični efekat na organizme. Oni čine **rezidualnu frakciju** metala.

Zbog mogućnosti distribucije metala u različite geohemijske faze sedimenta ukazala se potreba za razvijanjem metoda koje bi pružile relevantne i brze informacije o njihovom prisustvu u različitim frakcijama budući da se odlikuju različitom biodostupnošću, mobilnošću ili ekotoksičnošću.

Da bi se dobili podaci o ukupnom, dostupnom i potencijalno dostupnom sadržaju teških metala, a time i o mobilnosti, biološkoj i fizičko-hemijskoj

dostupnosti, ali i o mogućem poreklu teških metala u sedimentu često se koristi metod sekvencijalne ekstrakcije (*Tessier i Cambell, 1987; Calmano et al., 1993; Zoumis et al., 2001; Fan et al., 2002; Jain, 2004*).

Sekvencijalna ili frakciona ekstrakcija je metoda kojom se sukcesivnom primenom ekstrakcionih sredstava rastuće ekstrakcione moći, selektivno rastvaraju sasvim određene, specifično vezane frakcije teških metala iz istog uzorka geološkog materijala (sedimenta ili zemljišta).

Princip sekvencijalne ekstrakcije teških metala zasniva se na shvatanju da metali mogu da formiraju sa čvrstom fazom sedimenta veze različite jačine i da te veze mogu biti postupno raskinute, delovanjem reagenasa rastuće jačine, pri čemu se pojedinačne faze ekstrakcije definišu na osnovu funkcije ili oblika vezanosti metala. Prednost ovog analitičkog postupka je u tome što omogućava istovremeno sagledavanje različitih oblika postojanja teških metala u sedimentu, što se ne može postići primenom pojedinačnih ekstrakcionih metoda (*Sahuquillo et al., 2003*).

Ne postoji jedinstvena procedura za sekvencijalnu ekstrakciju. Nije strogo definisano koji se rastvori koriste u te svrhe budući da na ove procese u značajnoj meri utiču karakteristike samog sedimenta i kvalitativni sastav metala u njemu. Iz tih razloga mora se pažljivo izabrati koji će se reagensi koristiti za konkretni uzorak sedimenta. Tehnike ekstrakcije metala za definisanje njihovog sadržaja u različitim frakcijama se mogu primeniti za oksidni i anoksidni sediment (*Tessier i Cambell, 1987; Calmano et al., 1993; Li et al., 2000; Zoumis et al., 2001; Fan et al., 2002*).

Faktori koji utiču na efikasnost ekstrakcije metala su (*Hlavay i sar., 2004*):

1. **Karakteristike ekstraktanata** podrazumevaju hemijske i fizičke osobine reagenasa koje mogu biti interferirajuće kako u toku ekstrakcije tako i u toku analize. Efikasnost ekstrakcije može biti efikasnija povećanjem koncentracije reagenasa ili povećanjem jonske jačine rastvora. Ekstraktanti sa velikom puferskom moći (na primer AcNH_4) ili bez puferskog kapaciteta (na primer MgCl_2) se mogu koristiti za ekstrakciju. Odnos rastvor reaktanata/sediment ima uticaja na rezultate. Ako je kapacitet ekstrakcije reagenasa dovoljan da rastvori metale u širokom opsegu rastvor/sediment odnosa, tada svako povećanje zapremine reagenasa dovodi do razblaženja rastvora dobijenog nakon ekstrakcije.
2. **Eksperimentalni parametri** kao što su *temperatura, vreme i intenzitet mešanja*, takođe, utiču na efikasnost ekstrakcije. Temperatura ne utiče značajno na ekstraktabilnost metala, u opsegu sobne temperature (20-25°C), ali se mora uzeti u obzir prilikom interpretacije manjih razlika u rezultatima. Vreme trajanja ekstrakcije je izuzetno bitno budući da se sa povećanjem vremena povećava i efikasnost ekstrakcije. Ono se može kretati od nekoliko sekundi do nekoliko dana u zavisnosti od osobina sedimenta i u najvećoj meri od veličine čestica koje ga čine. Mešanje i mućkanje povećavaju efikasnost dospevanja reagenasa do površine kristala na kojim su adsorbovani metali (kinetika transporta), dok ne utiču na proces oslobađanja jona sa površine (kinetika reakcija na površini).
3. **Ekstrakcione sekvence**. Kada se izaberu odgovarajući reagensi za ekstrakciju na osnovu njihovog jonoizmenjivačkog kapaciteta ili kapaciteta redukcije/oksidacije potrebno je da se definišu konkretni uslovi za svaki korak ekstrakcije. U okviru svake sekvence neophodno je poznavati selektivnost, procese readsorpcije i redistribucije koji se odvijaju.
4. **Osobine sedimenta**. Matriks može uzrokovati kontaminaciju uzorka kao i smanjenje koncentracije ekstrahovanih metala usled njihove ponovne sorpcije

pomoću sedimenta. Heterogenost sedimenta podrazumeva prisustvo čestica različitih dimenzija, što utiče na uniformnost ekstrakcije, na šta utiče i fizička asocijacija raznih čvrstih frakcija.

Rezultati mogu varirati sa istim reagensima, pH, temperaturama, jačinom ekstrakcionog rastvora kao i odnosom tečno-čvrsto. Ni jedna od ekstrakcionih faza nije dovoljno specifična, ali su sredstva odabrano tako da minimiziraju solubilizaciju drugih frakcija (*Sahuquillo et al., 2003*).

Najčešće se koriste dve procedure sekvencijalne ekstrakcione procedure (SEP):

(1) SM&T (Standards, Measurement and Testing Programme EU, bivši BCR) je razvio standardizovanu proceduru sekvencijalne ekstrakcije i formirao sertifikovani referentni materijal za frakcionu ekstrakciju metala (tabela 1) Prema ovoj proceduri, metali se mogu razvrstati u tri, odnosno četiri frakcije (*Ure et al., 1993; Ure, 1995; Rauret et al., 1999; Sahuquillo et al., 2003*).

Prednost metode: postoji sertifikovani referentni materijal pa je moguće ustanoviti preciznost i tačnost i izvršiti validaciju analitičke procedure.

Za određivanje mobilne frakcije često se modifikuje ova procedura pri čemu se kao ekstraktanti u prvom koraku mogu koristiti:

- a. voda ili razblaženi rastvori soli (jonska snaga <0,01 mol/l),
- b. neutralni rastvori soli bez pH puferskog kapaciteta (na primer $MgCl_2$),
- c. rastvori soli sa pH puferskim kapacitetom (na primer amonijumacetat- $AcNH_4$)
i
- d. organski kompleksirajući agensi (na primer etilendiamintetrasirćetna kiselina - EDTA).

Tabela 1. SM&T sekvencijalna ekstrakciona procedura

Ekstrakcioni korak	Ekstrakciono sredstvo	Frakcija
1	0,11 mol/l CH_3COOH	izmenljiva, vodorastvorna i kiselorastvorna faza – frakcija vezana za karbonate
2	0,1 mol/l $NH_2OH \cdot HCl$ pH=2	Fe-Mn oksidna/hidroksidna
3	8,8 mol/l H_2O_2 , 1 mol/l CH_3COONH_4	Organska materija/sulfidna
Rezidualna frakcija (vrsta digestije nije definisana), npr. carska voda		Rezidualna silikatna

U poslednje vreme originalni protokol sekvencijalne ekstrakcione procedure je modifikovan u drugom koraku, zbog snažnog uticaja pH, koji može dovesti do nedovoljno reprodukovanih uslova. Modifikacija se bazira na sniženju pH vrednosti sa 2 na 1.5 i na povećanju koncentracije redukujućeg agensa (hidroksilamin-hidrohlorida). Ova modifikacija se pokazala posebno pogodnom za Cr, Cu i Pb (*Sahuquillo et al., 2003*). Praćenjem procesa ekstrakcije u model sedimentima utvrđeno je da sirćetna kiselina (CH_3COOH) oslobađa metale asociране sa karbonatima, kaolinitom, kalijum-feldspatom i ferihidritom.

Hidroksilamin-hidrohlorid ekstrahuje metale sa montmorilonita i mangan-oksida kao i nikal iz huminskih kiselina. Oksidi gvožđa se u većini ekstrahuju sa sirćetnom kiselinom. Zn asociran sa huminskim kiselinama se raspoređuje između ova dva reaktanta. Treći ekstraktant za koji se očekuje da oslobađa metale sa organskog i sulfidnog materijala, ekstrahuje značajno jedino Cu sa huminskih kiselina (*Whalley et al., 1995*). Preporučuje se digestija carskom vodom ($\text{HNO}_3:\text{HCl}=3:1$) za određivanje rezidualnih frakcija nakon BCR ekstrakcione procedure za poređenje sa digestijom carskom vodom originalnog materijala. Ova procedura se pokazala efikasnom za sledeće metale: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn.

(2) Sekvencijalna ekstrakcija prema Tessier-u i sar. (1979) – je najviše korišćena metoda za determinaciju metala asociranih sa specifičnim fazama sedimenta i to u obliku sledećih frakcija:

- izmenljiva,
- karbonatna,
- Fe-Mn oksidna,
- organska/sulfidna, i
- rezidualna frakcija.

U tabeli 2. navedene su originalne ekstrakcione metode za pojedine frakcije po Tessier-u. Ova tehnika se uspešno koristi za sediment sledećih karakteristika: neutralna pH vrednost, visok sadržaj hlorida, mali sadržaj karbonata, srednji sadržaj organskih materija i Fe-oksida (*Tessier et al., 1979*). Mnogi istraživači koriste ovu ekstrakcionu tehniku uglavnom u adaptiranom ili modifikovanom obliku (*Hirner, 1992; Li et al., 1995*).

Modifikacije ove procedure su usledile usled analize različitih tipova sedimenta i posebnog interesa za pojedine elemente ili grupe elemenata.

Nedostaci ove metode su pre svega promenljiva efikasnost ekstrakcije, nedovoljno razdvajanje pa čak i preklapanje pojedinih frakcija. Prvenstveno je osmišljena za proučavanje sedimenta, a vremenom prilagođena i za frakcionisanje teških metala u zemljištu.

Na osnovu rezultata sekvencijalne ekstrakcione procedure može se uraditi i procena rizika – računanjem takozvanog koda procene rizika odnosno procenta metala koji se nalazi u izmenljivoj, odnosno karbonatnoj frakciji (*Jain, 2004*).

Smatra se da je sediment koji u izmenljivoj i karbonatnoj frakciji, sadrži manje od 1% ukupnih metala siguran za okolinu, odnosno da nema rizika po okolinu (tabela 3). Sediment koji iz iste frakcije oslobađa na primer 50% ukupnih metala smatra se visoko opasnim po okolinu i metali se lako mogu uključiti u lanac ishrane (*Perin et al., 1985; Jain, 2004*).

Takođe se na osnovu rezultata sekvencijalne ekstrakcione procedure može proceniti poreklo metala u sedimentu. Smatra se da su metali u adsorptivnoj, izmenljivoj i karbonatnoj fazi, slabije vezani, lakše i brže biodostupni, i da su zbog toga antropogenog porekla. Metali u inertnoj, rezidualnoj frakciji ukazuju na prirodno poreklo (*Förstner, 1983; Blasco et al., 2000; Jain, 2004*).

Tabela 2. Procedura sekvencijalne ekstrakcije po Tessier-u korišćena za kvantifikaciju metala raspoređenih u različitim geohemijskim fazama sedimenta (Tessier et al., 1979)

Ekstr. korak	Ekstrakciono sredstvo	Frakcija
1	Rastvori neutralnih soli visokih koncentracija (jonskih sila) zbog potpunije jonske izmene i desorpcije 1M MgCl ₂ pri pH=7 ili 1M NaOAc pri pH=8,2	IZMENLJIVA ILI SORPTIVNA (ADSORPTIVNO I JONOIZMENJIVAČKI) VEZANA frakcija adsorbovanih jona koje uzorak geološkog materijala može otpustiti, a da ne dođe do primetne razgradnje neke od njegovih mineralnih faza. Količina metala u ovoj frakciji određena je procesima adsorpcije i desorpcije.
2	Ekstrakcijom se rastvaraju karbonati, pri čemu u rastvor prelaze i jonske vrste koje su sa njima koprecipitovane 1 M NaOAc pri pH=5	KARBONATNA METALI VEZANI ZA KARBONATE I SPECIFIČNO ADSORBOVANI sadržaj metala u ovoj frakciji u velikoj meri zavisi od pH vrednosti sedimenta.
3	Slaba redukciona sredstva koriste se za selektivnu redukciju (rastvaranje) hidratizanih oksida mangana, ali i za redukciju najmobilnije frakcije amorfni oksida gvožđa. U rastvoru će se detektovati i prisustvo mikroelemenata koji su u ovim oksidima bili koprecipitovani i oksidovani. 0,04 M NH ₂ OH · HCl u 25% AcOH	Fe/Mn OKSIDNA/HIDROKSIDNA METALI OKLUDOVANI NA OKSIDIMA/HIDROKSIDIMA GVOŽĐA I MANGANA frakcija okludovanih metala nalazi se pod uticajem promena redoks potencijala, odnosno u anaerobnim uslovima je termodinamički nestabilna.
4	Na povišenoj temperaturi razaraju organsku materiju pa se oslobađaju kompleksno vezani metalni joni. Istovremeno se razlažu i sulfidi. 0,02 M HNO ₃ i 30% H ₂ O ₂ pri pH=2	ORGANSKA METALI VEZANI ZA ORGANSKU MATERIJU pod oksidacionim uslovima dolazi do pojačane mineralizacije organske materije, pri čemu dolazi do oslobađanja metala iz ove frakcije.
5	Jake koncentrovane mineralne kiseline i kombinacije mineralnih kiselina: HF/HClO ₄ HNO ₃ /HClO ₄ HNO ₃ HCl/HNO ₃ /HF HNO ₃ /HF HCl/HNO ₃	REZIDUALNA METALI STRUKTURNO VEZANI U SILIKATIMA sa ekohemijskog aspekta najmanje interesantna faza jer obuhvata silikatne i oksidne minerale i u njih strukturno inkorporirane metalne jone, dakle onu frakciju metala koja se u prirodnim uslovima praktično ne može mobilizovati iz geološkog materijala.

Tabela 3. Procena rizika na osnovu procenta metala u izmenljivoj i karbonatnoj frakciji sedimenta u odnosu na ukupnu koncentraciju metala u sedimentu

Procena rizika	Kriterijum %
Nema	<1
Nizak	1-10
Srednji	11-30
Povišen	31-50
Visok	>50

U poslednjoj deceniji, značajna pažnja je usmerena na ispitivanje frakcionacije, distribucije metala u različitim fazama rečnog sedimenta. *Rauret et al.* (1988) su ispitivali distribuciju bakra i olova u reci Tenes (Španija) dok su *Pardo et al.* (1990) definisali frakcionaciju cinka, kadmijuma, olova, bakra, nikala i kobalta i sedimentu reke Pisuerga (Španija) da bi ukazali na stepen zagađenja ovih vodenih sistema ali i na mogućnost remobilizacije kontaminanata. *Jardo i Nickless* (1989) su ispitivali hemijske asocijacije cinka, kadmijuma, olova i bakra u zemljištu i sedimentu Engleske i Velsa. U većini uzoraka, ovi metali su bili vezani za sve hemijske forme. *Tessier et al.* (1980) su ispitivali specijaciju kadmijuma, kobalta, bakra, nikla, olova, cinka, gvožđa i mangana u sedimentu St. Francois reke (Quebec, Canada). *Elsokkary i Muller* (1990) su se time bavili u reci Nil, u Egiptu i ukazali su da je visok procenat hroma, nikla i olova vezan za organsku materiju i sulfide, dok je kadmijum u najvećem procentu vezan za karbonatnu frakciju. Iako je ukazano na važnost frakcionacije metala u sedimentu sa ovim ispitivanjima je naša zemlja tek nedavno počela da se bavi i za sada ne postoji dovoljno literaturnih podataka.

Sekvencijalna ekstrakciona procedura je veoma korisno oruđe i pri određivanju mogućnosti primene remedijacionih tehnika ali i same efikasnosti uklanjanja zagađenja. Ova ispitivanja su za sada uglavnom primenjena za remedijaciju zemljišta.

Smatra se da su izmenljiva, karbonatna i redukujuća frakcija podložne tehnikama ispiranja zemljišta (*Li et al., 1995*). Uklanjanje rezidualno vezane frakcije metala možda nije ekonomski isplativo ili neophodno zbog toga što su metali u ovim frakcijama najmanje biodostupni. *Papadopoulos et al.* (1997) su ukazali da HCl nije efikasan u uklanjanju rezidualnih metala iz sedimenta, dok se mobilna frakcija efikasno uklanja sa HCl.

Mulligan et al. (2001) su pokazali da je 90% cinka u sedimentu prisutno u karbonatnoj i oksidnoj frakciji. Bakar je u organskoj frakciji bio vezan sa 70%. SEP je nakon pranja sedimenta različitim surfaktantima ukazala da biosurfaktanti, rhamnolipid i surfaktin mogu ukloniti organski vezan bakar kao i karbonatno i oksidno vezan cink. Ali, za određivanje efikasnosti remedijacionih metoda nisu dovoljni samo podaci sekvencijalne ekstrakcione procedure nego je potrebno izvršiti dodatna ispitivanja, pre svega različite testove izluživanja.

Sekvencijalna ekstrakciona procedura je omogućila naučnicima da poredi specijalnu distribuciju metala u sedimentu (*Tessier i Campbell, 1987; Calmano et al., 1993; Li et al., 2000; Zoumis et al., 2001; Fan et al., 2002*) i da proučavaju fizičko-hemijske faktore koji utiču na biodostupnost i toksičnost (*Förstner, 1989*). Poređenja distribucije metala u sedimentu su visoko specifična za svaki sediment, ali mogu omogućiti objašnjenje pojave toksičnosti u određenim sedimentima na osnovu raspodele u fazama.

Istraživanja su pokazala da su Fe i Mn oksidi/hidroksidi uz organsku materiju izuzetno važna mesta vezivanja metala u sedimentu (*Saulnier i Mucci, 2000; Li et al., 2000; Zoumis et al., 2001; Fan et al., 2002*) a da u anoksičnom sedimentu dominira građenje metalnih sulfida (*Di Toro et al., 1990; Caetano et al., 2002*). Često se koncentracija kontaminanata u pornoj vodi uzima kao mera njegove toksičnosti, čak u novijim istraživanjima i pre ukupne koncentracije metala u sedimentu, i zato se smatra da bi u novijim praćenjima kvaliteta sedimenta trebalo kao obavezni parametar uvesti i parametar kvaliteta porne vode u odnosu na koncentraciju metala (*Ma et al., 2000*).

U skorije vreme, velika pažnja se posvećuje ka razvijanju metoda koja bi u jednom koraku mogle dati pouzdanu informaciju o sadržaju metala koji je potencijalno štetan za životnu sredinu, a koje bi bile jednostavne i pogotovo poželjne za monitoring programe i istraživanja koja zahtevaju analizu velikog broja uzoraka, odnosno ekstrakcionim tehnikama u jednom koraku.

Ekstrakcija metala u oksičnom sedimentu se može vršiti u jednom koraku i to za određivanje biodostupne količine. Kao ekstrakcioni agensi se mogu koristiti EDTA, DTPA (dietilentriaminpentasilirćetna kiselina) i sirćetna kiselina.

Prema literaturnim podacima (*Sutherland, 2002*), kao pogodne za ekstrakciju metala iz sedimenta u jednom koraku, su se pokazale metode kisele ekstrakcije uz mikrotalasno zagrevanje. Posledica ovakvog načina ekstrakcije je manjak informacija o sadržaju metala u pojedinačnim geohemijskim fazama. *Bettiol et al. (2008)* navodi da se ekstrakcija sa 1 mol/l HCl pri mikrotalasnom zagrevanju može primeniti kao pogodna za definisanje biodostupnih oblika metala (Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, Cd, Cr, Ni i V), osim limitirajućeg faktora nepotpunog rastvaranja pirita.

2.2. KRITERIJUMI KVALITETA SEDIMENTA

Kvalitet sedimenta je važna komponenta u programima zaštite i kontrole kvaliteta vode. Ocena kvaliteta sedimenta obuhvata fizičko-hemijsku karakterizaciju, testove toksičnosti, i/ili bioakumulacione testove, kao i analize bentičke zajednice. Važnost vezivanja supstanci za sediment kao faktor uticaja na sredinu je u velikoj meri u prošlosti bio podcenjen (*Van Der Kooij et al., 1991*). Tri faktora su uticala da problem kvaliteta vode ne može biti vezan samo za rastvorene supstance i vodenu fazu. Prvi je razvijanje liste prioriternih polutanata na kojoj su se našla jedinjenja koja su u vodi slabo rastvorna; drugi je obuhvatio mogućnost desorpcije a treći je ekonomski faktor. Aktivnosti u lukama, razni oblici bagerisanja, rastuća svest o zagađenju sedimenta i prateći visoki troškovi operacija prečišćavanja, ukazali su da je prevencija jeftinija od sanacije. Svi ovi faktori i mogućnost upravljanja procenom rizika ubrzali su potrebu za formiranjem kriterijuma kvaliteta sedimenta (*Van Der Kooij et al., 1991; Zarull et al., 1999*).

Rečni sedimenti se u mnogim zemljama ispituju već više decenija, ili u okviru rutinskog monitoringa ili u okviru posebnih programa, ali još uvek nema koncenzusa oko homogene klasifikacije sedimenata. Jedan od mogućih načina procene kvaliteta sedimenta jeste razvijanje kriterijuma kvaliteta sedimenta za svako jedinjenje i poređenje postojećeg stanja sa propisima što je znatno otežano zbog složenih fizičko-hemijskih interakcija u sistemu sediment/voda.

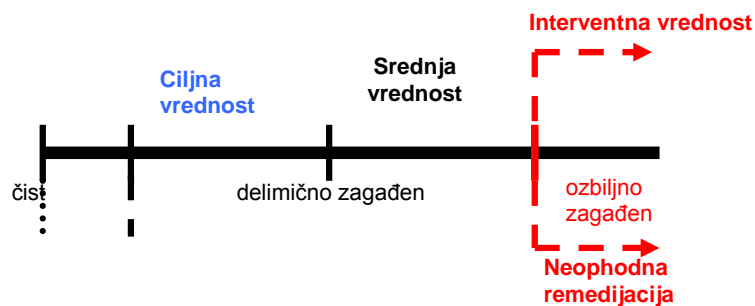
Za našu zemlju je interesantna regulativa vezana za kvalitet sedimenta iz celog sveta ali pre svega propisi Evropske Unije i zemalja iz bliskog okruženja sa kojim imamo intenzivnu bilateralnu saradnju u oblasti vodoprivrede, monitoringa i zaštite kvaliteta voda. Većina podunavskih zemalja usklađuje svoje propise sa propisima

Evropske Unije. Evropska Unija je 1992. godine donela odluku da se u razmatranjima i upravljanju kvalitetom ambijentnih voda umesto korisničkog primeni ekosistemski pristup.

U sklopu novog "ekosistemskog" načina koncipiranja propisa i regulativa o kvalitetu ambijentnih voda, zemlje EU su uvele novi parametar. Pored fizičko-hemijskog i mikrobiološkog parametra uveden je i biološki parametar čime je okvir monitoringa proširen na sediment i biotu. Posebna pažnja pridana je rezistentnim organskim supstancama (pesticidima, polihlorovanim bifenilima, policikličnim aromatičnim ugljovodonicima et al.) kao i teškim metalima koji se biokoncentrišu u tkivima i prenose kroz lance ishrane. Ekosistemski pristup klasifikaciji posebnu pažnju takođe obraća i na potrebu postavljanja kriterijuma za kvalitet sedimenta zbog svojih specifičnosti, snažne tendencije ka sorpciji na česticama u vodi, taloženju i koncentrisanju u rečnom sedimentu.

Jedan od mogućih načina za ocenu potencijalnog rizika prisutnih toksičnih jedinjenja u sedimentu je razvijanje kriterijuma kvaliteta sedimenta za svako jedinjenje i kompariranje postojećih koncentracija sa propisima što je i u skladu sa „ekosistemskim“ pristupom. Holandija i Kanada su zemlje koje imaju dugu tradiciju legislative u ovoj oblasti i prednjače u razvoju kriterijuma i regulative o kvalitetu sedimenta.

Holandski sistem klasifikacije sedimenata (*Ministry of Transport and Public Works, 1994; Vierde Nota Waterhuishouding, Ministerie V&W, 1998; Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate-General for Environmental Protection, 2000*) podrazumeva četiri klase na osnovu rizika po okolinu (tabela 4, slika 3) i obuhvata teške metale i organske mikropolutante. Baziran je na tri nivoa rizika na osnovu podataka za toksičnost i ekotoksičnost. Prvi nivo rizika je "zanemarljiv rizik" (sa ovog nivoa su izvedene ciljne vrednosti, a kada su prirodne koncentracije više, neophodno ih je uzeti u obzir). Sledeći nivo rizika je "maksimalno dozvoljeni rizik" koji je vezan za koncentracije pri kojima nema efekata (NOEC) i na osnovu tih vrednosti izvedene su tzv. "srednje vrednosti". Treći nivo rizika predstavlja "izuzetno visok rizik" izveden na osnovu NOEC za kratkotrajne efekte na organizme i maksimalno dozvoljenog rizika za ljude. Ovaj nivo rizika odgovara interventnoj vrednosti. U skladu sa Holandskim Aktom o zaštiti zemljišta koncentracije iznad ove vrednosti znače da postoji zakonska obaveza remedijacije zemljišta, podzemne vode ili sedimenta. Naša zemlja nema odgovarajuće propise za procenu kvaliteta sedimenta kao ni za niz akcija vezanih za problem kvaliteta sedimenta (monitoring, izmuljavanje, iskopavanje, tretman, remedijaciju).



Slika 3. Holandski sistem klasifikacije sedimenta

Ciljne i interventne vrednosti prema holandskom zakonodavstvu se odnose na standardni sediment/zemljište koji sadrži 10 % organske materije i 25 % mineralne frakcije čestica veličine < 2 µm (gline). Da bismo mogli porediti rezultate analize sedimenta sa vrednostima datim u holandskom zakonodavstvu neophodno je vršiti odgovarajuće korekcije vrednosti na osnovu sadržaja organske materije i udela gline (Ministry of Transport and Public Works, 1994; *Vierde Nota Waterhuishouding*, Ministerie V&W, 1998; Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate-General for Environmental Protection, 2000). Na osnovu matematičkog modela kojim se vrši korekcija rezultata računa se klasa kvaliteta sedimenta. Najlošiji rezultat po pojedinačnim parametrima određuje konačnu klasu sedimenta.

Nedostatak holandske klasifikacije:

1. Zasniva se na ukupnim koncentracijama kontaminanata, pa i pored korekcije procenjen rizik često prevazilazi stvarni rizik.
2. Neophodna istraživanja radi potpunog razumevanja procesa koji definišu biodostupnost i razvijanja kvantitativnih opisnih modela za ove procese.
3. Neophodno razvijanje hemijskih i bioloških testova za bržu i lakšu procenu biodostupnosti, a time i kvaliteta sedimenta i procenu rizika po okolinu.

Tabela 4. Holandski sistem klasifikacije sedimenta

Klasa	Nivo rizika	Napomena
0	< ciljna vrednost	Prirodni fon. Sedimenti mogu biti korišćeni bez posebnih mera zaštite
1 i 2	> ciljna vrednost i < srednja vrednost	Neznatno zagađeni sedimenti Raspodela bez mera zaštite u pojasu širine 20 m.
3	> verifikaciona vrednost i < vrednost koja zahteva intervenciju	Zagađeni sedimenti. Nije dozvoljena distribucija. Čišćenje ili čuvanje u depou će biti neophodno radi zaštite okoline od zagađenja.
4	> vrednost koja zahteva intervenciju	Izuzetno zagađeni sedimenti. Obavezna remedijacija. Čišćenje i čuvanje u deponiji bi bilo neophodno radi zaštite okoline od zagađenja.

U Kanadi (CCME, 1995), MDK pojedinih supstanci izvedene su po još oštrijim kriterijumima. Niža vrednost predstavlja ISQGs (interim sediment quality criteria), tzv. privremene preporuke koje su dobijene teorijskim putem i iznad kojih je moguć uticaj na akvatične organizme. Druga, veća vrednost je koncentracija (PEL-probable effect level) iznad koje je empirijski verovatan uticaj na akvatične organizme.

Kanadske preporuke za protekciju akvatičnog života, tj. za kvalitet sedimenta su izvedene iz dostupnih toksikoloških informacija o biološkim efektima jedinjenja ili elemenata koja su u sedimentu ili imaju veze sa njim. Rezultujuće preporuke obezbeđuju naučne osnove koje se dalje mogu koristiti za procenu, zaštitu i povećanje kvaliteta sedimenta. Mogu omogućiti procenu toksikološkog značaja podataka hemijskih ispitivanja sedimenta, i tako fokusirati pažnju na određenim mestima i ukazati na potrebu za njihovom remedijacijom ukoliko je neophodno, predvideti uticaj različitih sektora na akvatične sredine, oceniti efektivnost predložene ili postojeće menadžment strategije. Tokom implementacije ovih preporuka, moramo biti oprezni u oceni biološkog značaja koncentracije jedinjenja u sedimentima različitih tipova.

Potencijal negativnog efekta, mora biti procenjen u korelaciji sa drugim informacijama (prirodni fon jedinjenja, biološki testovi, AVS, TOC i dr).

U tabeli 5 su prikazane "target" i interventne vrednosti za metale prema holandskim preporukama kao i ISQ/PEL vrednosti prema kanadskim preporukama.

Pošto sediment pokazuje velike specifičnosti u zavisnosti od mesta uzorkovanja ("site-specific") moguće su modifikacije koje će uključiti sve relevantne karakterisitike datog mesta koje utiču na toksičnost i preporuke prilagođene na taj način mogu biti manje, veće ili jednake postojećim.

Američka agencija za zaštitu životne sredine (USEPA) je formirala skicu direktiva za zdrav sediment, tj. onakav sediment koji neće imati negativan uticaj na akvatični život i zdravlje čoveka. Ova skica direktiva je formirana na osnovu podataka prikupljenih u periodu od 1990. do 1999. godine nizom monitoring programa sprovedenih širom Sjedinjenih američkih država. Prikupljeni podaci su sadržali rezultate analize hemijskog sastava sedimenta i organizama (analize hemijskih kontaminanata u u sedimentu i u organizmima) kao i rezultate testova toksičnosti i omogućili su formiranje baze podataka o nacionalnom kvalitetu sedimenta (US EPA, 2001).

Tabela 5. MDK metala u sedimentu po holandskim i kanadskim preporukama (Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate-General for Environmental Protection, 2000; Canadian Council of Ministers of Environment, 2001)

Parametar	Sediment (mg/kg)			
	Holandska "target" vrednost	Holandska interventna vrednost	Kanadska teorijski moguća vrednost uticaja	Kanadska empirijski verovatna vrednost uticaja
Kadmijum	0,8	12	0,6	3,5
Hrom	100	380	37,3	90
Bakar	36	190	35,7	197
Olovo	85	530	35	913
Nikl	35	210	-	-
Cink	140	720	123	315

Uzorci sedimenta se na osnovu mogućeg negativnog dejstva na akvatični život i čoveka svrstavaju u tri grupe: **I** - verovatan negativan uticaj, **II** - moguć negativan uticaj i **III** - nema negativnog uticaja.

Hemijska karakterizacija sedimenta uključila je nacrt kriterijuma za kvalitet sedimenta (SQCs-sediment quality criteria), vrednosti efekta umerenog dejstva (ERMs-effects range median), nivoe mogućeg efekta (PELs-probable effect level), nivoe praga toksičnog efekta (TETs- toxic effect threshold), nivo ozbiljnog efekta (SEL-severe effect level) i PEL-HA28 -verovatan efekat za *Hyaella azteca* (probable effect level for *Hyaella azteca*). Ovi parametri su izvedeni na osnovu obimnih studija niza istraživača i istraživačkih centara 1657 uzoraka iz 92 objavljenih izveštaja koje je objedinio MacDonald (tabela 6) (US EPA, 2001; Mac Donald et al., 2000). Podaci za PEL, SEL, TET, ERM i PEL-HA28 se odnose na rezultate testova

određivanja toksičnosti u trajanju od 10 do 28 dana sa amfipodom *Hyalella azteca* ili sa *Chironomus* ili *C. riparius* u trajanju od 14 dana i predviđaju koncentracioni nivo kontaminanta u smislu zaštite bentičkih vrsta koje su izabrane za reprezentive čitave akvatične zajednice, i računane su na suhu masu sedimenta.

Tabela 6. Preporuke za kvalitet sedimenta (Mac Donald et al., 2000)

Parametar	PEL	SEL	TET	ERM	PEL-HA28
Metali (mg/kg)					
Kadmijum	3,53	10	3	9	3,2
Hrom	90	110	100	145	120
Bakar	197	110	86	390	100
Olovo	91,3	250	170	110	82
Nikl	36	75	61	50	33
Cink	315	820	540	270	540

3. REMEDIJACIJA SEDIMENTA

Iako su tehnike za remedijaciju zemljišta u velikoj meri razvijene malo se zna o remedijaciji sedimenta. Osobine sedimenta se mogu u velikoj meri razlikovati od osobina zemljišta i tehnologije adekvatne za zemljište ne moraju odgovarati sedimentu (Mulligan et al., 2001).

Visok sadržaj gline, fine frakcija sedimenta i organske materije su najznačajnije komponente u sedimentu. Izmuljavanje je često neophodno ili zbog zagađenosti sedimenta ili iz navigacionih potreba. Karakterizacija, analiza i procena sedimenta je neophodna pre transporta, tretmana i odlaganja (Lee, 2000).

Kada se karakterizacijom sedimenta i procenom rizika utvrdi da je sediment zagađen iznad nivoa koji zahteva remedijaciju neophodno je pristupiti njegovoj remedijaciji. Način remedijacije treba odabrati sagledavanjem (USEPA, 1993a, b; 1995; 1998; 2002; 2005):

- karakteristika lokaliteta (hidrodinamika, obližnji resursi i infrastruktura, dubina vode i sl.);
- specifičnosti projekta (veličina zagađene zapremine ili površine, zakonski okvir prema kome će se projekat proceniti i sl.);
- specifičnosti sedimenta (vrsta zagađenja, koncentracija, fizičke karakteristike sedimenta i prisustvo otpada (delova automobila, kamenje i sl.) u sedimentu što može da ograniči izmuljivanje, pokrivanje ili tretman sedimenta).

Veoma je bitno pri tome napraviti balans između zaštite životne sredine i ekonomske efikasnosti. Remedijacione tehnike često su ekonomski neprihvatljive zbog velike zapremine zagađenog sedimenta, ali i zbog izuzetno visokih cena (USEPA, 2005).

Strategija remedijacije sadrži tri osnovne komponente (USEPA, 2005):

- Uspeh remedijacije zavisi od kontrole izvora zagađenja. Treba definisati zone za visokom koncentracijom zagađenja, a zatim na tim mestima primeniti i tretman i uklanjanje.
- Eksperimenti za odabir tehnika, koje mogu da se primene.
- Monitoring i istraživanje da se oceni napredak projekta i da se sagleda mogućnost primene pasivnog pristupa koji može za duže vreme da da rezultat.

Za uklanjanje zagađujućih materija koriste se različite remedijacione tehnike koje se mogu podeliti na nekoliko načina na (*Zappi i Hayes, 1991; USEPA, 1997 a, b; 2005*):

- tehnike koje ne menjaju i tehnike koje dovode do transformacije i degradacije zagađenja,
- nebiološke i biološke tehnike,
- konvencionalne i inovacione.

Pod tehnike koje ne menjaju zagađenje spadaju dve grupe tehnika (*USEPA, 2005*):

- solidifikacija/stabilizacija i
- separacija.

Prvu grupu čine tehnike koje podrazumevaju prevođenje zagađujuće supstance u čvrsto stanje (solidifikacija), njenu stabilizaciju i sve potrebne procese da se izbegne širenje površine zahvaćene zagađivačem. Ovi procesi su usmereni na smanjenje pokretljivosti i toksičnosti zagađujućih materija smanjenjem njihove rastvorljivosti, isparljivosti i propustljivosti medijuma. To se postiže mešanjem ili ubacivanjem agenasa u cilju formiranja kristalnog, staklenog ili polimernog okruženja zagađenja (*Shanableh, 2005; USEPA, 2005; Malliou et al., 2006; Moon i Dermatas, 2006; Silva et al., 2007; Suzuki i Ono, 2008*).

Drugu grupu čine metode i tehnike koje obuhvataju separaciju zagađivača od kontaminiranog medijuma, njihovu mobilizaciju i ekstrakciju. Da bi se efikasno razdvojilo zagađenje od medijuma najčešće se koriste povišena temperatura, hemijski reagensi, vakuum ili provođenje struje kroz kontaminirani sloj (*Averett et al., 1990; Zappi i Hayes, 1991; USEPA, 1997 a, b; 1998; USEPA 2001b; 2005*).

Pod tehnike koje dovode do uklanjanja zagađenja putem njihove degradacije ili transformacije spadaju one koje koriste hemijske reakcije, termičke ili biološke procese. Proces biološke transformacije i degradacije zagađenja pomoću mikroorganizama su poznati generalno kao bioremedijacija. Biološka degradacija se obavlja u ćelijama mikroorganizama, koji resorbuju neko zagađenje, pa u slučaju da poseduju odgovarajuće enzime dolazi do razgradnje zagađujuće supstance u odgovarajuće metabolite. Zavisno od količine prisutnog kiseonika bioremedijacija se može odvijati pod aerobnim i anaerobnim uslovima. Aerobnu razgradnju vrše aerobni mikroorganizmi, i na nju, pored kiseonika, značajan uticaj ima prisustvo mineralnih soli, temperatura i pH. Aerobni mikroorganizmi zahtevaju soli azota, fosfora, kalijuma, magnezijuma, gvožđa, cinka et al. Anaeroban proces se odvija pod dejstvom anaerobnih mikroorganizama i on je toliko spor da je njegov značaj zanemarljiv (*Averett et al., 1990; USEPA, 1997 a, b; 1998; NRC, 2003; USEPA 2001a; 2005*).

Remedijacija je poboljšanje stanja okoline (*Averett et al., 1990; NRC, 1997; USEPA, 1997 a, b; 1998, USEPA 2001a; NRC, 2003; USEPA, 2005*) i ona uključuje niz logičnih koraka koji se koriste kako prilikom samog planiranja tako i tokom ali i posle remedijacije.

Prvi korak u remedijacionoj inicijativi je **prevencija**, odnosno sprečavanje dalje kontaminacije sedimenta kako u lokalnim tako i u globalnim okvirima.

Monitoring i inicijalna **karakterizacija** sedimenta ukazuju na prisustvo zagađenja. Samo monitoring može otkriti da li postoji problem zagađenja i u kojoj meri. Ukoliko ne postoji zagađenje a ne postoje ni navigacioni razlozi nema potrebe ni za izmuljavanjem a ni za remedijacijom. Ponekad akcija nije potrebna ni u slučaju kada je dovoljna biodegradacija kontaminanata u sedimentu i i/ili kada smo u mogućnosti da iznad toksičnog sedimenta postavimo prirodni sediment koji će trajno inaktivisati toksični sediment.

Karakterizacija sedimenta uključuje sledeće: identifikaciju fizičkih i hemijskih osobina, identifikaciju toksičnosti sedimenta za akvatične organizme i stanovnike, determinaciju mobilnosti toksičnog sedimenta, determinaciju potencijala izmuljavanja i determinaciju potencijala mogućnosti tretmana sedimenta, i in- i ex-situ.

Remedijacija (uključujući tretman) podrazumeva neke od sledećih koraka: (a) prekrivanje toksičnog sedimenta sa adekvatnim, nezagađenim prekrivačem, (b) uklanjanje toksičnog sedimenta i (c) tretman. Tretman uključuje bilo kakav proces koji će promeniti sediment ili ga ukloniti iz vodnog tela. Tretman takođe može uključiti uklanjanje vode iz sedimenta zbog kasnijeg procesuiranja ili konačnog odlaganja. Odlaganje je konačan korak, i obično je najkontroverzniji. Moguć je jako velik broj rešenja, ali regulative, ekonomski faktori i okolnosti mogu ozbiljno ograničiti izbor. Moguće je ponovo korišćenje proizvoda tretmana toksičnog sedimenta. Proizvodi mogu biti: čist sediment odvojen od zagađenog kao i netoksični proizvodi (građevinski, konstrukcioni materijal, itd.) ((NRC 1997, USEPA 1994b, 2002; 2004b; 2005).

Osnovne opcije za remedijaciju sedimenta su (NRC 1997, 2003; USEPA, 2005):

- **in-situ remedijacija**, koja predstavlja opciju bez uklanjanja sedimenta (monitoring prirodnog uklanjanja, in-situ tretman ili izolacija zagađenog sedimenta prekrivanjem) i
- **ex-situ remedijacija**, koja podrazumeva vađenje zagađenog sedimenta, njegov transport, eventualnu obradu i odlaganje (izmuljivanje sa odlaganjem ili izmuljivanje sa tretmanom i odlaganjem).

In-situ remedijacija predstavlja remedijaciju sedimenta bez prethodnog uklanjanja i obuhvata procese prirodnog uklanjanja zagađenja, bioremedijacioni tretman i in-situ prekrivanje zagađenja.

Ex-situ tehnika remedijacije kontaminiranog sedimenta omogućava brže čišćenje, ali zahteva veća materijalna sredstva. Zagađenje se iznosi na površinu, narušava se pejzaž, a često je neophodno i izmeštanje. Kada je zagađena velika količina sedimenta ili kad zagađenje dospe u dublje slojeve, stvari se dodatno komplikuju i primena ex-situ tehnike postaje ograničena. Najčešći scenario za manju količinu sedimenta obuhvata sledeće faze (NRC, 2003; Palermo i Averett, 2003; USEPA 1993a, b; 2005):

- izmuljivanje,
- obezvodnjavanje,
- tretman,
- transport materijala i
- odlaganje na deponiju.

Pod tretmanom sedimenta podrazumeva se upotreba fizičkih, hemijskih ili bioloških procesa u cilju razgradnje, transformacije, imobilizacije ili izdvajanja zagađenja u sedimentu. Troškovi tretmana se kreću od oko 50 evra m⁻³ za proces kao što je stabilizacija, do preko 1000 evra m⁻³ za visoko temperaturne termičke procese kao što je vitrifikacija (NRC, 1997; Palermo i Averett, 2003; USEPA, 2005).

Holandska naučno-tehnološka organizacija (DTNO) deli tehnike tretmana sedimenta na dve grupe:

- tehnike za veliku količinu sedimenta (mehanička separacija; jedinični troškovi niski, mala osetljivost na promene, primena na mobilnim postrojenjima);
- tehnike za malu količinu (biološki tretman, ispiranje kiselinama, ekstrakcija rastvaračima i slično; jedinični troškovi visoki, tretman komplikovaniji, treba više iskustva operatora, primena na stacionarnim postrojenjima).

3.1. SOLIDIFIKACIJA/STABILIZACIJA SEDIMENTA

Procesi i tehnike stabilizacije i solidifikacije (S/S) su se razvili u važan deo tehnologije životne sredine. Kao rezultat mnoge S/S metode se promovišu i nude kao tretman opasnog i drugih otpada iz industrije i komunalnih izvora. Ova tehnologija, koja uključuje mešanje cementa ili drugog vezivnog materijala sa kontaminiranim materijalom, štiti životnu sredinu imobilizujući štetne komponente. Vezivni materijal reaguje hemijski sa vodom iz materijala koji je tretiran, izazivajući promene u fizičkim i hemijskim osobinama i stabilizuje štetne konstituente i tako sprečava njihov dalji transport u životnoj sredini (Langton, 2001).

Stabilizacija se odnosi na tehniku koja smanjuje hazardni potencijal otpada tako što konvertuje kontaminante u manje rastvorne i manje mobilne pa samim tim manje dostupne. Ovo se postiže hemijskim i/ili fizičkim procesima, a ove promene su većim delom rezultat visoke pH vrednosti koja je uslovljena dodatkom vezivnih sredstava, kao što su kreč i Portland cement, što uslovljava presipitaciju mnogih kontaminanata. Na primer, netoksični sulfidi, hidroksidi i fosfati se često koriste u aditivima i vezivima kako bi preveli visoko rastvorne soli i okside metala (npr. CdCl₂, HgSO₄) koji se nalaze u otpadu u relativno nerastvorna jedinjenja (npr. Cd(OH)₂, HgS) (Maio, 2001). Ipak, fizička priroda i karakteristike otpada ne moraju se obavezno promeniti pod uticajem stabilizacije (Conner i Hoeffner, 1998).

Solidifikacija se odnosi na tehniku u kojoj se otpad kompaktira u monolitnu čvrst materiju visokog strukturnog integriteta. Solidifikacija ne uključuje obavezno hemijski interakciju između otpada i reagenasa koji se koriste za solidifikaciju, ali otpad se sigurno mehanički vezuje za vezivno sredstvo (Maio, 2001). Migracija kontaminanta se ograničava tako što se smanjuje površina koja je izložena izluživanju i/ili izolovanjem otpada u kapsulu što ima za posledicu smanjivanje permeabilnosti što dovodi do smanjivanja prodora vode do kontaminanata pa samim tim smanjuje i njihov transport. Obično je glavni cilj solidifikacije da se otpad pretvori u oblik koji je lakši za rukovanje i odlaganje, uz istovremeno minimiziranje štetnog potencijala smanjivanjem površine otpada koja je u kontaktu sa životnom sredinom (Santanu i Yuet, 2006). Sem toga, solidifikovan otpad smanjuje rizik od rasipanja čestica otpada tokom rukovanja, čuvanja, transporta i odlaganja i samim tim povećava bezbednost kako radnika koji dolaze u kontakt sa otpadom tako i bezbednost životne sredine.

Razvoj specifičnih formulacija za različite tipove otpada počeo je krajem 60-tih i početkom 70-tih godina (Conner, 1990). Pojam solidifikacije/stabilizacije (S/S) je opšti pojam koji se koristi za opisivanje širokog spektra tehnika koje služe da transformišu otpad u oblike koji će biti manje problematični po životnu sredinu. Iako je S/S tehnologija prvobitno razvijena 1960-ih godina radi tretmana nuklearnog i drugih vrsta opasnog otpada, od 1980-ih godina ova tehnologija je našla svoju primenu i u tretmanu kontaminiranih zemljišta i sedimenata (Laugesen, 2007).

Ova tehnologija je najčešći izbor zbog nekoliko kriterijuma: pre svega efektivnost u protekciji ljudskog zdravlja i životne sredine, saglasnost sa zakonskim regulativama i zahtevima, mogućnost implementacije i isplativost (Spence i Shi, 2005). Pri izboru metode, troškovi su jedan od najvećih interesa pri odabiru tehnologija za tretman ili odlaganje otpada. S/S je jedna od najpopularnijih tehnologije zbog svojih niskih troškova u poređenju sa drugim tehnologijama. S/S tretman nekog područja obično košta između 40 i 100 \$ po toni otpada, ne uključujući druge troškove, kao što su izmuljivanje i deponovanje (Conner i Hoeffner, 1998).

3.1.1. Efekti procesa solidifikacije/stabilizacije na kontaminirani sediment

3.1.1.1. Fizičke promene

Solidifikacioni procesi se obično dizajniraju tako da kod kontaminanata smanje odnos površina-zapremine, istovremeno smanjujući poroznost i povećavajući vijugavost materijala kako bi se minimiziralo oslobađanje kontaminanata u životnu sredinu.

Kao posledica procesa aglomeracije fino usitnjenog materijala u krupnije čvrste čestice smanjuje se površina koja je izložena spoljašnjem uticaju a samim tim se smanjuje i brzina oslobađanja kontaminanata iz mase. Sem toga, većina formulacija koje se koriste za solidifikaciju su napravljene tako da stvaraju fizički čvrste i izdržljive materijale koji zadržavaju integritet solidifikovanog matriksa tokom dugog vremenskog perioda (Spence i Shi, 2005).

Efikasnost fizičkih promena uslovljena je brojnim faktorima. Na primer, sistemi koji koriste cement zavise od temperature formiranja i sadržaja vlage. Opšte je prihvaćeno da više temperature ubrzavaju procese vezivanja solidifikovanog materijala, dok sadržaj vlage iznad ili ispod optimalnog kao posledicu ima manju čvrstinu matriksa i slabiju izdržljivost. Osim toga, mnoge hemijske reakcije mogu dovesti do skupljanja, bubrenja ili promene vremena potrebnog za stabilizaciju solidifikovanog materijala. Na primer, hidratacija metala može dovesti do oslobađanja gasova (H_2 , CO , C_2H_2 , itd.), naročito u prisustvu organskih jedinjenja (Soundararajan, 1989) što kao posledicu može imati formiranje sitnih pukotina u matriksu i potencijalno smanjenje njegove čvrstine. Vremenski uslovi, kao što su mržnjenje i topljenje, sušni i vlažni ciklusi ili erozija mogu takođe dovesti do značajnog smanjenja fizičkog integriteta matriksa, na taj način povećavajući slobodnu površinu i potencijal oslobađanja kontaminanata (Bone et al, 2004).

3.1.1.2. Hemijske promene

Proces solidifikacije obično rezultira hemijskim promenama koje inkorporiraju slobodnu vodu u čvrsti matriks, odnosno vezuju metale u matriks različitim hemijskim reakcijama. Ove reakcije mogu smanjiti ili u nekim slučajevima povećati izlučivanje metala. Hemijsko vezivanje metala može podrazumevati transformaciju

rastvornih oblika metala u nerastvorne silikate, hidrokside ili karbonate, dok druge promene mogu dovesti do inkorporiranja metala mehanizmom kristalne adsorpcije (Parapar et al., 1998). Pozolaničke reakcije su primeri mehanizma kristalne adsorpcije i poseduju potencijal za dugoročnu imobilizaciju metala. Za razliku od metala, organska jedinjenja nisu tako podložna ovim mehanizmima pošto se veliki ogranski molekuli teško inkorporiraju u kristalnu strukturu. Nadalje, organska jedinjenja mnogo teže formiraju nerastvorne precipitate.

Hemijska stabilnost solidifikovanih/stabilizovanih materijala zavisi od hemijskih osobina kako matriksa tako i rastvora koji vrši izluživanje. Najvažniji procesi koji utiču na mobilizaciju kontaminanata su rastvaranje i desorpcija, budući da u neravnotežnim uslovima kakvi vladaju u životnoj sredini postoji kompeticija između procesa vezivanja i otpuštanja. Pošto brzina rastvaranja metala zavisi od pH vrednosti, na njihovo oslobađanje može uticati smanjenje pH, kako zbog rastvaranja i gubitka kalcijum-oksida iz matriksa tako i usled stvaranja karbonata u kontaktu sa ugljen-dioksidom (Aranda, 2008).

3.2. PRIMENA IMOBILIZACIONIH AGENASA

Kao što je napomenuto ranije, glavna prednost korišćenja imobilizacionih agenasa u tretiranju otpada je njihova sposobnost da obezbede hemijsku stabilnost i fizičku čvrstoću. Odgovarajuća vezivna sredstva se biraju za specifična područja i kontaminante na osnovu niza kriterijuma, koji su uglavnom zavisni od osobina krajnjih produkata kao i od postavljenih ciljeva i mogućnosti. Imobilizacioni agensi se generalno mogu podeliti u dve velike grupe (Bone et al, 2004): primarni i sekundarni stabilizirajući agensi. Ovi agensi mogu biti supstance organskog i neorganskog porekla.

3.2.1. Primarni stabilizirajući agensi

Primarni stabilizirajući agensi se primenjuju u remedijaciji kontaminiranog sedimenta širom sveta . Okarakterisani su kao oni koji mogu da se koriste pojedinačno i individualno da bi se postigla odgovarajuća stabilizacija. Najuoobičajena vezivna sredstva koja se koriste u S/S tehnologiji su Portland cement, kreč i termoplastični materijali koji uključuju bitumen i sumporni polimer cementa. Cement i kreč mogu biti pomešani sa nekim sekundarnim stabilizirajućim agensima da bi se modifikovale njihove fizičke i hemijske karakteristike a takođe i karakteristike otpadnog materijala. Na ovaj način može se optimizirati odnos vezivnog i otpadnog materijala u skladu sa njihovim karakteristikama.

3.2.1.1. Imobilizacija metala uz dodatak cementa

Solidifikacija/stabilizacija na bazi cementa koristi se oko 50 godina (Alunno i Medici, 1995; Conner i Hoeffner, 1998; Malviya i Chaudhary, 2006), ali je uglavnom primenjivana za imobilizaciju metala u zemljištu. Tehnika S/S sa cementom uključuje kombinaciju rastvaranja, površinskih pojava i reakcija u čvrstoj fazi. Ona je ekstremno kompleksna, posebno u prisustvu metala (Malliou et al., 2007; Chen et al., 2008).

Ova metoda je odličan izbor za tretman mnogih tipova otpada zbog njenih brojnih prednosti: niska temperatura na kojoj se odigravaju reakcije hidratacije

cementa, nema pojave otpadnih gasova, vodeni otpad se hemijski veže u matriks, relativno niski troškovi, dobra dugotrajna sabilnost, i fizička i hemijska, i materijal i tehnologija su već dobro poznati, laka proizvodna tehnologija, otpornost na UV zračenje i na biodegradaciju, vrlo mala rastvorljivost u vodi i dobre mehaničke i strukturalne karakteristike. (Spence i Shi, 2005; Malliou et al., 2007; Chen et al., 2008).

Najčešći neorganski, niskotemperaturni S/S aditiv kako za mešani tako i za opasni otpad je portland cement. Primena portland cementa kao sredstva za solidifikaciju i stabilizaciju otpada je u praksi već decenijama. Ova metoda je odličan izbor za tretman mnogih tipova otpada zbog njenih brojnih prednosti: niska temperatura na kojoj se odigravaju reakcije hidratacije cementa, nema pojave otpadnih gasova, vodeni otpad se hemijski veže u matriks, relativno niski troškovi.

Običan, suvi portland cementni klinker se proizvodi kalcinacijom prirodnog krečnjaka (CaCO_3) na temperaturi od 1400-1500 °C koji se zatim melje u prah. Dobijeni proizvod obično se sastoji od specifične kombinacije tri vrste oksida: silicijum- (SiO_2), kalcijum- (CaO) i aluminijum- (Al_2O_3) oksida. Ova specifična kombinacija sadrži najmanje tri kristalne komponente:

- trikalcijum-silikat – $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
- dikalcijum-silikat – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
- trikalcijum-aluminat – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$

Ove tri komponente obično čine oko 80% suvog matriksa, a njihov odnos određuje različite tipove cementa. Pri proizvodnji portland cementa dodaje se i gips (CaSO_4). Njegova uloga je da uspori stezanje cementa tokom hidratacije. Trikalcijum-aluminati i gips reaguju sa vodom i formiraju mineral (npr. etringit, $(\text{CaO})_6(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)_3 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$) i gel koji obavija preostali nehidratirani cement. Samim tim je stezanje usporeno pošto voda mora da difunduje kroz tu mineralnu barijeru kako bi reagovala sa preostalim cementnim komponentama. Ovo produžava vreme tokom kojeg se smeša cementa i otpada može obrađivati pre nego što se potpuno stvrdne.

U cementu, jedan od najznačajnijih konstitutivnih faza u smislu razvijanja snage cementa je alit (trikalcijum silikat, C_3S ili Ca_3SiO_5) koji sadrži Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} i druge jone i može se javiti kao sub-heksagonalna struktura (Skalny i Young, 1980; Taylor, 1997). Zbog svoje strukture, lako interaguje sa vodom a CaO obezbeđuje favorizovano mesto za vezivanje vode. On reaguje sa vodom da bi nastao kalcijum silikat hidratirani gel (C-S-H) i portlandit (CH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Smatra se da su hidratacioni proizvodi Portland cementa: 20-25% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 60-70% C-S-H i oko 5-15% drugih faza, uključujući i još nehidratirani cement (Macphee et al., 1989; Scrivener et al., 1999; Gore i Milestone, 2007, Chen et al., 2008).

Pod normalnim uslovima, brzina hidratacije je takva da je posle 28 dana 2/3 cementa izreagovalo sa vodom. Međutim, brzina i obim hidratacije i sazrevanja umnogome zavise od vrste kontaminanata u otpadu kao i od količine vode koja se dodaje u smešu cementa i otpada.

Reakcije hidratacije između cementnog praha, otpada i vode mogu biti vrlo kompleksne a čak i najjednostavniji mehanizmi hidratacije cementa nisu još u potpunosti razjašnjeni. Uopšteno, najveći deo kristalnog kalcijum-silikata u cementu reaguje sa vodom i formira amorfnu hidratirani kalcijum-silikat (poznat i kao tobermorit gel, $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) i kristalni gašeni kreč (kalcijum-hidroksid, ili portlandit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Tobermorit gel koji izaziva stezanje je glavna cementirajuća komponenta stabilizovanog otpada, a prisustvo rastvornog kalcijum-hidroksida u

porama stvara baznu sredinu (pH oko 11,5). Kao posledica visoke pH vrednosti, kiseli rastvori sa kojima stabilizovani otpad dolazi u kontakt bivaju neutralisani i gube sposobnost izluživanja teških metala. Prisustvo hidroksida takođe dovodi i do korisne konverzije teških metala prisutnih u otpadu u njihov manje rastvoran hidroksidni oblik. Sem toga, prilikom stabilizacije cementom dešavaju se i druge reakcije: nastajanje karbonata, silikata, reakcije supstitucije između metala i hidratacionih proizvoda (*Santanu i Yuet, 2006*).

Kalcijum-hidroksid je delimično rastvorljiv pa tokom dugih vremenskih perioda u vlažnim uslovima difunduje kroz pore i izlužuje se iz solidifikovanog otpada. Pošto Ca(OH)_2 čini 30% solidifikovanog otpada njegovo uklanjanje iz solidifikata može tokom dugog vremenskog perioda dovesti do degradacije strukture solidifikovanog materijala. S druge strane, Ca(OH)_2 ima značajnu prednost, pošto povećava puferski kapacitet koji može da neutrališe kisele rastvore s kojima je solidifikovani otpad u kontaktu.

Tokom hidratacije cementa i na početku stezanja deo tobermorit gela nastaje iz koloidnog rastvora prema principima koloidne hemije. Prema tim principima koloidni rastvor tobermorita koaguliše se u flokule ili u gel. Nakon što izgubi statičko naelektrisanje gel precipitira u čvrstu cementnu masu. Pošto na ovu precipitaciju veoma utiče jonska jačina koloidnog rastvora, prisustvo soli u otpadu može u znatnoj meri da utiče na brzinu stezanja cementa, tj. da ubrza ili uspori sazrevanje. Kada se gel formira, on počinje da se suši i kristališe u fazi očvršćavanja tj. sazrevanja cementa. Tokom ove faze formiraju se kristalne ploče i iglice, koje smanjuju poroznost i povećavaju čvrstinu solidifikovanog otpada (*Maio, 2001*).

Sem prostog mešanja sa portland cementom, neorganske S/S metode uključuju i primenu mešavine portland cementa i mnogih drugih aditiva i veziva, kao što su gips, glina, kreč, rastvorni silikati i drugi prirodni ili veštački pozolani. U nekim slučajevima, ovi aditivi i veziva mogu se koristiti i nezavisno kao zasebne S/S metode.

U nekim literaturnim podacima, smatra se da su metali inhibitori hidratacije C_3S ili cementa na osnovu razvijanja snage, taloženja portlandita ili razvijanja toplote (*Cocke et al., 1989; Hills et al., 1994; Taylor, 1997*). Ali treba naglasiti da hidratacija C_3S ili cementa ne rezultuje sve napred navedene fenomene. Neki metali, na primer Cu^{2+} , Pb^{2+} i Cr^{3+} ubrzavaju hidrataciju C_3S , što je dokazano određivanjem utroška C_3S (*Chen et al., 2007*). Efekat ubrzanja ovih metala može biti usled: (1) napada H^+ nastalih hidrolizom metala i (2) nastankom dvostrukih hidroksida koji upotrebljavaju jone kalcijuma i olakšavaju razgradnju C_3S . Međutim, Zn^{2+} usporava početnu hidrataciju C_3S , možda usled precipitacije kalcijum cinkata ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Kalcijum cinkat može da stvara omotač oko C_3S čestica i sprečava transport materijala koji je neophodan za dalju hidrataciju C_3S . Razlog različitog ponašanja metalnih hidroksida na površini C_3S za sada nije poznat.

Kalcijum-hidroksid je delimično rastvorljiv pa tokom dugih vremenskih perioda u vlažnim uslovima difunduje kroz pore i izlužuje se iz solidifikovanog otpada. Pošto Ca(OH)_2 čini značajan deo solidifikovanog otpada njegovo uklanjanje iz solidifikata može tokom dugog vremenskog perioda dovesti do degradacije strukture solidifikovanog materijala. S druge strane, Ca(OH)_2 ima značajnu prednost, pošto povećava puferski kapacitet koji može da neutrališe kisele rastvore s kojima je solidifikovani otpad u kontaktu. Kalcijum-oksidi su svakako najvažniji faktor koji određuje termodinamiku i kinetiku nastajanja C-S-H gela (*Dweck i Buchler, 2000; Hill i Sharp, 2002; Chen et al., 2008*).

Tokom hidratacije cementa i na početku stezanja deo tobermorit gela nastaje iz koloidnog rastvora prema principima koloidne hemije. Prema tim principima koloidni rastvor tobermorita koaguliše se u flokule ili u gel. Nakon što izgubi statičko naelektrisanje gel precipitira u čvrstu cementnu masu. Pošto na ovu precipitaciju veoma utiče jonska jačina koloidnog rastvora, prisustvo soli u otpadu može u znatnoj meri da utiče na brzinu stezanja cementa, tj. da ubrza ili uspori sazrevanje. Kada se gel formira, on počinje da se suši i kristališe u fazi očvršćavanja tj. sazrevanja cementa. Tokom ove faze formiraju se kristalne ploče i iglice, koje smanjuju poroznost i povećavaju čvrstinu solidifikovanog otpada (Maio, 2001).

Hidratacija cementa se može promeniti pod uticajem metala usled stvaranja omotača oko čestica cementa (Tashiro i Oba, 1979). Trodimenzionalna struktura omotača (100–300 nm) koji sadrži metale može se naći oko čestica cementa (Taylor, 1997; Cannell et al., 2000). Prema Poon et al. (1985, 1986), metali koji grade najmanje rastvorljive hidrokside usporavaju procese hidratacije, oni koji grade više rastvorljive hidrokside pokazuju mali stepen usporavanja i metali koji grade rastvorljive hidrokside ubrzavaju efekat hidratacije cementa. Usporavanje se pripisuje smanjenju permeabilnosti izazvano ovim reakcionim proizvodima, što je zapravo precipitacija nerastvornih metalnih koloidnih gelova na površinama čestica cementa.

Osim što zavise od sastava i strukture, brzine reakcija cementnih faza su promenljive i zavise od temperature, oblika i veličine čestica, kao i od prisustva akcelatora i inhibitora (Ortego et al., 1989; Hills et al., 1994; Hills i Pollard, 1997). U S/S na bazi solidifikacije/stabilizacije najvažniji dodatak je gips, kalcijum-hlorid, natrijum-karbonat, kalcijum-hidroksid, ugljenik(IV)-oksid i aktivni ugalj (Conner, 1990).

Naravno važan je i efekat veličine čestica jer sitnije čestice imaju veću površinu dostupnu za hidrataciju, i više hidracionih proizvoda će se formirati u ranim fazama što dovodi do ranijeg formiranja inicijalne snage cementa. Ali treba napomenuti, da finoća čestica cementa nije važnija od hemijskog sastava sa aspekta finalne snage cementa. Kao što je poznato čestice otpada manje od 74 μm mogu usporiti očvršćavanje cementa (Chen et al., 2000).

Aluminat reaguje brzo sa vodom i može izazvati neželjene osobine nekih nastalih proizvoda (na primer hexagonalni C–A–H). Kalcijum sulfat, gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ili njegov analog ako što je basanit ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) ili anhidrid CaSO_4 (uključujući njegove polimorfne forme) se dodaju kao kontrolni agensi za aluminat.

Kalcijum-oksid je svakako najvažniji faktor koji određuje termodinamiku i kinetiku građenja kalcijum-silikat-hidrata (C-S-H). Takođe utiče i na morfološke i strukturne osobine C-S-H (Dweck i Buchler, 2000; Hill i Sharp, 2002; Dweck et al., 2003). Procesi potrošnje kalcijum hidroksida kao što su karbonacija ili promena ravnotežne rastvorljivosti portlandita (na primer promena temperature, dodatak kalcijumovih soli ili alkalija) može promeniti osobine C-S-H (Abderlaxig et al., 1999). Druga alkalna jedinjenja u principu, ubrzavaju brzinu rane faze hidratacije i daju veću početnu snagu i ako je konačna snaga niža od cementa sa nižim sadržajem alkalija (Glasser et al., 1999).

Organska jedinjenja pokazuju afinitet ka česticama cementa ili proizvodima hidratacije cementa adsorpcijom usled elektrostatičke snage, vodoničnih veza, hemijskih interakcija i hidrofobnih sila. Adsorbovana organska jedinjenja će izmeniti površinske osobine čestica cementa i njihove interakcije sa rastvorom i drugim česticama cementa.

Mogu uticati i na vezivanje drugih vrsta otpada sa cementom, smanjivati snagu i uticati na izdržljivost, tj. trajnost (Cheng i Bishop, 1992; Trussel i Spence,

1994). Organska jedinjenja mogu uticati i na interakciju metala i čestica cementa. Mehanizam ubrzavanja ili usporavanja efekta organskih jedinjenja nije dosada razjašnjen. Uticaj čak i istog jedinjenja može varirati u zavisnosti i od koncentracije ali i od hemijskog okruženja (*Conner i Hoeffner, 1998*).

Kompleksnost rezultata S/S tretmana na bazi cementa rezultat je raznovrsnosti otpada, kombinovanom efektu ravnoteže rastvora i kinetičkim procesima na površini i uz površinu cementne faze (*Chen et al., 2008*). Mogući imobilizacioni mehanizmi mogu biti (*Trussel i Spence, 1994; Malliou et al., 2007*):

- sorpcija,
- hemijska inkorporacija (površinsko kompleksovanje, precipitacija, koprecipitacija),
- mikro ili makro enkapsulacija.

Sorpcija metala na cement hidratacionim proizvodima uključuje adsorpcioni fenomen i hemijsku adsorpciju. Do fizičke adsorpcije dolazi kada kontaminantni u rastvoru (punoj vodi) privlače čestice sa površine zbog nezadovoljavajućeg naelektrisanja na površini. Hemijska adsorpcija se odnosi na visok afinitet i specifičnu adsorpciju, koji se generalno javlja kroz kovalentno vezivanje. Naelektrisanje na površini, hemijske reakcije koje uključuju površinske funkcionalne grupe i specifično adsorbovane jone u velikoj meri modifikuju kapacitet proizvoda hidratacije cementa za toksične metale (*Tamas et al., 1992; Cheng i Bishop, 1992; Chen et al., 2008*). Pri precipitaciji cement hidratacionih proizvoda, joni metala mogu biti adsorbovani na njihovoj površini i zatim ući u rešetku da bi nastao čvrst rastvor, koji menja njihovu strukturu (kristalnost, veličina čestica) i rastvorljivost (*Kitamura et al., 2002*).

U većini S/S sistema na bazi cementa, dominantni vezujući mehanizam metala je hemijsko taloženje slabo rastvorljivih jedinjenja. Indeksi saturacije jedinjenja metala su uobičajeno vrlo visoki i homogena i spontana nukleacija ovih jedinjenja javlja se veoma brzo. Agregacija jedinjenja metala dešava se veoma brzo (*Cannell et al., 2000; Salhan et al., 2003*). Zbog toga što nemaju dovoljno mobilnosti ili vremena da se adekvatno orjentišu ili poređaju, neka jedinjenja metala grade amorfne ili loše orjentisane strukture u cementu (*Cannell et al., 2000*). Prema Ostwaldovom pravilu, struktura sa najvećom entropijom se razvija prva i zatim transformiše u stabilnije kristalne faze.

Prema hemijskoj teoriji, u cement baziranim S/S sistemima, metali se talože kao hidroksidi, karbonati, sulfati ili silikati (*Hills et al., 1994; James, 1996; Conner i Hoeffner, 1998; Chen et al., 2008*).

Hidroksidi nastaju kada pH vrednost dostigne optimalnu vrednost određenog metala. Optimalni pH je različit za svaki metal i za svako valentno stanje pojedinog metala. Karbonatno taloženje ponekad ima prednost u odnosu na hidroksidnu precipitaciju kada su metalni karbonati manje rastvorni od odgovarajućih hidroksida (*Lange et al., 1996; Asavapisit et al., 1997*). Jedinjenja metala precipitiraju na površini čvrste faze lakše i češće nego iz rastvora (*Kulik i Kersten, 2001*). Proizvodi rastvorljivosti metalnih hidroksida u rastvoru su dosta manji nego na površini silicijuma. Neki metali, na primer, Zn^{2+} , Cd^{2+} , i Pb^{2+} , grade hidrokside i talože se na kalcijum silikatnim mineralima (*Komarneni et al., 1988*).

Skoro sav kalcijum u prirodnim kristalnim fazama kalcijum silikata hidrata kao što je tobermorit može biti zamenjen metalima, na primer niklom (*Viehland et al., 1996, 1997*). Ovi metali, mogu zameniti na primer Ca^{2+} na površini C–S–H. Hrom se može hemijski inkorporirati u sve cement hidratizane proizvode, primarno zamenom kalcijuma i silicijuma u C–S–H (*Ivey et al., 1990; Lin et al., 1997*).

Prema Omotoso et al. (1998), Cr^{3+} može takođe biti vezan u matriksu silikata kao $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{SiO}_2$. Imobilizaciju metala u C–S–H opisuje Richardson–Groves model (Richardson i Groves, 1993, 1997; Richardson, 1999, 2000; Richardson et al., 2002). Kada pH dostiže 12.5 tokom hidratacije C_3S u prisustvu metala portlandit precipitira iz rastvora. Ako je prisutna dovoljna količina metala, može doći do precipitacije i koprécipitacije metala i kalcijuma, uz nastajanje amorfnih struktura hidroksida. Hidroksidi metala mogu zameniti $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u C–S–H gelu. Model inkorporacije metala u C–S–H je veoma sličan ponašanju u strukturi stakla: metali se mogu ponašati kao modifikatori mreže ili intermedijati mreže (Chen, 2008).

Omotoso et al. (1998) su otkrili da je Cr^{3+} asociran sa oblastima visokog sadržaja kalcijuma i da gradi kristalne taloge kalcijuma i hroma. Oni su utvrdili prisustvo kalcijum hromata ($\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Etringit je pokazao potencijal ka vezivanju, imobilizaciji određenih jona metala (pre svega hroma) (Lin et al., 1993). Omotač takođe može inkorporirati različite količine jedinjenja uključujući karbonate, hidrokside i silikate (Gougar et al., 1996).

Sem prostog mešanja sa portland cementom, neorganske S/S metode uključuju i primenu mešavine portland cementa i mnogih drugih aditiva i veziva, kao što su gips, glina, kreč, rastvorne silikate i druge prirodne ili veštačke pozolane. U nekim slučajevima, ovi aditivi i veziva mogu se koristiti i nezavisno kao zasebne S/S metode.

3.2.1.2. Imobilizacija metala pomoću kalcijum-oksida

Kalcijum-oksid kao glavni stabilizujući agens koristi se iz nekoliko razloga:

- jeftiniji je od cementa i kalcijum-hidroksida
- toplota hidratacije rezultuje u povećanoj brzini reakcije,
- ograničen je broj podataka o S/S kalcijum-oksidom za zemljište a pogotovo za sediment.

Pod dodavanju kalcijum-oksida u kontaminirani sediment moguća su kao i kod cementa tri mehanizma imobilizacije: hemijska inkorporacija, enkapsulacija i sorpcija odnosno najčešće precipitacija, inkluzija ili sorpcija (Dermatas i Meng, 1996; Dermatas et al., 2004; Moon i Dermatas, 2007):

- a) Precipitacija, tokom koje nastaju najmanje rastvorna kalcijum-metal jedinjenja (Dermatas et al., 1996; Moon i Dermatas, 2007). Prethodna ispitivanja Dutré i Vandecasteele (1995) pokazali su da su ovi oblici odgovorni za imobilizaciju metala u zemljištu tretiranom cementom, pozolanskim materijalima i krečom.
- b) Inkluzija, koja se može definisati kao fizička enkapsulacija ili hemijska inkluzija (Dermatas et al., 1996; Dermatas et al., 2004; Moon i Dermatas, 2007). Fizička inkluzija se postiže građenjem solidifikovanih monolita. Tokom S/S tretmana metali se inkorporiraju u novonastale pozolanske proizvode (hemijska inkluzija), kao što su kalcijum silikat hidrati (CSH) i kalcijum aluminat hidrat (CAH) i to mehanizmom izomorfne supstitucije. Građenje ovih aluminosilikata je favorizovano kada pH raste na 12.8 kao rezultat dodatka cementa ili kreča. Pri ovom visokom pH, rastvorljivost silicijuma i aluminijuma prisutnih u mineralima gline značajno raste i oni

postaju dostupni za reakciju sa vodom i kalcijumom iz kreča i/ili na primer letećeg pepela da bi nastali pozolanski proizvodi (*Dermatas i Meng, 2003*).

- c) Sorpcija (uključujući katjonsku i anjonsku izmenu) na glinama i pozolanskim reakcionim proizvodima (*Dermatas i Meng, 2003; Dermatas et al., 2004; Moon i Dermatas, 2007*).

Izluživanje je kompleksan fenomen jer mnogi faktori mogu da utiču na oslobađanje specifičnih konstituenata iz otpada tokom određenog vremenskog perioda (*van der Sloot et al., 1996*). Ovi faktori uključuju hemijsko ponašanje elemenata, pH, redoks potencijal, kompleksiranje, odnos tečno-čvrsto, vreme kontakta, itd. (*van der Sloot et al., 1996*).

S obzirom da se veoma malo zna o hemijskim oblicima prisutnim u otpadu i njihovom ponašanju u toku dužeg vremenskog perioda, veoma je teško predvideti ponašanje kontaminanata u toku dužeg vremenskog perioda. Da bi predvideli dugoročnije ponašanje obično se koristi difuzioni model za opis kinetike izluživanja, kao i u slučaju dugoročne procene izluživanja iz solidifikovanih smeša sa cementom.

Postoje dva načina izučavanja fizičko-hemijskog ponašanja u sedimentu: jedan je posmatrati prirodni sediment a drugi artificalni. Većina prirodnih sedimenata su kompleksni i sadrže nekoliko minerala i drugih konstituenata kao što su organska materija, silicijum, gvožđe, kalcijum, natrijum, kalijum, sulfate, magnezijum, itd. i svaki od njih može učestvovati u imobilizacionim reakcijama. Zato je jako teško izolovati njihov pojedinačni uticaj (*Mitchell, 1993; Dermatas et al., 2004*).

Ovaj problem se može ukloniti upotrebom artificalnih uzoraka jer se kod njih uticaj pojedinih komponenata (posebno minerala gline) na stepen izluživanja može lakše pratiti (*Dermatas et al., 2004*).

Međutim, podaci o izluživanju iz veštački dobijenih uzoraka sedimenta na jednom mestu nisu reproducibilni za svaki sediment. To je zbog toga što je svaki sediment izuzetno specifičan. Uzimajući sve u obzir neophodno je za svaku lokaciju uraditi preliminarna istraživanja (sadržaj ukupnih metala, SEP, AVS/SEM, toksikološka ispitivanja) i onda tek na osnovu tih podataka pratiti i remedijaciju (*USEPA, 2005*).

Dermatas i Meng (2003) su pokazali da u S/S tretmanu kalcijum-oksikom građenje pozolanskih reakcionih proizvoda može biti povezano sa imobilizacijom metala sorpcijom i inkluzijom u pozolanske reakcione proizvode.

3.2.2. Sekundarni stabilizirajući agensi

Sekundarni stabilizirajući agensi uključuju materijale koji nisu individualno vrlo ekeftivni, ali se mogu vrlo uspešno primenjivati u kombinaciji sa cementom ili krečom (*Bone et al, 2004*). Ponekad, dovoljan je samo mali procenat kreča ili cementa da aktivira sekundarni agens u cilju vrlo efikasne stabilizacije. Neki od uobičajenih sekundarnih materijala je granulovana šljaka iz visokih peći (ggbs) koja se koristi u cilju postizanja manje brzine difuzije u smeši, koja još dodatno i smanjuje redoks potencijal rastvora i poboljšava postojanost i trajnost S/S otpada u poređenju sa konvencionalnim cementom.

Drugi, vrlo primenjivan sekundarni agens je leteći pepeo, koji nastaje spaljivanjem uglja. Neke od njegovih karakteristika su: sadržaj nesagorelog ugljenika na čijoj površini može doći do sorpcije kontaminanata, uključujući i organske, sposobnost smanjenja potrebe vezivnog sredstva za vodom i sposobnost da utiče na redoks sredine u kojoj se nalazi.

Ostali sekundarni stabilizujući agensi su prirodni pozolani, polimeri, organske gline i drugi.

3.2.2.1. Imobilizacija metala uz dodatak pozolaničkih supstanci (pozolana)

Pozolaničke supstance (pozolani) su silikatni ili aluminozni materijali. To su supstance koje se pojavljuju u prirodi ili nastaju kao industrijski sporedni proizvodi, a koje dobijaju cementne osobine kada se aktiviraju kalcijum-hidroksidom. Zbog toga je korišćenje ovih aditiva isplativo pošto nije potreban nikakav poseban postupak za njihovo dobijanje, kao što je slučaj kod portland cementa. Leteći pepeo nastao pri sagorevanju uglja i drugi pozolani sadrže staklastu silikatnu fazu koja reaguje sa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ iz cementa i formira gel kalcijum-silikat-hidrata (CSH) koji je primarni agens stezanja cementa (*Laugesen, 2007*). Sastav letećeg pepela, naravno zavisi od korištenog uglja, ali i od drugih supstanci korištenih kao aditivi u sagorevanju. Leteći pepeo se sastoji uglavnom od SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 i CaO . Najzastupljenija frakcija letećeg pepela je staklo; i nalazi se u glavnom u udelu od 5 do 50 %, a može uključivati kvarc, mulit, hematit, magnetit, kalcijum sulfat i dr. (*Spence i Shi, 2005*). Leteći pepeo poslednjih godina često je korišćena pozolanička supstanca. Kao i portland cement i leteći pepeo takođe reaguje sa vodom i formira hidratizane kalcijum-silikate ili CSH gel. Međutim, za razliku od portland cementa u slučaju letećeg pepela gel nastaje u reakciji u kojoj se troši $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nastao hidratacijom portland cementa. Uklanjanje dela kalcijum-hidroksida je korisno pošto će to smanjiti rastvaranje stabilizovanog otpada tokom vremena a samim tim i smanjiti degradaciju strukture monolita. Sem toga, manje kalcijum-hidroksida će reagovati sa solima i stvarati nepoželjne i potencijalno destruktivne minerale. Šljaka iz visokih peći, takođe obično sadrži i sulfide koji reaguju sa mnogim teškim metalima u otpadu i smanjuju njihovu rastvorljivost (*Maio, 2001*).

3.2.2.2. Alumo-silikatni agensi

Alumo-silikatni agensi za tretman otpada mogu biti gline i modifikovane gline koje sadrže aditive za kontrolu hidratacije gline. Do hemijske stabilizacije dolazi usled adsorpcije, hemisorpcije ili inkorporiranja u kristalnu strukturu mineralnog agensa.

Ovaj postupak se obično koristi za tretman otpada sa visokim sadržajem vode. Slično kao kod primene cementa, glina vezuje vodu i stvara čvrsti oblik. Ova metoda je veoma primenljiva za otpad koji sadrži visoke koncentracije rastvorenih soli i organskih kontaminanata. Fizičke karakteristike na ovaj način tretiranog otpada su pogodne za kompaktno odlaganje i maksimalno iskorišćenje prostora na deponiji (*Langton, 2001*).

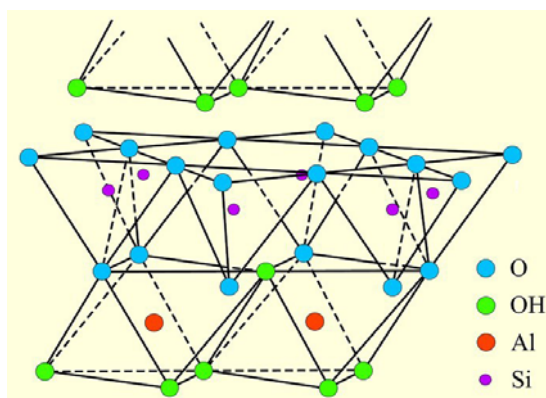
Gline su alumosilikati koje se mogu grubo definisati kao minerali koje čine koloidnu frakciju ($<2 \mu$) zemljišta, sedimentata, stena i vode (*Pinnavaia, 1983*) i mogu se sastojati od drugih minerala kao što je kvarc, karbonat i metalni oksidi. Obično se termin glina koristi za materijale koji poprimaju plastične osobine kada se pomešaju sa malom količinom vode. Gline igraju važnu ulogu u životnoj sredini jer predstavljaju prirodni „sunder“ polutanata, vezujući njihove anjone ili katjone putem jonske izmene ili adsorpcijom. Ovo se dešava zbog toga što gline sadrže katjone i anjone na svojoj površini, a ti joni mogu biti: Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ i SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- . Ovi joni mogu biti zamenjeni relativno lako bez uticaja na mineralnu strukturu gline.

Velika specifična površina, hemijska i mehanička stabilnost, slojevita struktura, visok kapacitet katjonske izmene i druge osobine čine gline odličnim adsorbentima (*Bhattacharyya i Gupta, 2008*).

Kaolinit i montmorilonit su dve najčešće korišćene gline za adsorpciju metala ali i drugih polutanata (*Bhattacharyya i Gupta, 2008*).

Kaolinit

Kaolinit ima 1:1 slojevitu strukturu (*Pauling, 1930*), sa osnovnom jedinicom koja se sastoji od tetraedarske strukture SiO_4 i oktaedarske strukture sa Al^{3+} kao oktaedarskim katjonom. Obe ove strukture se prepliću, i formiraju zajednički omotač tako da se vrhovi silicijumovog tetraedra dodiruju sa oktaedarskim omotačem. Tetraedarski omotač je okrenut preko oktaedarskog omotača tako da su im O atomi zajednički (slika 4).



Slika 4. *Struktura kaolinita (Grim, 1962)*

Kaolinit, $(\text{Si}_4)^{\text{IV}}(\text{Al}_4)^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, teorijski se sastoji od 46,54% SiO_2 , 39,50% Al_2O_3 , 13,96% H_2O . Iz ove formule se može zaključiti da nema supstitucije Si^{4+} sa Al^{3+} u tetraedarskom omotaču i da nema supstitucije Al^{3+} sa drugim jonima (npr. Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ ili K^+) u oktaedarskom omotaču. Zbog toga je teorijski naelektrisanje omotača negativno, ali u prirodi kaolinit ima malo negativno naelektrisanje koje potiče od slomljenih ivica kristala gline. To negativno naelektrisanje, iako malo, uslovljava da površina kaolinita nije potpuno inertna. Neki autori (*Deer et al., 1985*) su došli do zaključka da dolazi do supstitucije oktaedarskog Al^{3+} sa Fe^{2+} i/ili sa Ti^{4+} u kaolinitu.

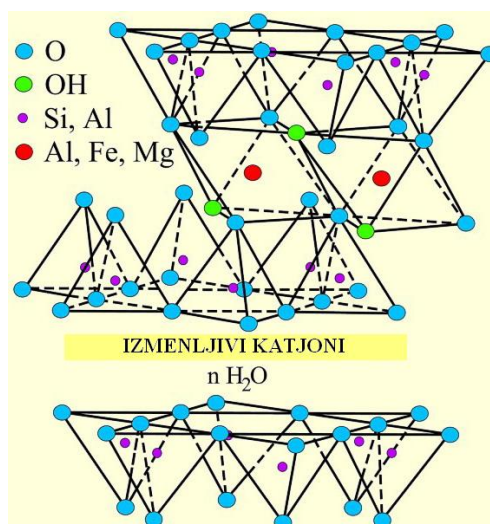
Iako je kaolinit najmanje reaktivna glina (*Suraj et al., 1998*), njegova velika zavisnost od pH poboljšava ili smanjuje adsorpciju metala u skladu sa pH sredine u kojoj se nalazi (*Mitchell, 1993*). Adsorpcija metala je obično praćena otpuštanjem jona vodonika sa ivica minerala. Adsorpcija takođe može da se odigra na ravnim i izloženim krajevima silika i alumina struktura (*Bhattacharyya i Gupta, 2008*).

Adsorpcija teških metala bi mogla da utiče na strukturu kaolinita, zamena vodonikovih jona i adsorpcija Pb(II) , Zn(II) ili Cd(II) može izazvati oticanje, unutrašnji stres, flokulaciju ili smanjenje snage smicanja i povećanje hidrauličke provodljivosti i stišljivosti. Dalje, supstitucija H^+ jona metalnim jonima mogla bi da

utiče na van der Waalove sile između elemenata u kaolinitu (*Miranda-Trevino i Coles, 2003*).

Montmorilonit

Montmorilonit se sastoji od dve tetraedarske strukture sa centralnom aluminijumskom oktaedarskom rešetkom. Tetraedarska i oktaedarska rešetka su kombinovane tako da ivice tetraedra svake silicijumove rešetke i jedan od hidroksi omotač oktaedarske strukture formiraju zajednički omotač. Atomi u ovom omotaču koji su zajednički za obe rešetke su joni kiseonika (*Bhattacharyya i Gupta, 2008*). Struktura montmorilonita data je na slici 5. Formula montmorilonita je $(\text{Si}_{7.8}\text{Al}_{0.2})^{\text{IV}}(\text{Al}_{3.4}\text{Mg}_{0.6})^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ i teorijski sastav mu je sledeći: 66.7% SiO_2 , 28.3% Al_2O_3 , 5% H_2O . Ova formula ukazuje na to da postoji supstitucija Si^{4+} sa Al^{3+} u tetraedarskoj strukturi i Al^{3+} sa Mg^{2+} u oktaedarskoj strukturi, te se zato i očekuje negativno naelektrisanje ove gline. Ovo negativno naelektrisanje je izbalansirano sa izmenljivim katjonima adsorbovanim između rešetki i oko njihovih ivica. Montmorilonit je mineral gline sa značajnom izomorfnom supstitucijom. Izmenjivi katjoni u 2:1 omotaču balansiraju negativno naelektrisanje nastalo izomorfnom supstitucijom.



Slika 5. Struktura montmorilonita (Grim, 1962)

Kinetika katjonske razmene je brza i katjoni kao što su Na^+ i Ca^{2+} formiraju spoljne površinske komplekse. U prilog katjonskoj izmeni ide i pH zavisno usvajanje metala. U ovom procesu adsorpcije, adsorbovani joni su vezani za površinu gline, deleći jedan ili više liganda (uobičajeno kiseonik) sa katjonima adsorbentima kao izolovanim kompleksima. Sa povećanjem pH ili koncentracije adsorbovanih katjona, može doći do precipitacije metala (*Bhattacharyya i Gupta, 2008*).

Kapacitet adsorpcije metala na montmorilonitu raste sledećim redosledom $\text{Pb} = \text{Cd} < \text{Cu} < \text{Zn} < \text{Mn} < \text{Ni}$ (*Abollino et al., 2008*).

Prema literaturnim podacima (*Bhattacharyya i Gupta, 2008*) bilo je dosta pokušaja da se poveća kvalitet i karakteristike ovih glina njihovim modifikovanjem

različitim tehnikama. Najzastupljenije tehnike su interkalacija ili umetanje, i aktivacija kiselinama.

3.2.2.3. Organski S/S agensi

Iako nisu tako rasprostranjene kao neorganske metode, organske S/S metode u poslednje vreme sve više se primenjuju. Više od 20 godina, različiti organski polimeri se koriste za enkapsulaciju opasnih materijala. Polimeri generalno imaju umerenu do odličnu otpornost prema kiselinama, bazama i organskim rastvaračima koji se sreću u otpadnim tokovima.

Termoplastični i termostabilni polimerni materijali za stabilizaciju nastaju u lančanim ili u kondenzacionim reakcijama polimerizacije od jednog ili više različitih monomera. U najvećem broju solidifikacionih postupaka otpadni medijum se meša sa istopljenim, prethodno formulisanim termoplastičnim polimerom ili se pak mikroenkapsulira tokom kontrolisane reakcije polimerizacije termostabilnog polimera. Vodootpornost koja je svojstvena polimerima doprinosi niskom potencijalu izluživanja stabilizovanog otpada ali takođe predstavlja prepreku za enkapsuliranje otpada koji ima visok sadržaj vode.

Najčešće korišćen organski termoplastični polimer koji se koristi za mikro- i makroenkapsulaciju otpada je polietilen. Polietilen ima karakterističnu otpornost prema hemikalijama, mikroorganizmima i rastvaračima, pa je stoga pogodan za većinu suvih i homogenih otpadnih tokova. Dobija se polimerizacijom etilena i predstavlja inertnu kristalnu ili amorfnu supstancu sa relativno niskom tačkom topljenja.

Polietilen visoke gustine (HDPE, gustina $0.95-0.97 \text{ g/cm}^3$) karakterišu slabo razgranati polimerni lanci, za razliku od polietilena male gustine (LDPE, gustina $0.92-0.94 \text{ g/cm}^3$) čiji su polimerni lanci razgranatiji. LDPE je pogodniji za enkapsulaciju otpada pošto ima nižu temperaturu topljenja (120°C) i manju viskoznost (Maio, 2001).

Kod tehnika enkapsulacije otpada termostabilnim polimerima koriste se poliestri, urea-formaldehid, epoksidi, poliuretan, polibutadien, stiren i polisiloksan.

3.2.2.4. Imobilizacija metala uz dodatak zeolita

Koncept korišćenja zeolita u kapsuliranju kontaminanata koji se nalaze u sedimentu je pristup koji obećava jer je moguća i njegova primena i in-situ. Osim toga on je i sa ekonomske strane opravdan zbog svoje niske cene i može biti alternativna tehnologija u odnosu na mnogo skuplje konvencionalne metode, jer je svako hemijsko i fizičko uklanjanje polutanata mnogo skuplje i kompleksnije pogotovo kada su veće količine sedimenta u pitanju. Ovde je moguće čak i korišćenje prekrivača od zeolita. On prema nekim autorima može da se koristi u kombinaciji sa prekrivačem od peska ili šljunka (Wang et al., 1991; Zeman, 1994; Shanableh i Kharabsheh, 1996; Jacobs i Förstner, 1998).

Zeoliti su kristalni hidratizani aluminosilikati alkalnih i zemnoalkalnih elemenata. Prirodni zeoliti, su generalno, krte, lomljive, čvrste stene i njihova veličina čestica se lako može kontrolisati sejanjem i lomljenjem. Takođe, dostupnost zeolita kao sirovog materijala olakšava njegovu primenu u ovakvim sredinama, jer se on kao takav taloži i smiruje lako a kada je sedimentiran relativno je otporan eroziji (Palermo et al., 1998; Hedblom et al., 2003).

Prirodni i modifikovani zeoliti su dobili poslednjih godina na popularnosti posebno zbog velike mogućnosti sorpcije metala, polutanata iz vazduha i radioaktivnih kontaminanata. Tokom devedesetih godina prošlog veka, prirodni zeolit je testiran za tretman otpadnih voda i zemljišta (*Misaelides i Godelitsas, 1995; Shanableh i Kharabsheh, 1996; Reyes et al., 1997; Sakadevan i Bavor, 1998*). Njegov izuzetno visok kapacitet katjonske izmene prevazilazi kapacitet katjonske izmene pojedinih glina i na taj način omogućava njegovo korišćenje u efikasnom uklanjanju katjona metala. Visok kapacitet katjonske izmene rezultuje u njegovoj specifičnoj kristalnoj strukturi koja je u osnovi tetraedarska u sveukupnom odnosu kiseonik/silicijum 2:1.

Karakteristike izomorfne supstitucije silicijuma aluminijumom u tetraedarskim mestima rezultuje u negativnom mrežnom naelektrisanju koji je uravnotežen slabo vezanim, izmenljivim katjonima alkalnih i zemnoalkalnih elemenata.

U poređenju sa drugim silikatima, na primer feldsparom, mreža zeolita je mnogo otvorenija i lakše dostupna katjonima. Pokazuje neograničeni trodimenzioni sistem tunela i kaveza, gde su izmenljivi katjoni i molekuli vode smešteni. Katjoni menjaju ponašanje, koje kontroliše selektivnost određenih katjona i procesima izmene, u zavisnosti od naelektrisanja i veličine katjona i strukturnih karakteristika određenih zeolitnih minerala (*Jacobs i Förstner, 1999*).

3.3. EFEKTI PROCESA IMOBILIZACIJE NA NEORGANSKE KONTAMINANTE

Kao što je ranije objašnjeno procesi stabilizacije i solidifikacije se mogu koristiti zajedno radi takozvanog tabletiranja kontaminanata u tretirani proizvod. Kontaminanti se hemijski imobilizuju u matriks tretiranog otpada procesima adsorpcije, hidrolize i reakcija precipitacije. Efikasna upotreba S/S procesa je dokazana na širokom spektru grupa neorganskih polutanata (*Bone et al., 2004*):

- Volatilni metali
- Nevolatilni metali
- Radioaktivni materijali
- Azbest
- Neorganska korozivna jedinjenja
- Neorganski cijanidi

Fizički i hemijski procesi po kojima anjoni i katjoni reaguju sa vezivnim materijalima, omogućuju predviđanje rezultata tretmana u zavisnosti od vrste otpada. Postoji nekoliko procesa koji se kombinuju da bi se olakšala hemijska stabilizacija neorganskih kontaminanata u zemljištu i sedimentu. Ovi procesi imaju efekat na S/S tehnologiju i zavise od frakcije gline u zemljištu ili sedimentu. Reakcija čestica gline zemljišta/sedimenta i vezivnih materijala obezbeđuje dugotrajan stabilizirajući proces koji podstiče adsorpciju i precipitaciju metala. Vodena faza prisutna u strukturi tako tretiranog zemljišta/sedimenta je alkalna i pokreće precipitaciju nerastvornih vrsta, praktično metalnih hidroksida. Ipak, visoka pH vrednost fluida u porama je nezavisna od količine vodene faze već od održavanja ravnoteže između čvrste i tečne faze (*Bone et al, 2004*) što rezultuje kontinualnom retencijom metalnih polutanata u otpadu-

Narušavanje ravnoteže bilo unutrašnjim bilo spoljnim efektima može rezultovati otpuštanjem kontaminanta. To je važno imati na umu jer tokom vremena,

može doći do menjanja uslova pa samim tim i redukcije pH u porama što rezultuje ponovnom mobilizacijom nekih kontaminanata.

3.3.1. Reakcije između neorganskih kontaminanata i imobilizacionih agenasa

Interakcija kontaminanata sa sedimentom i/ili vezivnim materijalom uključuje brojne mehanizme:

Adsorpcija na matrici vezivno sredstvo-sediment – postiže se na visokim pH vrednostima u cilju povećanja površinske adsorpcije. *Maio* (2001) je pokazao da metali imaju jak afinitet vezivanja za površinu gline. Efektivnost sorpcionih procesa zavisi od mineraloškog sastava zemljišta/sedimenta i očuvanja visokih pH vrednosti sredine. U nekoliko studija došlo se do zaključka da je proces katjonske izmene taj koji je odgovoran za izmenu katjona – domaćina iz gline zemljišta/sedimenta. Površinska sorpcija metala je jedan od važnih faktora u mehanizmima imobilizacije metala u krečom stabilizovanim zemljištima i sedimentima. Različiti tipovi zemljišta i sedimenta sa različitim vrstama površina predstavljaju jasnu selektivnost u adsorpciji metala.

pH zavisna precipitacija – povećanje koncentracije OH⁻ jona u rastvoru može rezultovati formiranjem kompleksa metalnih hidroksida i može doći do pojave precipitacije soli metala.

Precipitacija nerastvornih komponenti kontrolisana redoks potencijalom - generalno, cement se proizvodi u tipičnim aerobnim uslovima sa visokim E_h vrednostima. Ipak, uzimajući u obzir da je brzina dodavanja vezivnog materijala generalno spora prilikom S/S, mogućnost da specifični kontaminirani materijal utiče na redoks potencijal u tretiranom obliku otpada ne sme se potceniti. Najpovljnija sredina za imobilizaciju kontaminanata je upravo redukciona, jer se samo u toj sredini multivalentne anjonske forme metala redukuju u manje rastvorne katjonske vrste.

Adsorpcija/kapsulacija u i na nanoporozne C-S-H gelove – Gelovi hidrati kalcijum silikata (C-S-H) su perzistentni u geološkim uslovima već hiljadama godina i zbog toga, su veoma važni kada je u pitanju retencija metala u S/S oblicima otpada. Ovi gelovi imaju nanoporoznu strukturu što ima dajem veliku specifičnu površinu (između 10 i 50m²/g) koja može da sorbuje i katjone i anjone.

Površinsko vezivanje i za anjone i za katjone može se postići pospešivanjem kalcijum:slikon odnosa (c/s) u C-S-H gelu i ovo se može uraditi pažljivim biranjem vezivnog sistema. Gelovi bogati kalcijumom poseduju pozitivnu površinu gde može doći do sorpcije anjona, dok silicijumom bogati gelovi favorizuju sorpciju katjona (*Bone et al., 2004*).

Studije pokazuju da se imobilizacija metala vrši i sorpcijom i supstitucijom Ca i Si u gel fazi. Dodatno, kapsulacija kontaminanata uz pomoć C-S-H gela obezbeđuje još jedan jednostavan mehanizam za efektivnu retenciju polutanata.

Inkorporacija u kristalne komponente matriksa cementa – Hemijska imobilizacija kontaminanata u S/S oblike je uspešna zahvaljujući činjenici da se kontaminanti mogu inkorporirati u čvrstu, kristalnu fazu matriksa cementa. Različite faze cementnih vezivnih materijala (portandit, etringit i monosulfat i tetrakalcijum aluminat) igraju važnu ulogu u interakciji sa kontaminantima.

Veoma detaljna lista najvažnijih grupa kontaminanata i njihova interakcija sa S/S materijalom data je u pregledu *Bone et al.* (2004). Ove grupe uključuju: prelazne

metale uključujući i teške metale, oksianjone, organo-metalne komplekse, amfoterne metale i druge neorganske komponente i otpadne forme (Tabela 7).

Tabela 7. Pregled iskustava u procesu stabilizacije po Bone et al. (2004)

Metal	Uobičajena forma	Komentar
Antimon	Obrazuje i organske i neorganske komponente	Lako se tretira sa S/S, ne javlja se nikakav poseban problem
Arsen	Metalni arsenati, arseniti, Na – arsenit i arsen sulfidi i oksidi	Uobičajene hemijske metode su prikladne za imobilizaciju As. Neke vrste, npr As_2S_3 trebaju alkalnu oksidaciju da bi se dobile nerastvorne vrste kao što je kalcijum arsenat. As može da se reprecipituje pod uticajem karboksilacije
Barijum	Prisutan u mnogim otpadnim materijalima u različitim oblicima	Dodatak gipsa će pomoći u precipitaciji nerastvornog barijum sulfata
Kadmijum	Kadmijum arsenati, borati, karbonati, hidroksidi i oksidi	Komponente imaju generalno malu rastvorljivost u alkalnim rastvorima i mogu se tretirati sa krečom i cementom. Moguće je da će biti potreban dodatan korak u tretmanu
Hrom	Pigmenti sa hromom, hrom sulfat, arsenat, hromna kiselina, nitrat, natrijum ili kalijum dihidromat i amonijum dihidromat	Hrom je amfoteran i može da formira bazne ili kisele komponente. Redukcija soli Cr^{6+} može da proizvede $Cr(OH)_3$ koji je slabo rastvoran. Zemljišta kontaminirana sa Cr^{6+} mogu zahtevati dodatni korak u tretmanu, a Cr^{6+} može ostati mobilan u slučaju da se koristi Portland cement
Olovo	Oksidi, sulfati, nitrati, karbonati i silikati	Olovo je amfoterno i formira rastvorne anjonske komponente. Kontrola pH je vrlo važna, a olovo se sorbovati na C-S-H i tretirati sa krečom i Portland cementom
Živa	Živa hlorid, oksid, nitrat, sulfat i sulfid	Većina S/S vezivnih materijala je efektivna. Elementarni sumpor ili organski sulfidi se mogu koristiti kao aditivi, a jedinjenja organo-žive mogu predstavljati poteškoću.
Nikal	Nikal oksid, sulfat, nitrat, karbonat, hidroksid, cijanid i sulfid	Kontrola pH vrednosti je obično vrlo efektivna, a nikal se može kapsulirati pomoću sulfoaluminat vezivnih materijala
Cink	Često se sreće u različitim formama	Kontrola pH je efektivna, a kompleksi cijanida mogu predstavljati problem

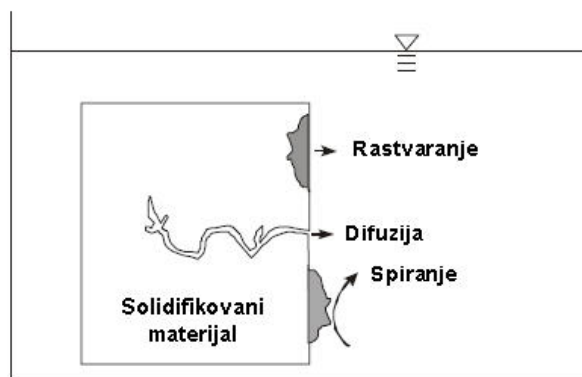
3.4. FAKTORI KOJI UTIČU NA IZLUŽIVANJE IZ S/S OTPADA

Izluživanje je proces kojim se neorganski i organski kontaminanti ili radionuklidi oslobađaju iz čvrste u vodenu fazu rastvaranjem, desorpcijom ili kompleksiranjem koji su kontrolisani pH vredošću, redoks uslovima, rastvorenom organskom materijom i mikrobiološkom aktivnošću. Sam proces je univerzalan pošto svaki materijal, koji je u kontaktu sa vodom, izlužuje komponente sa svoje površine ili iz unutrašnjosti u zavisnosti od poroznosti (*Van der Sloot et al., 1997*).

U pogledu potencijala oslobađanja razlikujemo dva tipa materijala: monolitne i granularne. Monolitni materijali najčešće pokazuju difuziono oslobađanje, dok kod granularnih materijala dominira oslobađanje pod uticajem perkolacije. Kod oba tipa materijala na oslobađanje utiču osobine samog materijala kao i uslovi spoljašnje sredine.

Postoji veliki broj faktora koji mogu da utiču na brzinu ispiranja konstituenata i mogu se podeliti u tri kategorije: fizički, hemijski i biološki (*Van der Sloot et al., 1997*).

U praksi najčešće kombinacija ova dva procesa izaziva oslobađanje u vodenu fazu, ali obično samo nekoliko faktora ima dominantan uticaj (slika 6.) (*Van der Sloot i Dijkstra, 2004*).



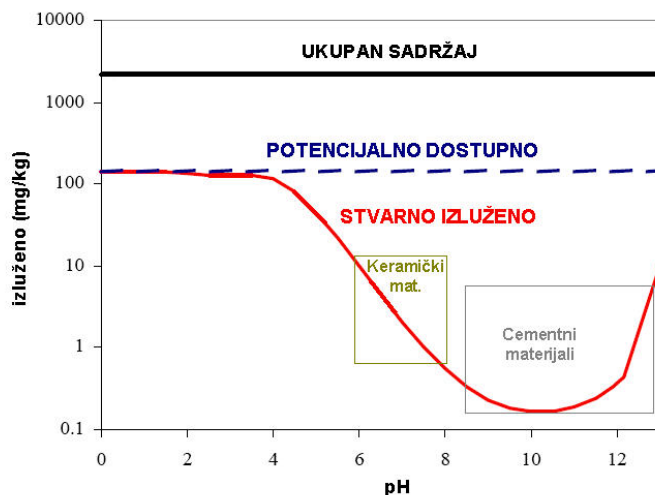
Slika 6. Oslobađanje kontaminanata iz monolita (Van der Sloot i Dijkstra, 2004)

3.4.1. Hemijski faktori

a) Osnovni hemijski mehanizmi - Tri različita hemijska mehanizma kontrolišu oslobađanje kontaminanata: **rastvaranje** (kontrola rastvaranjem), **adsorpcioni procesi** (kontrola sorpcijom) i **dostupnost** (ukupni sadržaj) u proizvodu. Primer kontrole rastvaranjem je rastvaranje metalnih oksida prisutnih u proizvodu, npr. cink-oksida. Neki kontaminanti pokazuju afinitet za adsorpciju na reaktivne površine. Pozitivno naelektrisani katjoni teških metala (npr. Cu^{2+}) često su kontrolisani adsorpcijom na negativno naelektrisane površine kao što su organske materije ili površine oksida (kontrola sorpcijom). Neki neorganski konstituenti nisu reaktivni i ne podležu ni kontroli rastvaranjem ni kontroli sorpcijom. Primer su veoma rastvorne soli kao što je NaCl. U kontaktu sa vodom one se trenutno i kvantitativno rastvaraju. Te

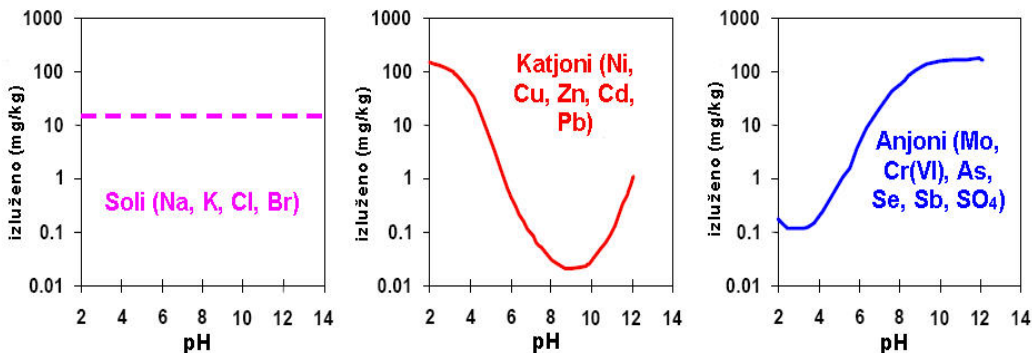
supstance su kontrolisane dostupnošću, pošto će njihova ukupna raspoloživa količina biti oslobođena iz proizvoda.

b) pH vrednost - pH vrednost materijala i okolne sredine je ključni faktor koji određuje oslobađanje mnogih kontaminanata. pH vrednost okolne tečnosti određuje maksimalnu koncentraciju u vodenoj fazi, a svaki materijal ima svoju krivu otpuštanja u zavisnosti od pH. Cementni materijali obično poseduju pH oko 12, dok keramički materijali imaju približno neutralan pH (6-8). Stvarna pH vrednost na kojoj dolazi do izluživanja zavisi od pH vrednosti materijala, pH vrednosti okoline i puferskog kapaciteta materijala (slika 7.).



Slika 7. Kriva zavisnosti izluživanja od pH vrednosti (Prica, 2008)

Krive izluživanja su slične i tipične za različite grupe elemenata, a razlike kod različitih materijala postoje samo u apsolutnim nivoima izluženog kontaminanta (slika 8). Ovo ukazuje na to da su faktori koji utiču na rastvorljivost isti, a kod različitih materijala (Fe oksidi, Al oksidi, glina, organska materija) razlikuje se samo njihov relativni uticaj (Van der Sloot i Dijkstra, 2004).



Slika 8. Tipične krive izluživanja različitih grupa elemenata u zavisnosti od pH (Prica, 2008)

Veliki uticaj pH na oslobađanje uslovljen je činjenicom da rastvaranje većine minerala kao i sorpcioni procesi zavise od pH vrednosti. To znači da oslobađanje svih kontaminanata koji su kontrolisani rastvaranjem ili sorpcijom zavisi od pH.

Uticaj pH u pogledu L/S odnosa (tečno/čvrsto) – pH u eksperimentima izluživanja je obično regulisan rastvaranjem većeg dela mineralne faze čvrstog dela ili atmosferskim ugljen-dioksidom. Početna pH i pH izluženog eluenta se mogu široko razlikovati. Praktično, ako je L/S odnos mali i čvrsta faza dominira sistemom, Ipak, ukoliko je ovaj odnos visok, rastvor je taj koji je zaslužan za pH vrednost.

Uticaj pH sa osvrtom na važne grupe konstituenata – pH utiče na rastvaranje nekih vrlo važnih konstituenata materijala koji se izlužuje, kao što je slučaj sa većinom metala čija rastvorljivost varira u zavisnosti od pH vrednosti. Ipak, postoje neke vrste koje ne pokazuju zavisnost rastvorljivosti u odnosu na pH vrednost kao što su na primer halogeni (sa izuzetkom flouora). Ovakve vrste generalno nemaju ograničenja u rastvorljivosti, pa je zbog toga kompletna frakcija podložna izluživanju. Alkalni elementi kao što su litijum, natrijum i kalijum su veoma slični u svom ponašanju pri izluživanju, odnosno, ne pokazuju zavisnost od pH vrednosti i svojih karakteristika izluživanja (*Van der Sloot et al., 1997*).

pH u otvorenim i zatvorenim sistemima – u otvorenim sistemima, na pH vrednost u velikoj meri utiče usvajanje CO₂ iz atmosfere. Ovo je posebno važno u slučaju laboratorijskih testova koji se odvijaju u kolonama i kod uzoraka uzetih na terenu (*Van der Sloot et al., 1997*). Ovaj efekat je najizraženiji pri najdužoj izloženosti ovakvim uslovima, odnosno što je duži period izloženosti atmosferskim uslovima. Zbog toga, procena dugoročnih uslova na alkalne materijale uvek mora uzeti u obzir neutralizaciju putem karbonizacije ugljen-dioksidom.

c) Hemijski oblik kontaminanta - Pored osnovnih hemijskih mehanizama i hemijski oblik kontaminanta određuje njegove karakteristike izluživanja. Kontaminanti mogu biti u oksidovanom ili redukovanom obliku što znatno utiče na njihovo izluživanje. Teški metali imaju težnju da grade stabilne komplekse prisutne u vodi, zemljištu ili vezivnim sredstvima koja se koriste. Kompleksni oblici metala su obično visokorastvorni i stoga se oslobađaju mnogo brže od nekompleksiranih oblika.

d) Ukupan sastav - Naizgled kontradiktorno, ukupan sastav proizvoda (izražen kao mg elementa/ kg proizvoda) ima samo ograničen uticaj na izluživanje većine elementa. Izuzetak su nereaktivne rastvorne soli kod kojih maksimalna izlužena količina tokom nekog vremena odgovara ukupnoj količini u proizvodu (*Santanu i Yuet, 2006*). Oslobađanje drugih elemenata je primarno kontrolisano geohemijskim mehanizmima i fizičkim faktorima tako da su izlužene količine retko u korelaciji sa ukupnim sadržajem u solidifikovanom materijalu.

e) Oksidaciono/redukciono stanje - Oksidaciono/redukciono stanje materijala i okoline utiče na oblik u kom se kontaminant nalazi. U slučaju teških metala, oksidacija obično povećava izluživanje dok redukcija ima suprotan efekat. U anoksičnim sredinama, redoks potencijal igra važnu ulogu u procesima izluživanja. Odsustvo kiseonika vodi ka formiranju različitih hemijskih faza sa značajno različitom rastvorljivosti u poređenju sa aerobnim uslovima. Formiranje vrlo nerastvornih sulfida metala je pravi primer ovih reakcija (*Van der Sloot et al., 1997*). U testovima izluživanja uloga redoks promena je često zanemarena. Ipak, važno je imati u vidu da ove promene mogu značajno uticati na komponente izluživanja.

f) Puferski kapacitet - Puferski kapacitet proizvoda određuje promenu pH vrednosti pod uticajem spoljašnjih faktora. Primer je neutralizacija cementnih proizvoda pod

uticajem atmosferskog ugljen-dioksida. U tom slučaju bazni puferski kapacitet cementa određuje vreme koje je potrebno da pH vrednost opadne od jako bazne (pH veće od 12) do neutralne (pH oko 8).

g) Organske materije - Čvrstu i rastvorenu organsku materiju i huminske supstance čine kompleksni molekuli koji imaju velik afinitet za vezivanje teških metala. Prisustvo ovih molekula često se izražava kao rastvoreni organski ugljenik (DOC, dissolved organic carbon). Prisustvo DOC može povećati izluživanje za nekoliko redova veličina. Kao rezultat, uspostaviće se nova raspodela između metala vezanih za DOC i slobodnih metala. Organske materije su veoma prisutne u prirodnim materijalima (zemljište, sediment) i u ostacima čvrstog komunalnog otpada (*Zhou et al., 2000*).

h) Sastav vodene faze i jonska jačina - Jonska jačina rastvora u proizvodu i njegovoj okolini utiče na rastvorljivost komponenata iz proizvoda. Najčešće, velika jonska jačina povećava izluživanje kontaminanata. Druge komponente prisutne u rastvoru takođe mogu izazvati povećano izluživanje usled kompleksiranja, npr. metala sa hloridima ili karbonatima.

i) Temperatura - Povećanje temperature obično povećava rastvorljivost. Sem toga, porast temperature povećava brzine hemijskih reakcija i samim tim povećava transport difuzijom.

j) Vreme - Osobine materijala kao i uslovi životne sredine menjaju se tokom vremena. Primer je karbonacija alkalnih proizvoda koja utiče na izluživanje ili povećanje slobodne površine monolita usled erozije tokom dužeg vremenskog perioda.

k) Uticaj kompleksiranja - Prisustvo specifičnim kompleksirajućih agenasa može uticati na mobilizaciju nekih konstituenata koji inače ne bi bili rastvorni pod datim uslovima. Kao takvi, oni mogu dostići koncentracije koje prelaze ravnotežne koncentracije u datom sistemu.

U slučaju rastvornih kompleksanata, hidrologija sistema je vrlo važna. Rastvorni kompleksi mogu difundovati iz okoline u materijal i mobilizovati konstituente. Rastvorni kompleksanti se takođe mogu isprati iz matriksa i time izgubiti mobilizirajući potencijal. Jedan od primera je neorganska kompleksacija kadmijum hlorida i organsko kompleksiranje. U sistemima sa prisutnim organskim materijama, kompleksiranje metala sa rastvorenim organskim ugljenikom (DOC) je vrlo poznat proces u različitim materijalima (*Aranda, 2008*).

3.4.2. Fizički faktori

Generalno, fizički faktori utiču na način na koji će tečne supstance i čvrsti materijali stupiti u kontakt i na uslove pri kojima su materijali podvrgnuti izluživanju, u prirodi ili u laboratoriji.

a) Osnovni transportni mehanizmi - Pored hemijskih procesa, fizički transportni procesi određuju transport konstituenata iz materijala u vodenu fazu. Proces zahvatanja kontaminanata vodom koja prolazi kroz i oko materijala naziva se *advekcija*. Ovaj proces koji obično izaziva kišnica igra važnu ulogu u oslobađanju kontaminanata i njihovom uticaju na zemljište i podzemne vode. *Perkolacija* kroz materijal moguća je samo kod poroznih granularnih materijala.

Difuzija predstavlja transport kontaminanata koji je rezultat samo kretanja molekula bez uticaja strujanja vodene faze. Ovaj proces igra ulogu kod kompaktiranih

materijala koji imaju malu permeabilnost i poroznost. U tom slučaju difuzija je ograničavajući transportni korak pre nego što kontaminanti budu dalje transportovani procesom advekcije. Brzina difuzije zavisi od gradijenta koncentracije posmatrane komponente između čvrste faze i vodene faze koja je s njim u kontaktu kao i od vremena.

Spiranje s površine je proces koji je sličan advekciji. Taj termin se koristi za definisanje inicijalnog spiranja rastvornih supstanci sa spoljašnje površine monolita. Posle početnog spiranja difuzija postaje glavni transportni mehanizam kod monolitnih materijala (*Van der Sloot i Dijkstra, 2004*).

b) Granulisani/ monolitni materijali - Kao što je ranije spomenuto, važno je napraviti razliku između monolitnih i granuliranih proizvoda pošto ih karakterišu različiti transportni režimi. Oslobođanje je u slučaju granuliranih materijala dominantno kontrolisano perkolacijom vode, dok je u slučaju monolita prevashodno kontrolisano difuzijom. Kod monolitnih materijala inicijalno spiranje sa površine igra važnu ulogu. To podrazumeva da se rastvorne soli prisutne na površini brzo rastvaraju i izazivaju ubrzano inicijalno izluživanje.

c) Veličina čestica - Kod granuliranih materijala, veličina čestica određuje put koji kontaminant mora da pređe od centra čestice do vodene faze. Transport je brz kod granuliranih materijala sa malim česticama, a što su čestice krupnije transport postaje sve više ograničen difuzijom.

d) Poroznost - Poroznost se definiše kao odnos zapremine pora i ukupne zapremine. Ovaj faktor utiče na brzinu transporta konstituenata i kod monolitnih i kod granuliranih materijala. Transport vode je lakši u matriksu koji ima veliku poroznost a samim tim je i oslobođanje kod takvih materijala veće.

e) Permeabilnost - Permeabilnost ili hidraulička provodljivost određuje koliko „lako“ voda prodire u materijal i koliko brzo se kontaminanti otpuštaju tokom vremena. Permeabilnost je bitan faktor kod monolitnih materijala. Kod materijala sa malom permeabilnošću voda teče oko proizvoda (flow-around) a samo u maloj meri prodire u njega, zbog čega je kod takvih materijala oslobođanje kontrolisano difuzijom.

f) Vijugavost - Vijugavost je specifičan faktor koji određuje brzinu difuzije (efektivnu difuziju) kod monolitnih materijala kod kojih je oslobođanje kontaminanata difuziono kontrolisano. Vijugavost se definiše kao odnos između stvarne dužine puta kojim se kontaminant transportuje između neke dve tačke i dužine prave linije tj. najkraćeg puta između te dve tačke. Materijali sa fino razgranatom unutrašnjom porom strukturom imaju veću vijugavost što rezultira i manjom brzinom izluživanja (*Van der Sloot i Dijkstra, 2004*).

g) Veličina i oblik monolita - Količina supstance koja se izluži iz proizvoda difuzijom zavisi prvenstveno od veličine i oblika proizvoda. Ovi faktori direktno utiču na veličinu slobodne površine koja je izložena okolini a samim tim i na difuziju. Naime, difuzija je brža kod onih proizvoda koji imaju veliku slobodnu površinu po jedinici mase (m^2/kg).

h) Osetljivost na eroziju – hidrogeološki uslovi - Kod monolitnih materijala fizička erozija/abrazija (npr. uticaj vode i mraza) ima znatan uticaj na izluživanje iz dva razloga. Prvo, erozija dovodi po povećanja slobodne površine. Drugo, nova slobodna površina koja nastaje usled erozije povećava i gradijent koncentracije kontaminanta i samim tim ubrzava oslobođanje (*Van der Sloot, 2008*).

Brzina rastvaranja konstituenta većim delom zavisi od načina protoka vode kroz čestice, drugačije nazvano hidrogeoloških uslova. Za spor protok i visoko rastvornu čvrstu fazu, brzina rastvaranja može biti brža od samog protoka kojim se rastvorene komponente transportuju. Zbog toga, ravnoteža između tečnosti i rastvora se može postići. Ipak, kada je protok brz a čvrsta faza relativno nerastvorna, brzina transporta je veća od brzine rastvaranja, a tada neće doći do uspostavljanja ravnoteže.

i) Stepen saturacije - Laboratorijski testovi izluživanja se generalno izvode pod uslovima saturacije. Ipak, odnos tečno/čvrsto u prirodi je u mnogo slučajeva niži od onog postavljenog u laboratorijskim uslovima, jer je in-situ zemljište uglavnom nesaturisano. U slučaju kada je zemljište nesaturisano, ono je izloženo oksidaciji kiseonikom i neutralizaciji ugljen-dioksidom. Na terenu, pore u zemljištu vode ka bržoj karbonizaciji zbog 10000 bržoj difuziji ugljen dioksida u vazduhu nego u vodi (Van der Sloot et al, 1997). Zbog toga, koncentracije u pornoj vodi in-situ zemljišta su mnogo veće od onih u testovima izluživanja u laboratoriji. Nesaturacioni uslovi na terenu mogu dovesti do mnogo nižih pH vrednosti i viših redoks potencijala od onih merenih u laboratoriji.

j) Starenje, menjanje sa vremenom i mineralizacija - U vremenskim intervalima većim od onih u laboratoriji, fizičke promene mineralne površine materijala se mogu pojaviti u prirodi. Ove promene obuhvataju procese karbonizacije i oksidacije. U ovim slučajevima, sastav ocedne vode se može menjati sa vremenom. Na primer, u materijalima stabilizovanim cementom koji su izloženi morskoj vodi, precipitacija nove mineralne faze vodiće učvršćivanju površine. Ovo će rezultovati značajnom redukcijom usvajanja morskih soli u matriks te će zbog toga otpuštanje mobilnih kontaminanata iz S/S matriksa biti smanjeno. Precipitacija se sastoji od kalcita i brucita formiranih reakcijom kreča iz cementnih proizvoda koji se kombinuju sa magnezijumom i sulfatom koji su prisutni u visokim koncentracijama u morskoj vodi (Van der Sloot et al, 1997).

3.4.3. Izdržljivost (trajnost) S/S smeša

S/S stabilizovan otpad na bazi cementa je osetljiv na fizičko-hemijske degradacione procese. Osetljivost zavisi u velikoj meri od faktora kao što su permeabilnost, hemijski i mineraloški sastav i mikro struktura (Ortego i Barroeta, 1991). Kada su ovi solidifikovani proizvodi izloženi vazduhu, oni trpe napad ugljenik(IV)-oksida, sulfata, hlorida, vode i degradacionih proizvoda organskih jedinjenja (Bonen i Sarkar, 1995). Hemijski procesi kao što su dalja hidratacija, karbonacija, nastanak etringita ili taunasita, promeniće poroznost, zapreminu i osobine solidifikovanog otpada (Davis et al., 1990; Klich et al., 1990; Wang i Scrivener, 2003; Purnell et al., 2003). Može doći do ekspanzije, pucanja ili gubitka snage. Agresivni rastvori mogu izazvati sekundarnu mineralizaciju i zatim dovesti do raspadanja tretiranog otpada (Park i Batchelor, 1999; Malmstrom et al., 2000; Matsuyama i Young, 2000).

"Napad" CO₂ je možda najčešći način degradacionog mehanizma u cement solidifikovanom otpadu. Karbonacija smanjuje pH usled reakcija između rastvorenog CO₂ i faza u cementu, koje troše Ca(OH)₂ i C-S-H (Johannesson i Utgenannt, 2001). Inkorporacija metala rezultuje u smanjenju sadržaja Ca(OH)₂ i povećanju osetljivosti na karbonaciju i kiselu koroziju (Chen i Wu, 2000). McWhinney et al. (1990) i McWhinney i Cocke (1993) su proučavali solidifikaciju jona metalnih polutanata, pre

svih Ba, Zn, Cr, Pb, Cd, i Hg, i otkrili da je stepen karbonacije veći za cink, kadmijum i živa dopingovane paste u odnosu na kontrolne paste cementa.

Međutim, postoji neslaganje u literaturi oko efekata karbonacije na cementom stabilizovane S/S proizvode. Degradacija osnovnih vezujućih faza (C–S–H gel) dovodi do značajnih gubitaka snage (*Taylor, 1997*).

Takođe, postoje podaci da ubrzana karbonacija povećava snagu solidifikovanog otpada (*Lange et al., 1996*). Karbonacija dovodi do promene brzine izluživanja pojedinih komponenata iz cementom S/S solidifikovanih smeša (*Smith et al., 1997; Macias, 1997; Dias, 2000*). Karbonacija smanjuje permeabilnost koja je poželjna osobina u matriksu koji enkapsulira toksični otpad (*Lange et al., 1996*). Zatim, karbonacija, smanjuje alkalnu prirodu hidratizane paste cementa i smanjuje dostupnost nekih metala usled precipitacije umereno rastvorljivih soli.

Lange et al., (1996) su prikazali da karbonacija dovodi do smanjenog izluživanja metala. Na osnovu dinamičkog testa izluživanja metala korišćenjem vode i 0.5 N sirćetne kiseline, *Walton et al. (1997)* su dokazali da ubrzana karbonacija zrelih cementnih proizvoda može biti štetna. Brzine izluživanja metala, kao što su kalcijum, kadmijum, olovo i kobalt, iz karbonizovanih oblika otpada su veće od nekarbonizovanih analoga. Atmosferska karbonacija može degradirati cement solidifikovani otpad i povećati oslobađanje metala u okolinu.

Sweeney et al. (1998) su proučavali ubrzanu karbonaciju Portland cementa i koristili su je za procenu stabilizacije otpada koji sadrži metale. Rezultati su pokazali da se hrom u izluženom rastvoru iz nekarbonizovanih uzoraka nalazi u znatno većim koncentracijama nego u njegovim karbonizovanim analogima. Na koncentraciju bakra nije uticala karbonacija.

Razvijena je vitrifikaciona (staklo) tehnika (ex-situ i in-situ), koja je prvobitno upotrebljena u nuklearnoj industriji kao metod za dugotrajno zadržavanje radioaktivnog zagađenja. Testovi ispiranja su pokazali da je zadržavanje neorganskih i radioaktivnih elemenata u staklastom materijalu veoma dobro. Potrebna je značajna električna energija u iznosu od 800 do 1000 kWh po toni materijala (*USEPA, 1993a; 2005*) tako da visoki troškovi ovog tretmana u velikoj meri sprečavaju njegovu primenu.

3.5. LABORATORIJSKI TESTOVI IZLUŽIVANJA

Testovi izluživanja se upotrebljavaju širom sveta da bi se odredila koncentracija kontaminanata koji su prisutni u S/S otpadu i njihova verovatna mobilnost. Uslovi pod kojima se ovi testovi izvode mogu biti modifikovani da bi se procenili parametri koji utiču na izluživanje u životnoj sredini i da bi se procenile karakteristike S/S otpada pri realnim uslovima u životnoj sredini i njihovo variranje kroz vreme. Krajnji cilj svakog testa izluživanja je mogućnost procene opcija remedijacije i uopšte mogućnosti remedijacije u cilju zadovoljenja zakonskih mera (*Bone et al., 2004*). Testovi izluživanja bi generalno trebalo da oponašaju uslove na terenu što je više moguće više. Takođe, testove izluživanja trebalo bi sprovesti tako da ih je što lakše kontrolisati i modifikovati.

Važno je napomenuti da u prirodnim uslovima postoji veliki broj faktora koji utiču na sposobnost izluživanja materijala. Ipak, mora se uzeti u obzir da testovi u laboratoriji ne mogu u potpunosti oponašati realne uslove (*Bone et al., 2004; Schuwirth i Hofmann, 2006*).

Najveći deo otpadnih materijala koji se deponuju nije bezbedan po životnu sredinu i nije geohemijski stabilan. Zbog toga je neophodno izvršiti procenu i

predviđanje oslobađanja kontaminanata iz otpada tokom različitih faza njegove ekspozicije uslovima životne sredine.

Smatra se da je glavni mehanizam oslobađanja kontaminanata u životnu sredinu koji predstavlja i najveći potencijalni rizik upravo izluživanje rastvornih konstituenata iz otpada u kontaktu sa vodom.

Ovo stvara potrebu za sprovođenjem testova izluživanja i interpretiranju rezultata kako bi uspešno procenili rizik otpada po ljudsko zdravlje i životnu sredinu (Twardowska et al., 2004).

Osnovni ciljevi testova izluživanja su:

- Klasifikacija opasnog i neopasnog otpada
- Procena potencijala izluživanja polutanata iz otpada u uslovima životne sredine
- Simulacija uslova pod kojim dolazi do izluživanja
- Dobijanje uzorka koji će reprezentovati kvalitet procedne vode nastale na deponiji
- Procena efikasnosti tretmana otpada
- Identifikacija pogodnog scenarija za upravljanje otpadom
- Utvrđivanje kinetičkih parametara u svrhu modelovanja transporta kontaminanata

3.5.1. Parametri koji kontrolišu izluživanje u laboratorijskim uslovima

Glavni parametri koji kontrolišu izluživanje supstance u laboratorijskim uslovima su heterogenost uzorka, priprema uzorka, prisustvo organskih materija, sastav rastvora za izluživanje, odnos tečno/čvrsto, vreme kontakta, metod po kom se radi izluživanje i pH (Bone et al., 2004).

Heterogenost uzorka – važno je pripremiti reprezentativan uzorak tako da on što bolje oslikava stanje na terenu, odnosno u životnoj sredini.

Priprema uzoraka – vreme koje je potrebno da uzorak odstoji nakon kompaktiranja ima veliki uticaj na kasnije izluživanje. Zbog fizičkih karakteristika koje mogu varirati tokom vremena, naročito u prvim mesecima nakon mešanja. Neki autori preporučuju da je 90 dana dovoljan period da bi se odredile potrebne fizičke karakteristike. Testovi izluživanja generalno zahtevaju posebnu tehniku pripremanja (npr. sušenje, mrvljenje, sabijanje) pre samog testiranja. Zbog toga, test za izluživanje treba odabrati tako da što bolje oslikava uslove u spoljašnjoj sredini. Pa je tako nekad najbolje odabrati najgori mogući scenario da bi se što bolje dočarali uslovi životne sredine. U ovakvim slučajevima, treba izabrati maksimalnu veličinu čestica, da bi se ostigla najveća brzina izluživanja. Takođe važno je napomenuti, da je način na koji su uzeti uzorci vrlo važan, pogotovo u slučaju materijala u redukcionim uslovima, kao što je sediment.

Prisustvo organskih materija – prisustvo rastvorenih organskih materija prisutnih u uzorku mogu da utiču na pH i rastvorljivost određenih komponenti zbog uticaja kompleksiranja, i na rastvorljivost organskih kontaminanata.

Sastav rastvora za izluživanje – iako je dejonizovana voda najčešće upotrebljavan rastvor za izluživanje, u nekim slučajevima se mogu koristiti rastvori blagih soli (npr. CaCl_2) da bi se ubrzao proces mobilizacije slabo vezanih vrsta. Malo agresivniji rastvori kao što je EDTA i sirćetna kiselina mogu se takođe primeniti. Mada u specifičnim uslovima, mogu se primeniti i specijalni rastvori za izluživanje. Na

primer, morska voda se može koristiti da bi se oponašali prirodni uslovi mora i okeana. Veliki broj rastvora za izluživanje se koristi da bi se zadovoljili objektivni uslovi, odnosno potreba za različitim jačinom ovih rastvora (npr. ako je potreban totalni sadržaj, biodostupan ili slično), da bi se oponašali prirodni uslovi, odnosno receptor za koji su vezane komponente (podzemna voda, biljke, sediment i drugo). U tabeli 8. se mogu videti primeri rastvora za izluživanje koji se koriste za različite tipove izluživanja (*Van der Sloot et al, 1997*).

Tabela 8. Primeri rastvora za izluživanje koji se koriste u različitim testovima (*Van der Sloot et al, 1997*).

Vrsta izluživanja	Zemljište	Sediment	Otpad	Konstruktivni materijali
Ukupne materije na raspolaganju za izluživanje	Carska voda	Carska voda	Carska voda	Carska voda
Spontano izluživanje	Sirćetna kiselina ili EDTA	Sirćetna kiselina (sekvencijalna ekstrakcija)	ekstrakcija u 2 koraka – pH 7 i pH 4	Nije definisano
Izluživanje koje oslikava prirodne uslove	Blagi rastvori – CaCl ₂ , NH ₄ NO ₃ , NaNO ₃	Mg Cl ₂ , CaCl ₂	Dejonizovana voda 5<pH<7,5	Dejonizovana voda (Test u buradima)

Odnos tečno/čvrsto – odnos tečno/čvrsto je uobičajeno znatno veći u testovima izluživanja nego u porama zemljišta u prirodnim uslovima, što naravno ima za posledicu i pomeranje hemijske ravnoteže u laboratorijskim uslovima. Razlog za ovo je taj što se tečnost mnogo lakše izdvaja kada je ovaj odnos veći što takođe obezbeđuje i odvoljan uzorak tečnosti za analizu (*Aranda, 2008*). Ipak, ako je cilj simulirati uslove u sistemima sa visokim koncentracijama (kao što je pora voda) ovaj odnos trebao bi biti što niži. Takođe, treba voditi računa da odnos L/S koji se koristi u testovima izluživanja treba da reprezentuje *in-situ* uslove i da taj odnos može uticati na predviđanja dugoročnog ponašanja materijala u životnoj sredini.

Vreme kontakta - utiče na koncentracije izluženih supstanci pri fiksnim L/S odnosima sve dok se ne postigne ravnoteža, odnosno dok se ne postignu maksimalne koncentracije. Međutim pravu ravnotežu je skoro nemoguće postići u realnim sistemima. Ravnoteža se postiže u laboratorijskim uslovima kada se ukupne rastvorene čvrste materije dovedu u stacionarno stanje. Ovo se indirekto može meriti praćenjem konduktivnosti ili pH.

Vreme izluživanja je takođe važno kada je kontaminirani materijal kontinualno ili sekvencijalno podvrgnut svežem rastvoru za izluživanje u toku određenog perioda vremena. Ova reakcija je zavissna od veličine pora i permeabilnosti, a vodeća sila za desorpciju je konstanta što rezultuje zavisnosti od vremena (*Bone et al., 2004*).

Kontaktni metod – kontakti metod je direktno povezan sa vremenom izluživanja. Nivo do kog je kontejner popunjen je takođe vrlo važan, jer je direktno povezan sa prisutnom količinom vazduha i CO₂ i stepena do kog se tečna i čvrsta faza mogu mešati u skladu sa slobodnim prostorom. Kontakti metod je od velike

važnosti u testovima sa protokom zbog oblika i orijentacije materijala kao i zbog pritiska pod kojim rastvor za izluživanje prolazi kroz uzorak. Oblik uzorka (visina i dijametar) mogu imati veliki uticaj na efekte protoka kroz uzorak što može imati za posledicu uticaj na količinu izluženog kontaminanta (*Dermatas et al., 2003*).

Uslovi sredine – temperatura – najvažniji uslov u životnoj sredini je temperatura, koja utiče i na ravnotežu i na atestove kinetike. Temperatura utiče i na rastvorljivost testiranih vrsta i na brzinu reakcije. Zbog toga, promene u temperaturi sistema mogu voditi promenama reakcionih mehanizama. Generalno većina testova izluživanja se izvodi na sobnoj temperaturi bez bilo kakve kontrole temperature. Važno je sagledati da temperatura na terenu može biti znatno niža od uslova u laboratoriji. Pošto su rastvorljivost i difuzija temperatno zavisne promenljive, faktor promene temperature na terenu se mora uzeti u obzir pri predviđanju ponašanja laboratorijskih testova u prirodi.

pH – u većini slučajeva pH se ne kontroliše, već je određen od strane materijala koji se testira. Ipak, pH može veoma da utiče kada je sistem izložen atmosferi, zbog uzimanja CO₂. pH može takođe da se menja tokom testova izluživanja, pa se zbog toga prporučuju testovi u zatvoreni sistemima jer daju ponovljivije i tačnije rezultate.

3.5.2. Metode evaluacije solidifikovanog otpada

Postoji veliki broj metoda za evaluaciju solidifikovanih proizvoda. Metode fizičke evaluacije, na primer merenje gustine, poroznosti i sadržaja vlage se najčešće koriste za određivanje inženjerskih osobina kao i promena zapremine. Hemijske metode evaluacije, uključuju pre svih metode izluživanja, merenje kapaciteta kisele neutralizacije, i odnose se na rastvorljivost i reaktivnost kontaminanata kada su izloženi različitim reagensima i okolini (*Stegemann i Cote, 1990; Lo et al., 2000*). Hemijska evaluacija može dati i korisne informacije o načinu vezivanja stabilizovanih metala (*Ortego i Barroeta, 1991; de Groot i van der Sloot, 1992; Cheeseman et al., 1993; McKinley et al., 2001; van Eijk i Brouwers, 2001, USEPA, 2005*).

Sve u svemu, oslobađanje rastvorljivih vrsta koje su u poroznom cementnom bloku u kontaktu sa vodom je rezultat kompleksnih i pratećih fenomena, na primer rastvaranja pojedinih vrsta u pornoj vodi i transporta vrsta u izluženi rastvor. Maseni transfer tokom izluživanja se uglavnom opisuje difuzionim mehanizmom, koji samo uzima u obzir Fikov zakon difuzije (*Wang i Vipulanandan, 2000; Li et al., 2001*). U poslednje vreme razvijaju se modeli koji osim difuzije uključuju i druge efekte kao na primer difuziju i hemijsku reakciju na granici faza (*Kosson et al., 2002; Kumpiene et al., 2008*).

Koriste se i takozvani ubrzani testovi izluživanja i to 1) na povećanim temperaturama, 2) povećanom površinom koja je postignuta usitnjavanjem materijala i 3) acidifikacijom rastvora za izluživanje (*van Herck i Vandecasteele, 2001*). Metode nisu standardizovane, svaka ima i prednosti i mane i širom sveta se ulažu značajni naponi u harmonizaciji metoda izluživanja (*van der Sloot et al., 1997; Adenot et al., 2001; Muñoz et al., 2007*).

Rezultati studija i aplikacija na maloj skali nisu garant efikasnosti tehnologije na velikoj skali. Evaluacija u smislu dugoročne performanse stabilizovanih procesa zahteva modelovanje, u zavisnosti od nivoa izloženosti i razmatranom scenariju

(Atkins i Bennett, 1992; Thomas i Jennings, 1998; Adenot et al., 2001; van Eijk i Brouwers, 2001).

Potreba za pouzdanom procenom i predviđanjem ponašanja otpadnog materijala pod specifičnim uslovima ekspozicije rezultirala je razvojem velikog broja testova i test procedura za izluživanje i/ili ekstrakciju od strane nacionalnih regulatornih tela.

U Sjedinjenim Američkim Državama osnovni set pravila za analizu čvrstog otpada i procenu rizika po životnu sredinu sadržan je u višetomnom uputstvu USEPA SW-846 (*SW-846, 1984; USEPA, 1996*). U njemu su opisane različite tehnike za uzorkovanje, čuvanje i analizu otpada, u zavisnosti od fizičkog stanja materijala, cilja testiranja, frekvencije uzorkovanja i vrste kontaminanta.

Ovo uputstvo sadrži i različite testove i procedure izluživanja, kao što su: EP-Tox (USEPA metod 1310), TCLP (USEPA metod 1311), SPLP (USEPA metod 1312), MEP (USEPA metod 1320).

U Evropskoj Uniji, različitost podataka i postupaka u zemljama članicama stvorila je potrebu za integracijom i unifikacijom različitih pristupa za procenu izluživanja iz otpadnih materijala koji se odlažu na deponije.

Glavni cilj ovih napora je bio razvoj i harmonizacija pouzdanih procedura za procenu kratkoročnog i dugoročnog rizika, koje će uzeti u obzir specifičnosti i sličnosti različitih tipova otpada u pogledu izluživanja. Direktiva Saveta Evropske unije 99/31/EC o deponovanju otpada iz aprila 1999. godine uvela je brojne zahteve u pogledu kvaliteta otpada koji se može prihvatiti na deponijama i dala rok zemljama članicama da do 2001. godine te zahteve implementiraju.

Cilj direktive je da spreči ili smanji koliko je to moguće negativne efekte deponovanja otpada na životnu sredinu, uvođenjem strožijih tehničkih zahteva za otpad i deponije. Namera je bila da se ovom Direktivom spreče ili smanje negativni efekti deponovanja otpada, naročito na površinsku i podzemnu vodu, zemljište, vazduh i ljudsko zdravlje.

U cilju sprovođenja člana 16. i Aneksa II ove Direktive, evropske zemlje su kroz različite programe, rad ekspertske grupe i razvoj Evropske mreže za harmonizaciju testova izluživanja/ekstrakcije (2000. godine), formulisale zajednički pristup karakterizaciji izluživanja koji je sadržan u odredbama Odluke Saveta Evropske unije 2003/03/EC usvojene u decembru 2002. godine (*2003/33/EC*).

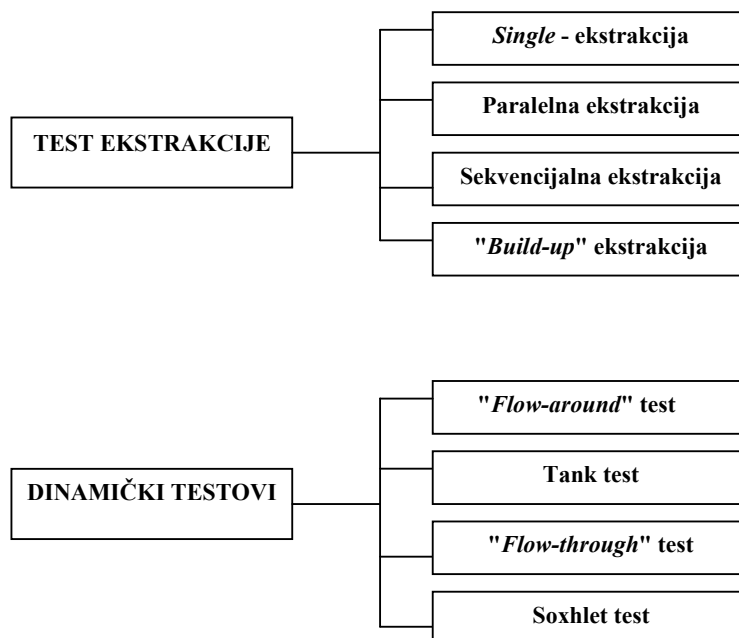
U toj odluci kao jedan od glavnih parametara za osnovnu karakterizaciju otpada navodi se i postojanje podataka o izluživanju. Za dobijanje tih podataka ovom odlukom su propisani odgovarajući testovi izluživanja i to diskontinualni test izluživanja sa mešanjem, perkolacioni test i test pH zavisnosti (prEN 14405, EN 12457/1-3), koji odgovaraju standardnim testovima izluživanja primenjivanim u različitim evropskim zemljama (DIN 38414 S4 – Nemačka, AFNOR X 31-210 – Francuska, NEN 73 serija – Holandija). Sem toga, odluka propisuje i granične vrednosti izluženih kontaminanata za različite vrste otpada (*2003/33/EC*) (Tabela 9).

Tabela 9. Granične vrednosti izluživanja za različite vrste otpada prema Odluci Saveta EU2003/03/EC (C_0 – prvi eluat perkolacionog testa pri $L/S=0,1$ l/kg)

Kontaminant	Vrsta otpada								
	inertan otpad			neopasan otpad			opasan otpad		
	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C_0 Perkolacioni test	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C_0 Perkolacioni test	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C_0 Perkolacioni test
	mg/kg suve supstance	mg/kg suve supstance	mg/l	mg/kg suve supstance	mg/kg suve supstance	mg/l	mg/kg suve supstance	mg/kg suve supstance	mg/l
As	0,1	0,5	0,06	0,4	2	0,3	6	25	3
Ba	7	20	4	30	100	20	100	300	60
Cd	0,03	0,04	0,02	0,6	1	0,3	3	5	1,7
Cr ukupni	0,2	0,5	0,1	4	10	2,5	25	70	15
Cu	0,9	2	0,6	25	50	30	50	100	60
Hg	0,003	0,01	0,002	0,05	0,2	0,03	0,5	2	0,3
Mo	0,3	0,5	0,2	5	10	3,5	20	30	10
Ni	0,2	0,4	0,12	5	10	3	20	40	12
Pb	0,2	0,5	0,15	5	10	3	25	50	15
Sb	0,02	0,06	0,1	0,2	0,7	0,15	2	5	1
Se	0,06	0,1	0,04	0,3	0,5	0,2	4	7	3
Zn	2	4	1,2	25	50	15	90	200	60

3.6. KLASIFIKACIJA TEST METODA

Širom sveta postoji veliki broj testova uzluživanja. Ipak, mnogi od ovih testova su varijacije istog osnovnog principa sa manjim modifikacijama u specifičnim uslovima testiranja. Generalno, testovi izluživanja se mogu podeliti u dve kategorije u zavisnosti od toga da li je postignuta ravnoteža ili stacionarno stanje u toku testa ili ne. Ove kategorije su: testovi ekstrakcije (takođe nazvani testovi ravnoteže) i dinamički testovi (*Spence i Shi, 2005*) (slika 9).



Slika 9. Podela test metoda izluživanja (Spence i Shi, 2005)

3.6.1. Testovi ekstrakcije

Testovi ekstrakcije se obično koriste da bi se oponašali stacionarni uslovi, nazvani drugačije test uspostavljanja ravnoteže. Ovi testovi zahtevaju smanjenje veličine čestica materijala koji se proučava, da bi se smanjilo vreme potrebno za postizanje stacionarnog stanja i minimizirao kinetički transport (*Spence i Shi, 2005*). U ekstrakciji potpomognutoj mućkanjem još više se ubrzava vreme i brzina reakcije i osigurava se bolji kontakt čvrste i tečne faze. Poznati testovi ekstrakcije su: ekstrakcija u jednom koraku, paralelna ekstrakcija, sekvencijalna ekstrakcija i "build up" ekstrakcija (*Spence i Shi, 2005*).

Kao što se može videti sa slike, testovi ekstrakcije imaju četiri podgrupe:

- „single“ – ekstrakcija (jedan uzorak, jedno sredstvo za izluživanje),
- paralelne ekstrakcije (n uzoraka, n rastvora za izluživanje),
- sekvencijalne ekstrakcije (jedan uzorak, n rastvora za izluživanje), i
- „Build – up“ ekstrakcije (n uzoraka, jedan rastvor za izluživanje).

3.6.1.1. „Single“ – ekstrakcije

Cilj ove vrste ekstrakcija je karakterizacija rastvorljivosti ili otpuštanja kontaminanata pri jednoj vrsti uslova sredine. Opšta procedura je da se unapred definisana masa uzorka pomeša sa određenom zapreminom rastvora za izluživanje u određenom kontaktnom periodu. Na kraju ovog vremenskog intervala, odvajaju se tečna i čvrsta faza i eluat se analizira na sastav kontaminanata. Ovi testovi obično se vrše kraći vremenski period, obično nekoliko sati ili dana, pa se često nazivaju i kratkoročni testovi. Glavne razlike među ovim testovima su u primenjenom ekstrakcionom rastvoru, odnosu tečne i čvrste faze (L/S) kao i u broju i trajanju ekstrakcija.

TCLP test (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, USEPA metod 1311)

Najpoznatiji i najčešće primenjivan test *single* – ekstrakcije je je TCLP test, koji poseduje brojne varijacije (*SW-846, 1984; USEPA, 1996*). Razvijen je kao modifikacija EP-Tox testa (USEPA metod 1310) s namerom da simulira uslove koji se javljaju na deponiji na kojoj je prisutan otpad u fazi raspadanja.

TCLP test podrazumeva ekstrakciju kontaminanata iz 100 g usitnjenog uzorka otpadnog materijala sa odgovarajućim ekstrakcionim fluidom. Odnos tečne i čvrste faze (L/S) je 20:1 a vreme mešanja je 18 časova (± 2 sata) na 30 obrtaja/minuti.

Izbor ekstrakcionog fluida zavisi od alkaliteta otpadnog materijala. Vrlo alkalni materijali se izlužuju sa određenom zapreminom rastvora glacijalne sirćetne kiseline čiji je pH $2,88 \pm 0,05$. Ostali materijali se izlužuju sa rastvorom glacijalne sirćetne kiseline čiji je pH podešen na $4,93 \pm 0,05$ dodatkom 1N rastvora NaOH. Nakon 18 časova mešanja, meri se pH ekstrakta koji se zatim filtrira kroz stakleni ($0,8 \mu\text{m}$) ili membranski ($0,45 \mu\text{m}$) filter. Filtrat se sakuplja i konzervira po potrebi. U filtratu se zatim određuje sadržaj odgovarajućih kontaminanata pogodnom analitičkom metodom. Ukoliko je koncentracija jednog ili više kontaminanata veća od granične vrednosti propisane TCLP procedurom otpad se karakteriše kao opasan prema svojim toksičnim osobinama (*USEPA, 1996*). Granične vrednosti za metale regulisane TCLP procedurom (Towsend et al., 2003) su date u tabeli 10.

TCLP test se koristi u većini zemalja pri karakterizaciji otpadnog materijala, a nekad čak i kao jedini test u ove svrhe. Ipak, kritikovan je duže vreme, jer je količina sirćetne kiseline koja se dodaje na gram suvog otpadnog materijala nedovoljna (odnos 1/20) pa se vrlo lako može dodati malo bazne supstance otpadnom materijalu kako bi se održala visoka pH vrednost eluata, u čijem opsegu većina metala ima malu rastvorljivost. Zbog ovog se može dogoditi da neki otpadni materijal okarakterisan kao prihvatljiv od strane ovog testa u prirodnim uslovima otpusti kontaminante u mnogo većim koncentracijama od predviđenih (*Spence i Shi, 2005*).

Standardni nemački test izluživanja (DIN 38414-4)

Standardni nemački test izluživanja podrazumeva ekstrakciju kontaminanata iz usitnjenog uzorka maksimalne veličine do 10mm. Rastvor za izluživanje je dejonizovana voda, pri čemu odnos tečno/čvrsto treba da bude 10:1 (l/kg). Usitnjeni otpad se meša kontinualno u toku 24h nakon čega se pristupa filtriranju i određivanju sadržaja kontaminanata. Ovaj test izluživanja odgovara EN 12457-4 testu propisanom

Odlukom Saveta Evropske Unije 2003/03/EC kao standardni test izluživanja pri utvrđivanju opštih karakteristika granuliranih otpadnih materijala i muljeva.

Tabela 10. Granične vrednosti za metale regulisane TCLP procedurom (Towsend et al., 2003)

Parametar	Granična vrednost (mg/l)
Barijum	100,0
Kadmijum	1,0
Hrom	5,0
Olovo	5,0
Živa	0,2
Srebro	5,0

3.6.2.2 Paralelne ekstrakcije

Paralelni testovi ekstrakcije uključuju seriju *single* – ekstrakcija u različitim uslovima sredine (A, B, C...n). Cilj paralelnog testiranja je da se predstavi rastvorljivost kontaminanata i njihovo otpuštanje u životnu sredinu u širem spektru uslova sredine, obično varirajući po jedan parametar (npr. količinu ekstrakcionog sredstva, L/S odnos, vreme kontakta). Karakteristike eluata se onda upoređuju u funkciji test varijable. Najčešće upotrebljavani testovi ove vrste su BS EN 12457 (*British Standards Institution, 2002*) i ANC test (*Stegmann i Coté, 1990*).

BS EN 12457 test

Ovaj metod opisuje seriju testova izluživanja za granularni otpad i mulj, a zasniva se na standardnim procedurama DIN 38414 S4, AFNOR X-31 210, NEN 7343 i ONORM S 2072, pre svega da bi uslaglasio zahteve u Evropskoj Uniji i zemljama EFTA (European Free Trade Association). Svrha ovog testa je da se utvrde osobine izluživanja otpadnog materijala. Ipak, standardi su napravljeni za utvrđivanje osobina uglavnom neorganskih konstituenata i ne uzimaju u obzir nepolarne organske konstituente i posledice mikrobioloških procesa u organski razgradivom otpadu. Test se zasniva na L/S odnosu većem od 1/3 i kontaktnom vremenu od 24 h. Operativni uslovi ovog testa su prikazani u tabeli 11. (*Spence i Shi, 2005*).

Tabela 11. Operativni uslovi za BS EN 12457 test

Br. ekstrakcija	1	2	3	4
Veličina čestice (mm)	< 4	< 4	< 4	< 10
L/S odnos (l/kg)	2	10	2 + 8	10
Kontaktno vreme (h)	24	24	6 + 18	24

ANC test

ANC (Acid Neutralization Capacity) je mera sposobnosti materijala da neutrališe kiselinu. Ovo je ključna varijabla za procenu dugoročnog ponašanja materijala, zato što utiče na precipitaciju metala i održavanje fizičkog integriteta matriksa (Stegmann i Coté, 1990). Test uključuje mešanje uzoraka materijala sa porastom količine mineralne kiseline u periodu od 48 sati. Analiza kontaminanata u eluatu može da se iskoristi da se ispita njihova mobilnost na određenim pH vrednostima. Ovaj pristup je sličan testovima kao što su NEN 7342 (NEN 1995) i pr EN 14429 (CEN/TC292, 2002).

3.6.2.3. Sekvencijalne ekstrakcije

Sekvencijalne ekstrakcije čini porodica testova ravnoteže u kojima je jedan uzorak podvrgnut seriji različitih uslova izluživanja. Osnovna procedura ovakve ekstrakcije je podvrgnuti jedan uzorak smanjene veličine čestica kroz seriju n ekstrakcija u specifičnim uslovima. Na kraju svakog intervala odvajaju se tečna i čvrsta faza i čvrsta faza se vraća u proceduru. Varijable testova izluživanja mogu biti identične ili progresivne za svaku pojedinačnu ekstrakciju. Sekvencijalne ekstrakcije se u suštini mogu podeliti na *L/S testove* i *sekvencijalne hemijske ekstrakcije*, o kojima je već bilo reči u prethodnim poglavljima.

3.6.2.4. „Build – up“ ekstrakcije

Ovi testovi uključuju ekstrakciju više čvrstih uzoraka u istom rastvoru za izluživanje. Dizajnirani su da bi oponašali eluat koji je saturisan u smislu koncentracija svih konstituenata. Tako, u „*build – up*“ ekstrakcijama, uzorak je obično smrvljen da bi se povećala specifična površina a zapremina rastvora za izluživanje je obično vrlo malau poređenju sa drugim testovima.

3.6.2. Dinamički testovi

Dinamički testovi uključuju kontinualan protok ili povremenu zamenu rastvora za izluživanje da bi se sačuvala visoka razlika u koncentraciji između tečne i čvrste faze. Iako su ovi testovi kompleksnijim skuplji i zahtevaju više vremena od testova ekstrakcije, oni obezbeđuju podatke vezane za kinetiku mobilizacije kontaminanta i kompleksne mehanizme vezane za izluživanje. Učestalost zamene rastvora za izluživanje može biti kontinualno ili po unapred utvrđenom tasporedu. Odnos rastvora za izluživanje i čvrstog materijala je mnogo veći od onog u testovima uspostavljanja ravnoteže i često se bazira na površini čestica materijala koj je izložen izluživanju. Fizičko stanje materijala može biti monolitno ili granularno, u zavisnosti od procedure samog testa.

U okviru ovih testova razlikuju se četiri grupe u zavisnosti od procedura koje se koriste:

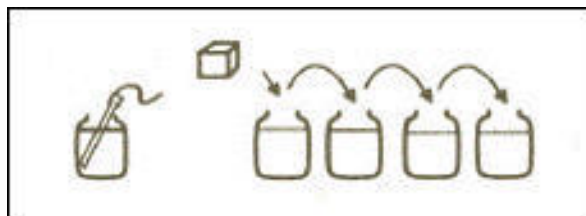
- "flow-around" test,
- tank test (test difuzije),
- "flow-through" test i
- soxhlet testovi.

3.6.2.1. „Flow-around“ test

Ovi testovi su dinamički testovi u kojima se rastvor za izluživanje pumpa preko, ili se propušta pored, površine materijala koji se testira i sakuplja se na kontinualnom nivou. Ovakva vrsta testa može se izvoditi na ili na monolitnom ili granularnom materijalu. Iako „Flow-around“ testovi mogu približno da reprezentuju fizički kontakt za mnogo stvarnih scenarija u životnoj sredini, praktična primena kontinualnog izluživanja ove vrste je ograničena analitičkim mogućnostima. Za većinu S/S otpada, mala brzina difuzije kroz čvrst matriks i velike zapremine, rezultuju u eluatima koji su ispod praktičnog nivoa određivanja (*Spence i Shi, 2005*).

3.6.2.2. Tank testovi

Ovaj tip testova izluživanja se koristi za monolitne uzorke, sastoji se iz njihovog potpunog potapanja u rastvor za izluživanje u zatvorenoj posudi. Monoliti mogu biti različitih oblika (cilindričnog, sfernog, paralelopipednog) i različitih dimenzija. Rastvor za ekstrakciju obično je destilovana ili dejonizovana voda, a izluživanje se izvodi bez mešanja pod statičkim ili semidinamičkim uslovima. Kod statičkih testova rastvor za izluživanje se ne menja, dok se kod semidinamičkih testova periodično zamenjuje svežim rastvorom (*Parapar et al., 1998; Santanu et al., 2006*). U poređenju sa "flow-around" testom, prednost tank testa je u pojednostavljenoj proceduri izvođenja.



Slika 10. Šematski prikaz semidinamičkog testa

ANS 16.1 test je jedan od testova izluživanja u rezervoaru i obezbeđuje više informacija o "stvarnoj" brzini i vremenu oslobađanja metala iz solidifikovanih smeša. To je semi-dinamički test koji procenjuje izluživanje metala u difuziono kontrolisanim uslovima. Ovom metodom se može odrediti kumulativna količina metala koja se izlužuje iz solidifikovanih smeša u toku određenog vremena. Test koji se zasniva na ovom principu je još i NEN 7345 (1995).

ANS 16.1 Difuzioni model

Procena dugoročnog modela izluživanja metala iz S/S solidifikovanih smeša često koristi ANS 16.1 model izluživanja (*ANS, 1986*). Ovaj model koristi Fikovu difuzionu teoriju i obezbeđuje brzinu difuzije metala koja može da omogući procenu efikasnosti S/S tretmana (*Dermatas i Meng, 2003; Dermatas et al., 2004; Moon et al., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008*).

Korišćenjem ovog modela možemo izračunati stvarne difuzione koeficijente metala u S/S smešama na sledeći način:

$$D_e = \pi \left[\frac{a_n}{\frac{A_0}{(\Delta t)_n}} \right]^2 \left[\frac{V}{S} \right]^2 T_n \quad (1)$$

gde je a_n gubitak kontaminanta (mg) tokom određenog perioda izluživanja sa indeksom n , A_0 je početna koncentracija kontaminanta u uzorku (mg), $(\Delta t) = t_n - t_{n-1}$, V je zapremina uzorka (cm^3), S je geometrijska površina uzorka izračunata iz dimenzija (cm^2), T_n je vreme (s) u sredini perioda izluživanja a D_e je stvaran difuzioni koeficijent ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

Zbog toga što difuzija zauzima mesto u intersticijalnoj tečnosti poroznog tela, D_e vrednosti iz prethodne jednačine se smatraju “stvarnima”.

Kada odredimo D_e vrednosti korišćenjem prethodne jednačine možemo odrediti i indeks izluživanja (LX) koji je negativan logaritam stvarnog koeficijenta difuzije. Vrednost LX data je sledećom jednačinom (*Dermatas i Meng, 2003; Dermatas et al., 2004; Moon et al., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008*):

$$LX = \frac{1}{m} \sum_{n=1}^m [-\log(D_e)] \quad (2)$$

gde je n broj određenih perioda izluživanja a m je ukupan broj pojedinačnih perioda izluživanja (*Godbee i Joy, 1974*).

LX vrednosti se mogu uzeti kao kriterijum za korišćenje i odlaganje S/S tretiranog otpada (*Environment Canada, 1991*). Za LX vrednosti iznad 9, tretman se smatra efikasnim i S/S tretiran otpad adekvatan za “kontrolisanu upotrebu”, na primer rehabilitaciju kamenoloma, zatvaranje laguna, osnova za puteve. Za LX vrednosti između 8 i 9, S/S tretiran otpad može se odlagati u sanitarne deponije. S/S otpad sa vrednostima manjim od 8 smatra se neadekvatnim za odlaganje (*Environment Canada, 1991; Dermatas i Meng, 2003; Dermatas et al., 2004; Moon et al., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008*).

Mehanizam koji kontroliše izluživanje

Mehanizam koji kontroliše izluživanje metala iz S/S smeša određuje se modelom difuzione teorije koji su razvili *de Groot i van der Sloot* (1992). U ovom modelu, kumulativni izluženi maksimum komponente (u mg m^{-2}) izražava se kao:

$$\log(B_i) = \frac{1}{2} \log(t) + \log \left[U_{\max} d \sqrt{\left(\frac{D_e}{\pi} \right)} \right] \quad (3)$$

gde je D_e stvaran difuzioni koeficijent u $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ za komponentu x , t je vreme kontakta u sekundama, U_{max} je maksimalna izlužena količina izražena u mg kg^{-1} , d je gustina uzorka u kg m^{-3} .

Tri mehanizma koji potencijalno kontrolišu izluživanje metala (spiranje, difuzija, i rastvaranje) se mogu odrediti na osnovu procene nagiba krive u jednačini (3). Vrednosti nagiba blizu 0,5 ukazuju da je difuzija dominantan mehanizam izluživanja. Vrednost nagiba blizu 1 ukazuju da je mehanizam izluživanja rastvaranje, odnosno da je rastvaranje je mnogo brže od difuzije kroz pore čvrste faze. Ukoliko je vrednost nagiba bliža nuli, metali se izlužuju mehanizmom spiranja, do kojeg dolazi kada postoji rastvorljivi omotač na površini materijala. Tokom inicijalne faze izluživanja, ovaj rastvorljivi materijal će se rastvoriti i osloboditi rastvorljive forme metala. Za razliku od prethodna dva mehanizma (difuzije, rastvaranja) u inicijalnoj fazi izluživanja izlužiće se najveća količina metala (*Dermatas i Meng, 2003; Dermatas et al., 2004; Moon et al., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008*).

Prema literaturnim podacima metali iz otpada koji je stabilizovan cementom izlužuju se procesom difuzije (*Dutr e i Vandecasteele, 1995; Dermatas i Meng, 2003; Dermatas et al., 2004; Moon et al., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008*).

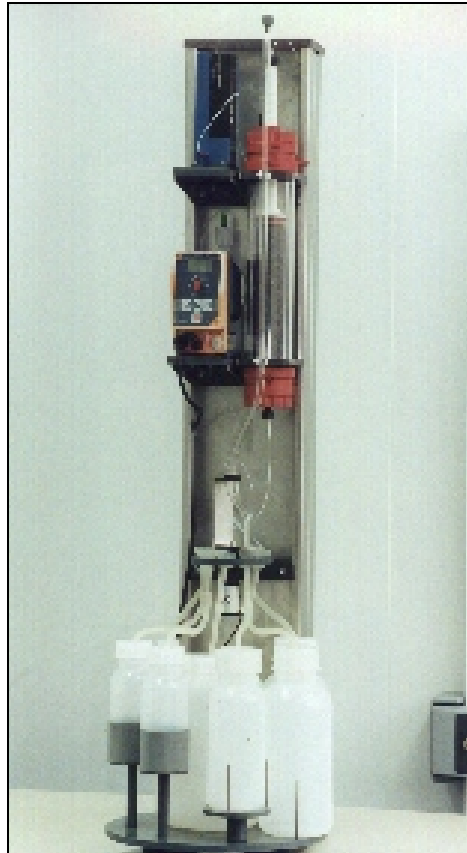
3.6.2.3. "Flow-through" test

"Flow-through" test ili test izluživanja u kolonama obično uključuje prolaz rastvora za izluživanje kroz čvrsti materijal i sakupljanje izluženog rastvora nakon kontakta. Modifikacije postoje u vidu smeru protoka (uz i niz kolonu). Rezultati u koncentracijama eluata mogu se upotrebiti u određivanju brzine otpuštanja kontaminanata. Kada je reč o materijalima niske permeabilnosti, postoje problemi kod ove vrste testova zbog efekta zidova, kanalisanja odnosno prolaska eluenta sporednim putevima, i začepljenjem pora. Ovi problemi se mogu minimizirati promenom smera eluenta uz kolonu. Primeri ovih testova su NEN 7343 (1995) i ASTM 4874 (2001). Procedura klasičnog testa u koloni se vrši se tako što se kroz kolonu sa ispitivanim materijalom kontinualno propušta rastvor za izluživanje. Rastvor za izluživanje je demineralizovana voda, a veličina usitnjenih čestica materijala treba da je manja od 4 mm. Skuplja se sedam frakcija eluata u L/S opsegu 0,1-10 l/kg. Može da se koristi i za organske i za neorganske kontaminante. Zbog male permeabilnosti ne može da se primenjuje za glinovito zemljište i sediment (Slika 11) (*Van der Sloot, 2008*).

3.6.2.4. Soxhlet testovi

U ovom testu, čvrst uzorak je u kontinualnom kontaktu sa svezim rastvorom za izluživanje, tako kontinualno uklanjajući kontaminante iz uzorka. Aparatura za ovaj test se obično sastoji iz reakcionog suda, rezervoara eluata, posude u kojoj se kuva eluat da bi nastala para i kondenzatora, gde se svež eluat kondenzuje pre kontakta sa čvrstim materijalom. Postoji nekoliko procedura u literaturi za ovakvu vrstu testa (*Spence i Shi, 2005*).

Pregled prednosti i nedostataka osnovnih vrsta testova izluživanja prikazan je u tabeli 12.



Slika 11. *Test izluživanja u koloni (perkolacioni)*

Tabela 12. Prednosti i nedostaci osnovnih vrsta testova izluživanja (Bone et al, 2004)

Vrsta testa	Prednosti	Nedostaci
<p>Testovi u kolonama</p>	<ul style="list-style-type: none"> - testovi su jednostavni i laki za izvođenje - mogu kratko trajati (nekoliko sati) u kontrolisanim uslovima i u različitim vremenskim intervalima što može dovesti do pojašnjenja mehanizama retencije polutanata - uzorci se kasnije mogu lako analizirati - sušenje materijala olakšava kasnije mrvljenje i mlevenje i lakše se postiže adekvatan L/S odnos -Dejonizovana voda se lako kontroliše i ne utiče na S/S procese kontaminanta kao neke kiseline -kada se jednom uspostavi ravnoteža rastvor za izluživanje se može ukloniti i zameniti svežim 	<ul style="list-style-type: none"> -ne predstavlja prirodne uslove - sušenje može da utiče na neke kontaminante i da dođe do gubitka volatilnih jedinjenja -ni sušenje ni mlevenje ne predstavlja prirodne procese -dejonizovana voda ne predstavlja u potpunosti in-situ uslove -neki minerali se ne odvajaju lako od tečne frakcije što znatno može da utiče na rezultat -filtriranje medijuma može da utiče na hemijsku determinaciju -centrifugiranje može da utiče na rezultate
<p>Difuzioni testovi ("flow-around" testovi)</p>	<ul style="list-style-type: none"> -lako se kontroliše rastvor za izluživanje -kontaminirani uzorci se mogu testirati kao monoliti bez predtretmana -difuzioni mehanizmi su dobro poznati -razdvajanje tečne i čvrste faze nije neophodno 	<ul style="list-style-type: none"> -teško interpretirati rezultate i moguće je da ne predstavljaju difuzione uslove in-situ -slično ekstrakcionim testovima, rezultati su više kvalitativni
<p>Ekstrakcioni testovi uz mućkanje</p>	<ul style="list-style-type: none"> -mogu reprezentovati prirodne uslove -uslovi se mogu kontrolisati imenjati tokom testiranja - za razliku od drugih testova, uzorci se mogu podvrgnuti različitim fizičkim promenama u cilju oponašanja prirodnih uslova -monolitnim uzorcima ne treba predtretman -rastvor za izluživanje može prolaziti kroz uzorke pod pritiskom da bi se ubrzao proces izluživanja 	<ul style="list-style-type: none"> -testovi nisu pogodni jer imaju lošu ponovljivost i dugo traju -testovi mogu trajati i nekoliko meseci u zavisnosti od permeabilnosti materijala i tečki su za postavku i izvođenje -teško je zadržati reprezentativne in-situ uzorke -podaci iz ovih testova su svojevrsno kvalitativni

4. EKSPERIMENTALNI DEO

4.1. CILJ ISTRAŽIVANJA

U ovom eksperimentu ispitivani su različiti imobilizacioni agensi u okviru procesa solidifikacije/stabilizacije toksičnih metala u sedimentu. Za ispitivanja su odabrana dva sedimenta iz različitih vodotoka sa nižim sadržajem Pb, Cr i Cd i višim sadržajem Ni, Zn, Cr, Cd, Pb i Cu. U oba slučaja prethodnom analizom je utvrđeno da sadrže toksične metale u koncentracijama koje imaju značajan uticaj na ekološki potencijal kanala. U prvom slučaju Zn i Cu, a u drugom slučaju svi ispitivani metali.

S obzirom da metode za remedijaciju sedimenta nisu toliko razvijene kao metode remedijacije zemljišta, i da korišćenje ukupne koncentracije metala u sedimentu kao meru njegove toksičnosti, može biti vrlo problematično jer različiti sedimenti pokazuju različit stepen biodostupnosti za isti ukupan sadržaj metala, definisani su ciljevi ovog eksperimenta:

- 1) određivanje potencijalne mobilnosti, biodostupnosti i potencijalne toksičnosti metala na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure i ekstrakcije u jednom koraku,
- 2) određivanje potencijalnog rizika metala po okolinu na osnovu rezultata sekvencijalne ekstrakcije, kako u polaznom tako i u tretiranom sedimentu,
- 3) određivanje efikasnosti različitih imobilizacionih agenasa u tretmanu solidifikacije/stabilizacije za metale u kontaminiranom sedimentu i dominantnog mehanizma izluživanja u tretiranim smešama.

4.2. KVALITET SEDIMENTA

Za ispitivanja odabrani su sedimenti iz dva vodotoka u kojima su u dužem periodu ispuštane neprečišćene otpadne vode sa značajnim sadržajem toksičnih metala. Prvi vodotok je Veliki Bački kanal (sa višim sadržajem toksičnih metala) koji se snabdeva vodom iz Dunava, a drugi vodotok je Krivaja (sa nižim sadržajem toksičnih metala) koja od izvora do ušća u celom svom toku nema značajnih pritoka i jedini uticaj na kvalitet vode i sedimenta su ispuštene otpadne vode industrije i naselja.

4.2.1. Veliki Bački kanal

Veliki Bački kanal predstavlja glavnu arteriju čitavog hidrosistema u Bačkoj. On spaja Dunav kod Bezdana sa Tisom kod Bečeja. Najvećim delom kanal je prokopan Crnom barom od Sivca do Bačkog Gradišta gde se uliva u meandar Tise. Prokopavanje kanala trajalo je od 1794 – 1801 godine, a završen je krajem juna 1801 godine, kada je njim potekla dunavska voda. U to doba skraćivao je plovidbu između Beča i Budimpešte i doprineo odvođenju suvišnih voda sa plodnih polja srednje Bačke. Dužina kanala iznosi 118 kilometara, a na dnu korito je široko oko 17, a na površini od 23 – 25 metara, dubina se u proseku kreće oko 3 metra. Visinska razlika

između Dunava i Tise iznosi 10 metara, a regulisana je pomoću prevodnica i ustava. Posle I svetskog rata, povlačenjem državne granice, deo spojnog sistema pripao je Mađarskoj pa je njegov spoj pomeren kod Bezdana. Od tada je Kanal više puta prekopavan i regulisan, a od 1972. godine uključen je u hidro – sistem Dunav – Tisa – Dunav. Za trasu kanala iskorišćeno je korito Plazovića (5 km) i Mostonge (2,5 km). Za samo 25 godina postojanja, kanal je vratio sva uložena sredstva. Gradila ga je porodica Kiš, a idejni tvorac bio je Jožef Kiš.

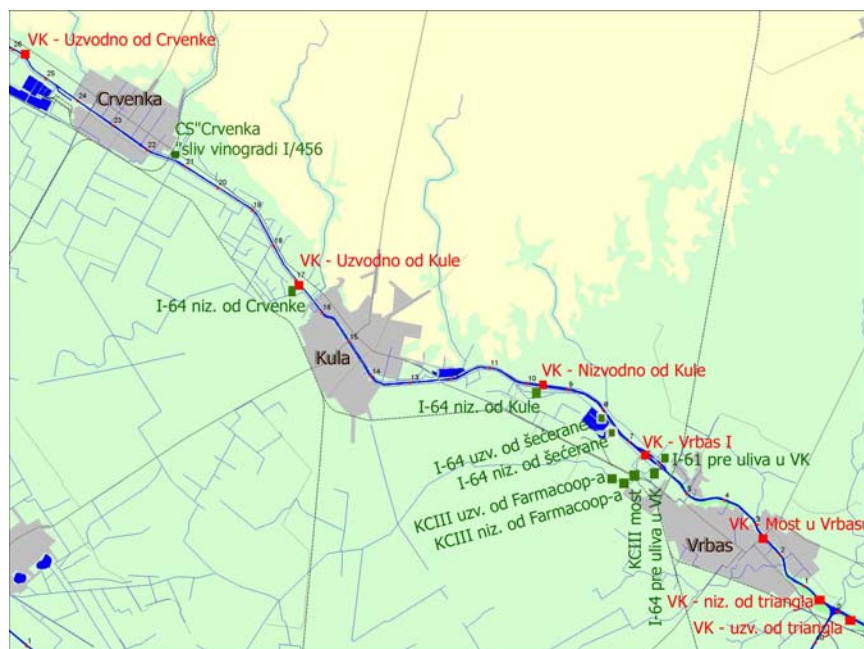
Zagađivanje kanala je počelo praktično sa početkom industrilzacije početkom 20 veka. Danas, Veliki Bački kanal predstavlja ekološku crnu tačku zbog koncentracija zagađujućih materija, kako u vodi tako i u sedimentu. Najintezivnije zagađivanje se desilo krajem 20. veka – na deonici Kanala Vrbas-Bezdan od ustave Mali Stapar do uliva u Kanal Bečej-Bogojevo ulivaju se otpadne vode iz industrije koja je locirana u naseljima Vrbas, Kula, Crvenka i Sivac Maseni protoci su prikazani u tabeli 13. (Dalmacija et al., 1997).

Tabela 13. Maseni protoci otpadnih voda koji se ispuštaju u Veliki Bački kanal

Parametar	Vrbas	Kula	Crvenka	Sivac	Ukupno
Srednji dnevni protok (m^3/dan)	59561	2158	10028	85	71832
Organsko opterećenje ($kgHPK/dan$)	7076	1806	154	5	9041
Azotno opterećenje (kgN/dan)	1612	45,2	6,2	0,2	1663,6
Fosfatno opterećenje (kgP/dan)	236	5,6	0,6	0,1	242,3
Opterećenje suspedovanim materijama (kg/dan)	3536	687	11	7	4241
Opterećenje ukupnim hromom (gCr/dan)		6957			6957
Opterećenje Cr^{3+} ($gCr(III)/dan$)		6147			6147
Opterećenje Cr^{6+} ($gCr(VI)/dan$)		810			810
Opterećenje cinkom (gZn/dan)	11	93			104
Opterećenje niklom (gNi/dan)		737			737

Podaci ukazuju da je najugroženiji deo kanala od ustave (Vrbas I) do ušća (trinagla), slika 12. U ovom delu kanala (dužine oko 6 km) se nalazi oko 400000 m^3 zagađenog sedimenta (Krčmar, 2006).

Prema koncentracijama metala u sedimentu (Cd 0,3 – 7,8, Cr 19 – 1200, Cu 42 – 620, Pb 8 – 150, Ni 26 – 170 i Zn 110 – 28000 $mg\ kg^{-1}$), zaključeno je da treba posebnu pažnju posvetiti imobilizaciji metala jer koncentracije bakra, nikla, cinka, a u pojedinim slučajevima i hroma, određuju klasu sedimenta kao 4+ i 4, što znači da se radi o izuzetno zagađenim sedimentima za koje je obavezna remedijacija. S obzirom na to, može se reći da je sadržaj metala u sedimentu Velikog Bačkog kanala iznad vrednosti koje ukazuju na dobar i željeni kvalitet sedimenta, odnosno, sediment zahteva remedijaciju pre konačnog odlaganja. Monitoringom je takođe ustanovljeno da je potrebno nastaviti detaljnija istraživanja sedimenta kako bi se dobio potpuniji odgovor u rešavanju transporta metala u ovom delu Velikog Bačkog kanala, kao i način vađenja, deponovanja i remedijacije.



Slika 12. Prikaz Velikog Bačkog kanala od Crvenke do ušća

4.2.2. Krivaja

Krivaja je posle Dunava i Tise najveći prirodni površinski vodotok u Bačkoj. Prvi radovi na vodotoku Krivaja izvodili su se davne 1886. godine kada je prvi put prokopan kanal od Lovćenca do mesta Pačir. Narednih godina vršeno je proširivanje kanala, a već 1906. godine dolazi do prvog čišćenja tog sistema pri čemu je prokopana današnja trasa samo sa manjim dimenzijama (dno 1,0 m, nagib kosine 0,75). Ovako izgrađen kanal rekonstruisan je u svojoj istoriji u više navrata. 1942. godine rekonstruisana je cela kanalska mreža, a u periodu od 1957-1960 god. izgrađeni su mostovi, propusti, kaskade, čuvarnice i drugi objekti duž celog kanala čime je uspostavljena regulacija čitavog sistema.

Vodotok Krivaja, je najduže prirodno vodno telo (109 km) koje se celom svojom dužinom nalazi na teritoriji AP Vojvodine. Podeljen je na gornji i donji tok kod naselja Zobnatica, i sačinjen je od glavnog kanala K-0 koji prima veće sporedne kanale K-18, K-23, K-26 i mnogo manjih. Regulacija ovih kanala tesno je povezana i predstavlja jednu celinu.

Krivaja nastaje od sedam manjih vodotoka u pustari Pavlovac jugozapadno od Subotice, gde je veštačkim putem produžen prirodni tok prema severu (48 km) i time postignuto odvodnjavanje bara iz predela Zlatni kraj i Tavankuta. Ona obuhvata teritorije današnjih opština Subotica, Bačka Topola, Mali Idoš i Srbobran pri čemu u gornjem toku prolazi pored naselja Bajmok, Stari Žednik, Mali Beograd i Zobnatica, a u donjem toku pored Bačke Topole, Bajše, Malog Idoša, Lovćenca i Feketića. Krivaja se uliva u Kanal Bečej-Bogojevo nakon Srbobrana i Turije.

Važan segment vodotoka Krivaja predstavljaju akumulaciona jezera od kojih je najveće i svakako najznačajnije akumulaciono jezero „Zobnatica“. Veštačka akumulacija Zobnatica je formirana u najnižem delu doline reke Krivaja izgradnjom zemljane brane dužine 296 i visine 7 metara, čime je dobijena ukupna zapremina akumulacije od 4.830.000 m³ vode pri maksimalnom nivou jezera od 98.00 mm.

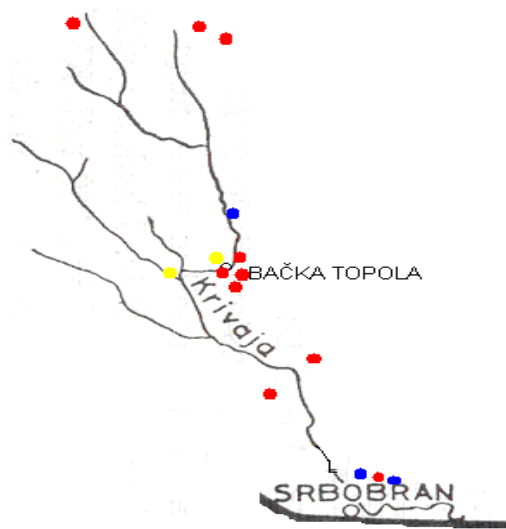
Snabdevanje vodom akumulacije najvećim delom je od strane vodotoka Krivaje gde se iz pravca Žednika ulivaju objedinjene grane ovog kanala, a kao izvor vode značajne su i atmosferske padavine i podzemne vode (u priobalju Krivaje i akumulacije Zobnatica podzemna voda se nalazi na dubini od 1.5 do 3 m). Akumulacija se koristi za navodnjavanje i sportske aktivnosti.

Na osnovu ranijih rezultata monitoringa vode vodotoka Krivaja, ustanovljeno je da kvalitet vode Krivaje ne odgovara propisanoj kategoriji vodotoka (Krivaja pripada IIa/IIb klasi, a kod Bačke Topole III klasi), što je na prvom mestu posledica pritisaka neprečišćenih komunalnih i industrijskih otpadnih voda. Vodotok Krivaja, prema datim podacima o kvalitetu vode, na deonici nizvodno od Bačke Topole spada u IV klasu.

Prema Agenciji za zaštitu životne sredine razvijen je indikator životne sredine za oblast voda koji je namenjen izveštavanju javnosti, stručnjaka i donosioca političkih odluka (lokalna samouprava, državni organi), a koji se zasniva na metodi *Water Quality Index (Development of a Water Quality Index)*. Na osnovu toga voda Krivaje je okarakterisana kao veoma lošeg kvaliteta, tj. vode koje svojim kvalitetom nepovoljno deluju na životnu sredinu, i mogu se upotrebljavati samo posle primene posebnih metoda prečišćavanja.

Zagađivanje vodotoka zajedničko je pitanje svih sektora ljudskog društva uključujući: industrijski sektor, koji u vodotoke ispušta neprerađene otpadne vode sa znatnim organskim zagađenjem, urbani sektor (domaćinstva koji ispuštaju tone neprerađenih otpadnih voda u recipijente) i poljoprivredni sektor (u kojem se koriste velike količine đubriva i pesticida koji mogu da zagade i površinske vode i zemljište i podzemne vode).

U Krivaju se direktno ili indirektno ulivaju otpadne vode industrijskog sektora, komunalne otpadne vode i od poljoprivrede. Najveća koncentracija zagađivača je na lokaciji većih gradova lociranih na Krivaji (slika 13.).



Slika 13. Pregled zagađivača lociranih na Krivaji

Od ovih zagađivača voda na Krivaji godišnje potiče oko 1.300.000 m³ koje su u najvećoj meri neprečišćene ili nedovoljno prečišćene otpadne vode. Najveći deo

ovih voda sačinjavaju otpadne vode industrije 66% (prehrambene pre svega), potom otpadne vode iz gradskih kanalizacija 24%, svinjogojske farme 10%.

Monitoring sedimenta Krivaje rađen je 2008. godine (*Dalmacija et al., 2008*). Određeni parametri kvaliteta sedimenta su: frakcija suve materije, frakcija organske materije, granulometrijski sastav sedimenta (<2 μm , 2-63 μm , % peska), metali (kadmijum, hrom, bakar, nikal, olovo, cink, gvožđe, mangan), nutrijenti (azotne i fosforne materije), pokazatelji ukupnog organskog zagađenja (HPK, BPK), ukupni ugljovodonici i mineralne materije, specifični organski polutanti (policiklični aromatični ugljovodonici (PAH), pesticidi (organohlorini), polihlorovani bifenili), te organski profil uzoraka kako bi se utvrdilo eventualno prisustvo specifičnih organskih jedinjenja koja nisu obuhvaćena drugim analizama.

Prema dobijenim korigovanim koncentracijama metala (Zn 46 - 2063, Cr 3,8 - 61, Cu 15 - 314, Cd 1 - 8 i Ni 6,7 - 134 mg kg^{-1}) ustanovljeno je da na pojedinim lokacijama sediment prema Holandskoj klasifikaciji, pripada 4 ili 4+ klasi. Zaključeno je da je sediment Krivaje izuzetno zagađen niklom i mineralnim uljima, koje se nalaze u koncentracijama koje predstavljaju rizik po okolinu i kvalitet površinske vode. Na pojedinim mestima problem predstavlja i povišen sadržaj cinka i bakra. Takođe, zaključeno je da je sediment u vodotoku Krivaja veoma lošeg kvaliteta i da ne odgovara propisanoj kategoriji vodotoka, zbog čega je neophodno hitno preduzeti aktivnosti na sprečavanju daljeg zagađenja, a potom i odgovarajuće mere sanacije postojećeg stanja.

4.3. TRETMAN KONTAMINIRANOG SEDIMENTA

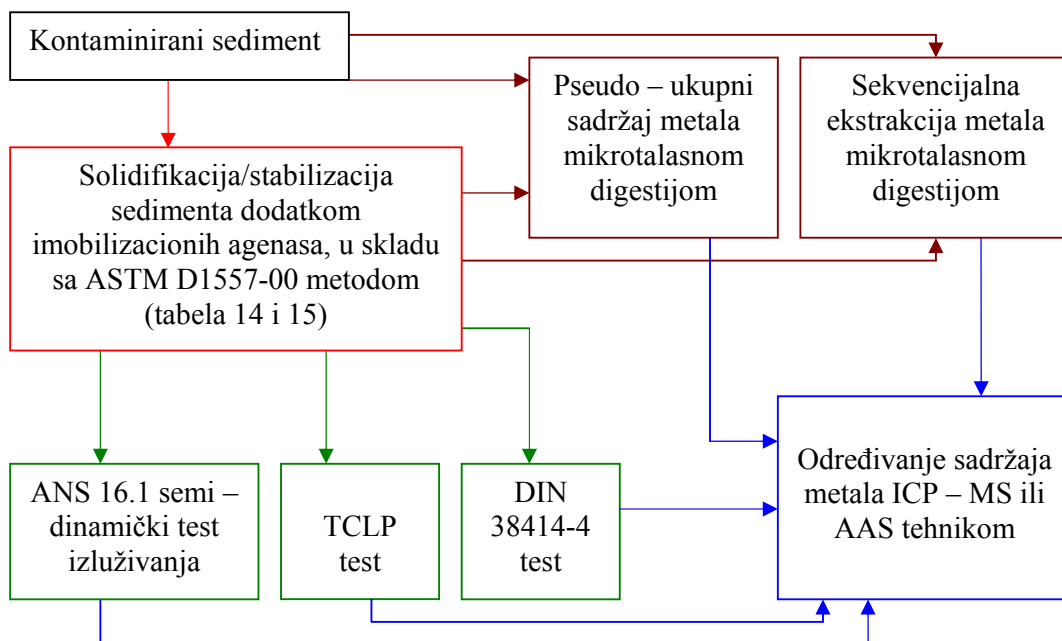
Plan ispitivanja (slika 14) ovog eksperimenta može se razdvojiti na nekoliko komponenti:

- 1) ocena efikasnosti svakog tretmana koji ima za cilj imobilizaciju metala u kontaminiranom sedimentu na osnovu određenih faktora (kumulativne frakcije metala, LX indeksa, TCLP i DIN testova),
- 2) ocena dugoročnog stepena izluživanja metala iz tretiranih smeša, određivanjem koeficijenta difuzije (De),
- 3) određivanje glavnog mehanizma izluživanja (spiranje, difuzija, rastvaranje),
- 4) poređenje koncentracija metala u rastvoru sa maksimalno dozvoljenim koncentracijama aktuelnih pravilnika,
- 5) i na kraju, predviđanje koji su imobilizacioni agensi najefektivniji i najbolji za tretman kontaminiranog sedimenta sa aspekta gore pomenutih faktora.

4.3.1. Imobilizacioni agensi korišćeni za solidifikaciju/stabilizaciju

Sastav **Portland cementa** (u daljem tekstu cement) bio je sledeći (% maseni): SiO_2 (23,4), Al_2O_3 (6,12), Fe_2O_3 (3,21), MgO (1,01), CaO (63,2), K_2O (0,54), Na_2O (0,12), SO_3 (1,18) i gubitak žarenjem (1,4).

Sastav **zeolita** (cliptilit) bio je sledeći (% maseni): SiO₂ (66,9), Al₂O₃ (13,5), Fe₂O₃ (0,98), MgO (0,69), CaO (3,85), K₂O (0,54), Na₂O (0,37), SO₃ (1,18) i gubitak žarenjem (11,4).



Slika 14. Šematski prikaz plana istraživanja

Sastav **lokalne gline** sa teritorije Vojvodine bio je sledeći: SiO₂ (55,7), Al₂O₃ (14,91), Fe₂O₃ (5,78), MgO (2,86), CaO (5,9), Na₂O (0,83), SO₃ (0,22) TiO₂ (0,8) i gubitak žarenjem 10,58 %.

Sastav korišćenog **kreča**: CaO (99 %)

Sastav **kaolinita** bio je sledeći (% maseni): SiO₂ (45,9), Al₂O₃ (37,2), Fe₂O₃ (3,34), MgO (1,40), CaO (0,25), K₂O (0,14), Na₂O (0,10), gubitak žarenjem (13,3).

Sastav **montmorilonita** bio je sledeći (% maseni): SiO₂ (58,9), Al₂O₃ (22,7), Fe₂O₃ (4,83), MgO (1,40), CaO (1,85), K₂O (0,24), Na₂O (0,12), (10,6) gubitak žarenjem.

Leteći pepeo korišćen u eksperimentu obezbeđen iz Termoelektrane Kolubara, sledećeg sastava (maseni %): SiO₂ (39,4), Al₂O₃ (20,1), Fe₂O₃ (4,95), MgO (4,01), CaO (23,2), K₂O (0,64), Na₂O (2,12), SO₃ (1,88).

Kaolinit i montmorilonit izabrani su jer predstavljaju dva ekstrema fizičko-hemijskog ponašanja glina, baziranog na veličini kontaktne površine i kapaciteta izmene katjona (cation exchange capacity) CEC (*Dermatas et al., 2004*).

4.3.2. Priprema S/S smeša i testovi izluživanja

Sediment je najpre osušen na 105⁰C a zatim mešan sa imobilizacionim agensima prema šemi predstavljenoj u tabelama 14. i 15.

Tabela 14. Sastav smeša sedimenta Velikog Bačkog kanala i imobilizacionih agenasa

SMEŠA	Masa (g)						
	Kaolinit	Montmorilonit	Zeolit	Kreč	Leteći pepeo	Cement	Sediment
K5	30	-	-	-	-	-	570
K10	60	-	-	-	-	-	540
K20	120	-	-	-	-	-	480
K30	180	-	-	-	-	-	420
M5	-	30	-	-	-	-	570
M10	-	60	-	-	-	-	540
M20	-	120	-	-	-	-	480
M30	-	180	-	-	-	-	420
F5	-	-	-	-	30	-	570
F10	-	-	-	-	60	-	540
F20	-	-	-	-	120	-	480
F30	-	-	-	-	180	-	420
Z5	-	-	30	-	-	-	570
Z10	-	-	60	-	-	-	540
Z20	-	-	120	-	-	-	480
Z30	-	-	180	-	-	-	420
K5L10	30	-	-	60	-	-	510
K10L10	60	-	-	60	-	-	480
K20L10	120	-	-	60	-	-	420
K30L10	180	-	-	60	-	-	340
M5L10	-	30	-	60	-	-	510
M10L10	-	60	-	60	-	-	480
M20L10	-	120	-	60	-	-	420
M30L10	-	180	-	60	-	-	340
K5F10	30	-	-	-	60	-	510
K5F20	30	-	-	-	120	-	450
K5F30	30	-	-	-	180	-	390
Z5F10	-	-	30	-	60	-	410
Z10F10	-	-	60	-	60	-	380
Z5F20	-	-	30	-	120	-	250
C5L10	-	-	-	60	-	30	510
L5	-	-	-	30	-	-	570
L10	-	-	-	60	-	-	540
L50	-	-	-	300	-	-	300
C5	-	-	-	-	-	30	570
C10	-	-	-	-	-	60	540
C20	-	-	-	-	-	120	480
F10L10	-	-	-	60	60	-	480
F20L10	-	-	-	60	120	-	420
Z10L10	-	-	60	60	-	-	480
Z20L10	-	-	120	60	-	-	420

Tabela 15. Sastav smeša sedimenta Krivaje i imobilizacionih agenasa

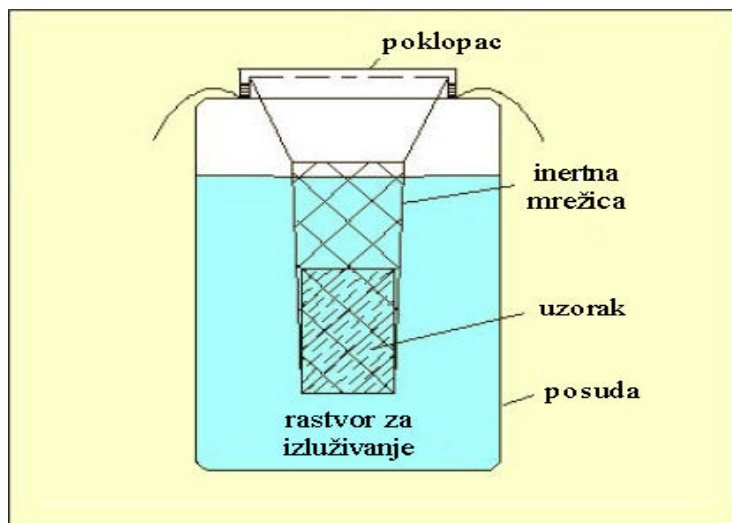
SMEŠA	Masa (g)			
	Kreč	Cement	Glina	Sediment
L5	30	-	-	570
L10	60	-	-	540
L20	120	-	-	480
L50	300	-	-	300
L80	420	-	-	120
C5	-	30	-	570
C10	-	60	-	540
C20	-	120	-	480
C50	-	300	-	300
C80	-	420	-	120
GK5	-	-	30	570
GK10	-	-	60	540
GK20	-	-	120	480
GK50	-	-	300	300
GK80	-	-	420	120

Nakon homogenizacije smeša, svakoj smeši je dodat optimalni sadržaj vode prema proceduri ASTM D1557-00, smeše su zatim kompaktirane u skladu sa ASTM D1557-00 metodom, obezbeđujući pritisak od 2700 kN m/m³ (56,000 ft lbf/ft³). Zatim, smeše su smeštene u inertne plastične vrećice i ostavljene da odstoje 28 dana na temperaturi od 20°C, Nakon toga, smeše su isečene tako da se dobiju kocke dimenzija 3±0,3cm x 3±0,3cm x 3±0,3cm , pa su zatim podvrgnute modifikovanom semi-dinamičkom ANS 16.1 testu (ANS, 1986), Takođe, nakon 28 dana, u svim smešama je analiziran pseudo-ukupni sadržaj metala.

4.3.2.1. ANS 16.1 test –test izluživanja u rezervoaru (ANS, 1986)

Ovaj test je izveden na sobnoj temperaturi sa dejonizovanom vodom kao agensom za izluživanje, Uzorci su smešteni u inertne plastične mrežice i postavljeni u visećem položaju u plastičnu posudu sa destilovanom vodom, pri čemu je odnos tečnost/čvrsto (L/S) bio 10:1 (l kg⁻¹) (slika 15), Test je rađen pod semidinamičkim uslovima pri čemu je monolit potapan u svež rastvor destilovane vode nakon 2, 7, 24, 48, 72, 96, 120, 456, 1128 i 2160 sati, a u rastvoru nakon izluživanja i filtriranja na membranskom filteru (0,45 µm) određena je koncentracija metala AAS ili ICP-MS tehnikom.

Izvršena je i modifikacija ovog testa, pa su kao rastvori za izluživanje korišćeni sirćetna kiselina (AA) pH vrednosti 3,25 i rastvor huminskih kiselina (HA) sa vrednosti TOC od 20 mg/l. Ovo je urađeno da bi se simulirali uslovi koji oponašaju kisele kiše, odnosno uslove u realnom sistemu i u slučaju rastvora huminskih kiselina sa ciljem simulacije uslova velikog organskog opterećenja do kojeg bi moglo doći u slučaju akcidentnih situacija (na primer poplava) i generalno uslova koji se stvaraju u prirodi pri raspadanju organskog materijala (lišće, trava, itd.).



Slika 15. Semi dinamički test izluživanja

4.3.2.2. Standardni nemački test izluživanja (DIN 38414-4)

Za nemački standardni test izluživanja (DIN 38414-4) uzorci su usitnjeni do maksimalne veličine čestica od 10 mm. Izluživanje je urađeno sa dejonizovanom vodom tokom 24 h na kontinualnoj mešalici. Odnos tečnost/čvrsto bio je 10:1 (1 kg^{-1}). Ovaj test izluživanja odgovara EN 12457 testu, koji je propisan Odlukom Saveta Evropske unije (2003/03/EC), kao standardni test izluživanja pri utvrđivanju opštih karakteristika otpadnih materijala i muljeva.

4.3.2.3. TCLP test izluživanja

Za ovaj test izluživanja korišćena je frakcija čestica $<1 \text{ cm}$. Za izvođenje TCLP testa najpre je neophodno odrediti adekvatan ekstrakcioni fluid kao što je i opisano u TCLP proceduri (USEPA, 1996): 5 g usitnjenog uzorka se prenese u erlenmajer, doda se 96,5 ml destilovane vode, erlenmajer se pokrije sahatnim staklom i intenzivno meša 5 minuta. Nakon mešanja, izmeri se pH vrednost smeše. Ako je pH uzorka ≤ 5 koristi se ekstrakcioni fluid #1 (5,7 ml glacijalne sirćetne kiseline i 64,3 ml 1 N NaOH u 1 l vode; $\text{pH}=4,93\pm 0,05$). Ukoliko je pH veće od 5, u erlenmajer se dodaje 3,5 ml 1N HCl, promeša i zatim zagreva na temperaturi od $50 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 10 minuta. Nakon 10 minuta, erlenmajer se skida s vodenog kupatila i ostavlja da se ohladi na sobnu temperaturu. Nakon hlađenja, ponovo se meri pH vrednost smeše. Ukoliko je $\text{pH}\leq 5$ koristi se ekstrakcioni fluid #1, a ukoliko je pH veće od 5 koristi se ekstrakcioni fluid #2 (5,7 ml glacijalne sirćetne kiseline razblaženo u 1 l vode; $\text{pH}=2,88\pm 0,05$).

Osušen uzorak (2 g) i ekstrakcioni fluid su u odnosu 1:20 postavljeni u stakleni sud. Zatim je stakleni sud na sobnoj temperaturi mućkan tokom 18 časova na kontinualnoj mešalici. Posle ekstrakcije, rastvor je profiltriran na $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ membranskom filteru, i konzervisan sa azotnom kiselinom nakon čega je je analiziran na sadžaj metala na AAS ili ICP - MS tehnikom.

4.3.3. Metode analize opštih parametara

Sadržaj suve i organske materije je određen sušenjem 5-10 g uzorka na 105°C do konstantne mase i zatim žarenjem na 550°C da bi se odredio gubitak mase žarenjem u skladu sa takozvanom NEN procedurom Netherlands Normalisation Institute (NNI): NEN 5754:1994.

Pseudo-ukupni sadržaj metala u sedimentu određen je u uzorcima sedimenta digestiranim po metodi EPA 3051A mikrotalasnom digestijom (Milestone, star E) zatim su uzorci analizirani plamenom AAS tehnikom (Perkin Elmer AAnalyst™ 700) na sadržaj ukupnih metala Cr, Ni, Cu, Cd, Pb i Zn u skladu sa procedurom EPA 7000B; sadržaj As analiziran je ICP-MS tehnikom (Perkin Elmer Sciex Elan 5000) u skladu sa procedurom EPA 6020A. Praktične granice kvantitacije (PQL) određivanja metala u sedimentu su (mg kg^{-1}) prikazane u tabeli 16. Sve vrednosti su izražene u odnosu na suhu materiju.

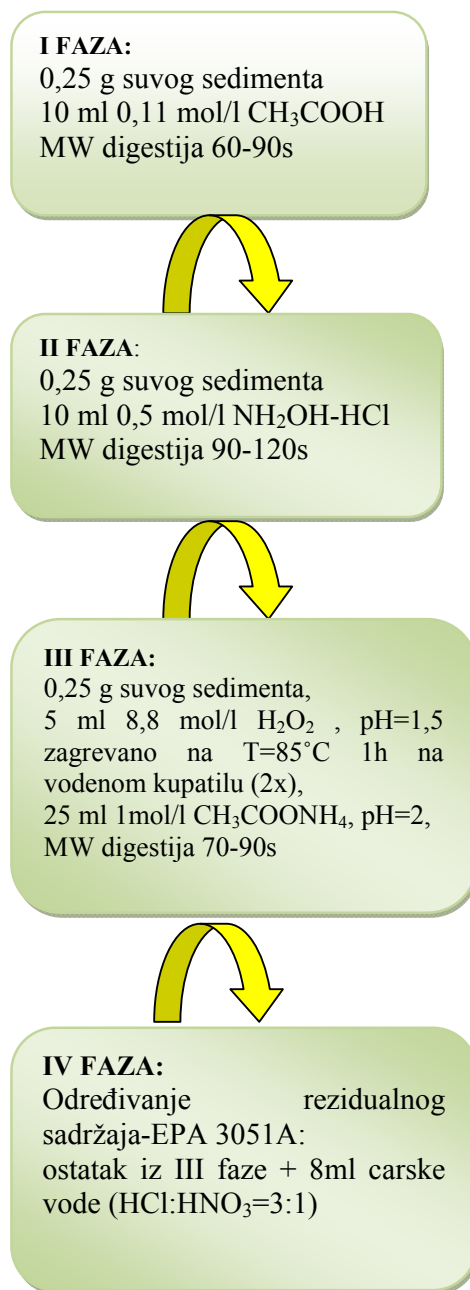
Tabela 16. Praktične granice kvantitacije (PQL) određivanja metala u sedimentu

Metal	PQL (mg/kg)
Kadmijum	0,6-1,3
Hrom	4-10
Bakar	2-5
Olovo	3-6
Nikl	6-13
Cink	0,6-1,3
Arsen	0,1-1

Granulometrijski sastav sedimenta je određen standardnim metodama mehaničke analize u laboratoriji: metodom standardnih sita i metodom sedimentacije (primenjen je modifikovani metod ISO 11277). Uzorci su prethodno osušeni na 105⁰ C a potom su mehanički prosejani na mašini za prosejavanje. Korišćena je serija sita od 2, 1, 0,2, 0,1, 0,02, 0,01, 0,002 i 0,001 mm. Izmerene su mase uzorka zaostalog na svakom situ.

4.3.4. Procedura sekvencijalne ekstrakcije metala

Da bi se uradila frakcionacija metala u sedimentu primenjena je modifikovana BCR sekvencijalna ekstrakciona procedura (Jamali et al., 2009) polaznih uzoraka sedimenta i tretiranih smeša koje su korišćene za ispitivanje mogućnosti primene remedijacionih tretmana. Šema procedure prikazana je na slici 16.



Slika 16. Šema modifikovane BCR procedure (Jamali et al., 2009)

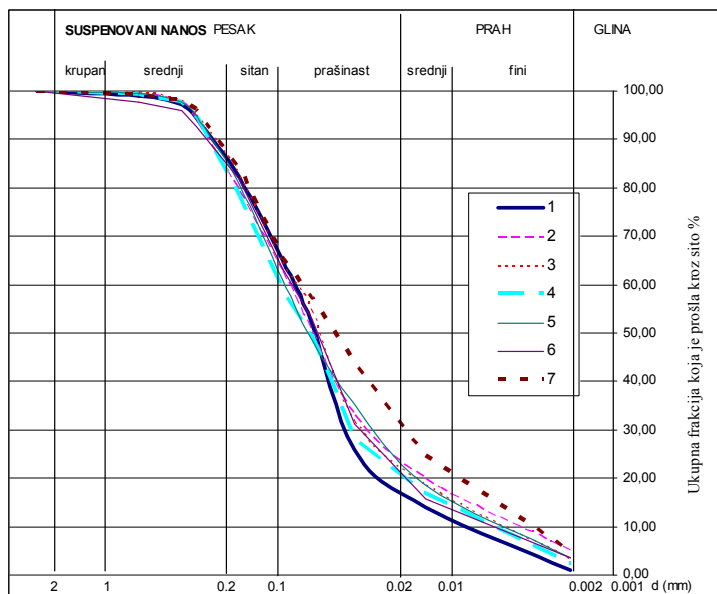
5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. KVALITET SEDIMENTA VELIKOG BAČKOG KANALA

5.1.1. Karakteristike sedimenta

Procenat suve materije u uzorcima sedimenta Velikog Bačkog kanala kretao se u opsegu 20 – 65 %. Sadržaj organske materije se kretao u opsegu od 5,36 – 26,9 %. Granulometrijski sastav sedimenta je određivan duž zagađenog dela (6 km) Velikog Bačkog kanala, uzeti su uzorci na početku (izliv) i nakon svakog kilometra ove deonice. Mineralni deo frakcije manje od 2 μm se kreće od 1,05 – 5,20 % suve mase sedimenta, a frakcije 2 – 63 μm od 25,0 – 38,6% suve mase sedimenta. Generalno sediment je vrlo bogat finim organskim muljem (frakcija manja od 63 μm) (tabela Prilog P-1, slika 17). Upravo ove čestice sadrže najveću količinu zagađujućih materija zbog svojih adsorptivnih osobina i velike specifične površine. Sa slike se može zaključiti da uzorak br 1., odnosno na izlivu, sadrži ove čestice u najvećem procentu.

Podaci o veličini čestica sedimenta (udeo frakcije gline – ispod 2 μm) i sadržaju organske materije korišćeni su za korekciju analitički određenih koncentracija metala, kako bi se moglo izvršiti određivanje klase sedimenta prema holandskom zakonodavstvu, jer su kriterijumi kvaliteta dati za standardni sediment sa 10 % organske materije i 25 % gline.



Slika 17. Rezultati određivanja granulometrijskog sastava sedimenta Velikog Bačkog kanala

5.1.2. Pseudo-ukupni sadržaj metala

Pseudo-ukupni sadržaj metala u početnom uzorku sedimenta prikazan je u tabeli 17. i kvalitet sedimenta je upoređen sa sa holandskom regulativom (*Ministry of Transport and Public Works, 1994; Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate-General for Environmental Protection, 2000*).

Tabela 17. Rezultati analize pseudo-ukupnog sadržaja metala sa klasifikacijom prema holandskoj evaluacionoj šemi (*Ministry of Transport and Public Works, 1994; Vierde Nota Waterhuishouding, Ministerie V&W, 1998*)

Metali	mg/kg				
	Merena vrednost	Korigovana vrednost	Referentna vrednost	Interventna vrednost	Klasifikacija po parametru
Hrom (Cr)	771,8	1335	100	380	4
Nikal (Ni)	416,6	1048	35	210	4 ⁺
Bakar (Cu)	415,7	506,9	36	190	4
Cink (Zn)	1291	1962	140	720	4
Arsen (As)	58,12	63,94	29	55	4
Kadmijum (Cd)	29,20	26,85	0,8	12	4
Olovo (Pb)	1969	2255	85	530	4 ⁺

Klasa 0 – prirodni fon sedimenta, klasa 1 – neznatno zagađen sediment, klasa 2 – umereno zagađenje, klasa 3 – teško zagađen sediment; klasa 4 (4⁺)– ekstremno zagađen sediment

Holandska regulativa obuhvata dve numeričke vrednosti: ciljnu i interventnu. Ciljna vrednost je niža vrednost, osnovna koncentracija ispod koje se zna ili predpostavlja da element/jedinjenje ne utiču na prirodne osobine sedimenta. Interventna vrednost je viša vrednost, maksimalna tolerantna koncentracija iznad koje se zahteva remedijacija.

Pri oceni kvaliteta sedimenta vrednosti za standardni sediment se prevode u vrednosti za aktuelni sediment na osnovu određenog sadržaja organske materije (izmerene kao izgubljeni procenat mase nakon volatilizacije, računato preko suve mase sedimenta) i sadržaja gline (maseni procenat čestica manjih od 2 µm). Uz pomoć matematičkog modela koji su razvili DHV (Dwars, Heederik i Verhey), koncentracije metala su prvo korigovane na standardni sediment i zatim klasifikovane u skladu sa holandskim sistemom. Konačno, kvalitet sedimenta je određen na osnovu parametra koji je bio u najlošijoj, najvećoj kategoriji, kako to predviđa model.

Rezultati prikazani u tabeli 17 ukazuju da je zagađeni sediment 4 ili 4+ klase u odnosu na ispitivane metale.

Pseudo-ukupna koncentracija metala u početnom uzorku sedimenta smanjivala se sledećim redom Pb > Zn > Cr > Ni > Cu > As > Cd , što ne mora da znači da je takav redosled i sa aspekta njihove mobilnosti u sedimentu. Mobilnost, toksičnost, odnosno biodostupnost sedimenta varira u zavisnosti od toga za koju su fazu u sedimentu metali vezani.

U kanadskim preporukama (*CCME, 1995*) za svaki parametar, definisane su dve vrednosti: niža koja je nazvana privremena preporuka kvaliteta sedimenta – ISQGs (interim sediment quality criteria) i viša vrednost PEL (PEL-probable effect level; verovatna vrednost negativnog efekta). Kada su u sedimentu koncentracije

određenih parametara iznad PEL vrednosti, može se očekivati negativan biološki efekat.

Poređenjem sa kanadskim preporukama za kvalitet sedimenta i zaštitu akvatičnog života (CCME, 1995), sadržaj metala je bio dosta iznad nivoa verovatnog efekta (PEL) u za sve metale obuhvaćene regulativom. Kanadske preporuke ne obuhvataju nikal ali su strožije u odnosu na maksimalno dozvoljene koncentracije kadmijuma, hroma, olova i arsena (3,5 mg/kg za Cd; 90 mg/kg za Cr; 91,3 mg/kg za Pb; i 17 mg/kg za As) (vidi tabelu 5.).

Poređenjem holandskih i kanadskih preporuka možemo zaključiti da su prema kanadskim preporukama koncentracije svih poređenih metala u većem procentu iznad gornje maksimalno dozvoljene koncentracije (PEL) kada se smatra da je verovatan negativan efekat usled prisustva povećanih koncentracija određenog metala. Kanadske preporuke samo ukazuju da je verovatan negativan efekat, ali su prihvaćene bez dodatnih korekcija i za razliku od holandskih ne ukazuju na dalji način manipulacije sedimentom.

Kanadske preporuke su sinteza informacija koje se odnose na koncentracije jedinjenja ili elemenata u sedimentu i negativnom biološkom efektu koji je nastao usled izloženosti datim jedinjenjima ili elementima. Iako se smatra primenljivim za različite tipove sedimenta, ne može se definisati uniformna vrednost zagađenja sedimenta zbog variranja biodostupnosti (pa i toksičnosti) sedimenta.

Korišćenje ukupnih i pseudo-ukupnih koncentracija metala u sedimentu kao mera njegove toksičnosti i sposobnosti da se bioakumulira je prilično problematično jer različiti sedimenti pokazuju različit stepen biodostupnosti za isti ukupni sadržaj metala. Podaci o ukupnom ili pseudo-ukupnom sadržaju teških metala ne pružaju jasnu sliku o njihovom mogućem poreklu, niti o načinu njihovog vezivanja za sediment.

Povišeni sadržaj metala ne mora za posledicu da ima i povišeno toksično dejstvo, ukoliko su metali geohemijskog porekla. U sedimentima sa prirodnim sadržajem metala može se ispoljiti toksično dejstvo ukoliko vladaju fizičko-hemijski uslovi u kojima su metali lakše ratvorljivi ili ukoliko su metali vezani za faze iz kojih se mogu lako osloboditi. Da bi se upotpunila slika o toksičnosti metala u sedimentu u ovom radu primenjena je metoda sekvencijalne ekstrakcije metala da bi se stekao uvid u njihovo particionisanje po fazama.

5.2. PROCENA DOSTUPNOSTI METALA U POČETNOM SEDIMENTU I SEDIMENTU NAKON SOLIDIFIKACIJE/STABILIZACIJE

Jedan od mogućih načina procene kvaliteta sedimenta jeste razvijanje kriterijuma kvaliteta sedimenta za svako jedinjenje ili element i poređenje postojećeg stanja sa propisima što je znatno otežano zbog složenih fizičko-hemijskih interakcija u sedimentu.

Danas se još uvek koriste metodologije (Holandija, USEPA, Kanada) u okviru kojih su definisane ukupne maksimalno dozvoljene koncentracije metala za sediment izvedene iz modela ravnotežne raspodele. U ovom modelu se pretpostavlja da jedinjenje ili element se raspodeljuje između vode i sedimenta, odnosno da se nalazi u ravnoteži između sedimenta, porne vode i organizma bentosa, pa se maksimalno dozvoljene koncentracije za sediment izvode iz maksimalno dozvoljenih koncentracija jedinjenja ili elementa u vodi koje su bazirane na podacima za toksičnost akvatičnih organizama. Koncentracija jedinjenja ili elementa u bilo kojoj

od tri faze se može predvideti na osnovu odgovarajućih koeficijenata raspodele. Razlog za ovo posredno izvođenje kriterijuma je nedostatak podataka za toksičnost za organizme bentosa (*Prica, 2008*).

Prema kanadskim preporukama MDK pojedinih metala (živa, olovo, kadmijum i hrom) su izvedene po oštrijim kriterijumima. PEL preporuke za protekciju akvatičnog života, tj. za kvalitet sedimenta su izvedene iz dostupnih toksikoloških informacija o biološkim efektima jedinjenja ili elemenata koja su u sedimentu ili imaju veze sa njim. Tokom implementacije ovih preporuka, moramo biti oprezni u oceni biološkog značaja koncentracije jedinjenja u sedimentima različitih tipova. Potencijal negativnog efekta, mora biti procenjen u korelaciji sa drugim informacijama (prirodni fon jedinjenja, biološki testovi, AVS, TOC i dr).

Međutim, holandske preporuke za razliku od kanadskih sveobuhvatnije tretiraju problem kvaliteta sedimenta jer osim obaveznih korekcija na sadržaj organske materije i gline ukazuju i na dalji način manipulacije sedimentom.

Nedostatak ovih metoda je pre svega njihova zasnovanost na ukupnim koncentracijama kontaminanata, pa i pored korekcije procenjen rizik često prevazilazi stvarni rizik. Neophodna su i dodatna istraživanja radi potpunog razumevanja procesa koji definišu biodostupnost i razvijanja kvantitativnih opisnih modela za ove procese ali i razvijanje hemijskih i bioloških testova za bržu i lakšu procenu biodostupnosti, a time i kvaliteta sedimenta i procenu rizika po okolinu.

Jednostavan pristup i samo jedan pristup nije dovoljan u oceni kvaliteta sedimenta. Pored hemijskih analiza, neophodni su biotestovi ali i sekvencijalna ekstrakciona analiza koja može jasnije definisati način vezivanja metala za pojedine frakcije u sedimentu što će u mnogome tačnije predvideti njihovu mobilnost, potencijalnu toksičnost i biodostupnost. Upravo zbog ovoga je ovom radu korišćena procedura skevencijalne ekstrakcije ali i razlišiti testovi izluživanja da bi se tačnije utvrdile toksične karakteristike ispitivanog sedimenta.

5.2.1. Početni sediment

Na osnovu podataka iz tabele 17, ukupna koncentracija metala u sedimentu sledi sledeći redosled: Pb > Zn > Cr > Ni > Cu > As > Cd. Kao što je više puta naglašeno, mobilnost, toksičnost, odnosno biodostupnost metala u sedimentu varira u zavisnosti od toga za koju su fazu u sedimentu metali vezani.

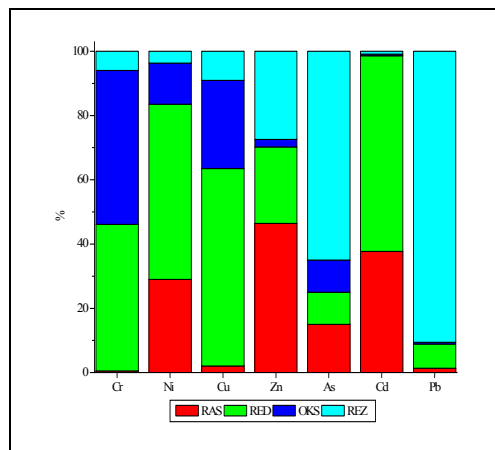
U ovom radu mobilnost metala procenjena je na osnovu modifikovane BCR (Community Bureau of Reference) sekvencijalne ekstrakcione procedure (*Jamali et al., 2009*).

Rezultati dobijeni modifikovanom sekvencijalnom procedurom za početni sediment su sumirani i prikazani na slici 18. Na y osi je prikazan procenat ekstrakcije u odnosu na pseudo-ukupni sadržaj metala. Može se uočiti sledeće smanjenje mobilnosti metala: Cd > Zn > Ni > As > Cu > Pb > Cr. Procenat ekstrahovanih, lakše mobilnih metala u ovoj fazi ekstrakcije kreće se od 46% za Zn do 1,33% za Pb, odnosno 0,49 % za Cr od ukupne koncentracije metala.

U početnom uzorku sedimenta, kao što se može videti sa slike 18, cink i kadmijum predstavljaju visok rizik po akvatične sisteme, arsen i nikl pokazuju umeren rizik, dok olovo i bakar pokazuju nizak rizik a hrom ne predstavlja rizik po akvatične sisteme sa 0,49% u karbonatnoj frakciji (*Jain, 2004*).

Raspodela metala u ostalim frakcijama prema njihovom procentualnom udelu, na osnovu sekvencijalne ekstrakcije je sledeći:

- Cu > Cd > Ni > Cr > Zn > As > Pb u redukovanoj fazi,
- Cr > Cu > Ni > As > Zn > Cd > Pb u oksidovanoj fazi i
- Pb > As > Zn > Cu > Cr > Ni > Cd u rezidualnoj frakciji.



Slika 18. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure u početnom sedimentu Velikog Bačkog kanala

Kao što je već rečeno, dominantan je udeo Zn u rastvorljivoj fazi, što ukazuje da je dominantno vezan za karbonatnu frakciju, a samim tim i najlakše dostupan. Druge studije su takođe pokazale dominantno vezivanje ovog metala za karbonatnu frakciju *Yuan et al., 2004; Pertsemli i Voutsas, 2007; Prica, 2008*).

Cu, Cd, Ni i Cr pokazuju sličan trend i podjednako su u visokom procentu vezani u redukovanoj fazi (61, 60, 54 i 45% respektivno) i na osnovu toga se može zaključiti da predstavljaju umereno mobilne metale, koji bi se mogli osloboditi u akvatičnu sredinu usled promene u redukcionim uslovima (*Alloway, 1995; Ščančar et al., 2000; Stjepens et al., 2001*).

Hrom pokazuje najveći afinitet vezivanja za treću, oksidovanu fazu, odnosno u najvećem procentu se nalazi vezan za organsku materiju i sulfide (47,9%) (*Jain, 2004; Morillo i dr., 2004; Caplat et al., 2005*). Bakar se takođe nalazi u značajnom procentu u ovoj fazi (27,6%), što se može objasniti visokom konstantom stabilnosti kompleksa koje bakar gradi sa organskim jedinjenjima (*Fang et al., 2005*) a i u skladu je sa literaturnim podacima (*Chartier et al., 2001; Jain, 2004; Morillo et al., 2004*).

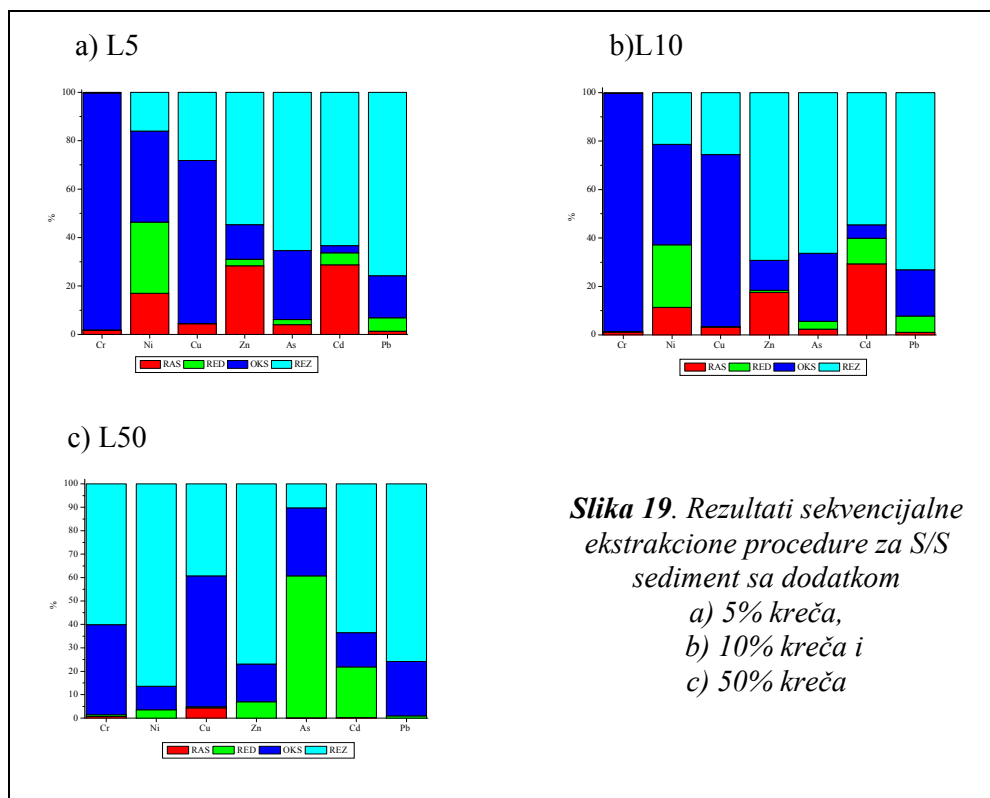
Olovo i arsen se dominantno nalaze u rezidualnoj frakciji (90,5 i 65,3%), pa tako i predstavljaju najmanje mobilne i najmanje dostupne metale (*Pueyo, 2008; Jamali et al., 2009*).

5.2.2. Sediment nakon solidifikacije/stabilizacije

Sekvencijalna ekstrakciona procedura primenjena je i na solidifikovane smeše sedimenta i imobilizacionih agenasa, nakon „starenja“ od 28 dana.

5.2.2.1. Smeše sedimenta i kreča

Slika 19 prikazuje raspodelu metala prema fazama u smešama sedimenta i kreča.



Slika 19. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure za S/S sediment sa dodatkom
a) 5% kreča,
b) 10% kreča i
c) 50% kreča

Hrom i bakar pokazuju slično ponašanje u svim smešama, i najvećim udelom se nalaze u oksidovanoj fazi, odnosno vezani za organske materije i sulfide, pa se može uočiti prelazak oba metala iz redukovane faze, iz početnog uzorka sedimenta.

Generalno može se uočiti sledeće smanjenje mobilnosti: $Zn > Cd > Ni > Cu > As > Cr > Pb$. Nikal se u smeši sa 5% kreča nalazi najvećim udelom u oksidovanoj fazi, te se i tu takođe može uvideti prelazak iz redukovane faze iz početnog uzorka sedimenta. Sa povećanjem procenta kreča, Ni je vezan za minerale, odnosno nalazi se u rezidualnoj fazi. Sličan trend se može uočiti i u ponašanju Zn, As, Cd i Pb.

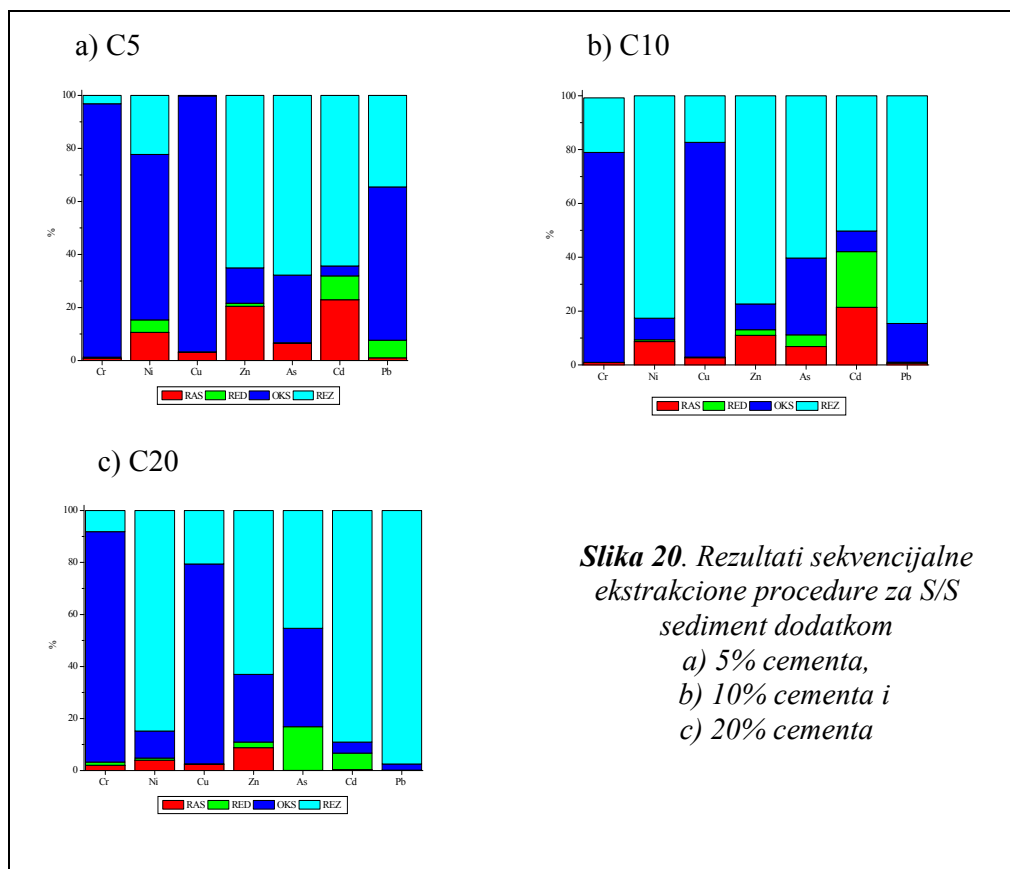
Može se zaključiti da se sa dodatkom 50% kreča u odnosu na ukupnu masu sedimenta svi metali najvećim udelom nalaze u četvrtoj, rezidualnoj fazi.

5.2.2.2. Smeše sedimenta i cementa

Slika 20 prikazuje raspodelu metala prema fazama u smešama sedimenta i cementa.

Sa slike se može uočiti smanjenje mobilnosti metala sa povećanjem procenta dodatog cementa, odnosno kao i u slučaju sa dodatkom kreča, svi metali, a posebno Cd i Pb prelaze u rezidualnu fazu u najvećem udelu (Cd 89%, Pb 97%). Zn koji se u smeši sa 5% cementa nalazi 20% u prvoj, karbonatnoj frakciji, i samim tim

predstavlja umeren rizik po okolinu (Jain, 2004) se dodatkom većeg procenta cementa većim delom prevodi u frakciju vezanu za minerale, koja ne predstavlja praktično nikakav rizik po okolinu. Slično se može opisati i ponašanje Ni i As.



Slika 20. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije procedure za S/S sediment dodatkom
a) 5% cementa,
b) 10% cementa i
c) 20% cementa

Ipak, ako ove rezultate poredimo sa rezultatima sekvencijalne ekstrakcije polaznog sedimenta, u slučaju svih metala, pogotovo Zn koji je pokazivao najveći rizik po okolinu sa 46% vezanog u karbonatnoj frakciji, dodatak i od samo 5% cementa ima uspešan efekat uklanjanja ovih metala iz prve faze.

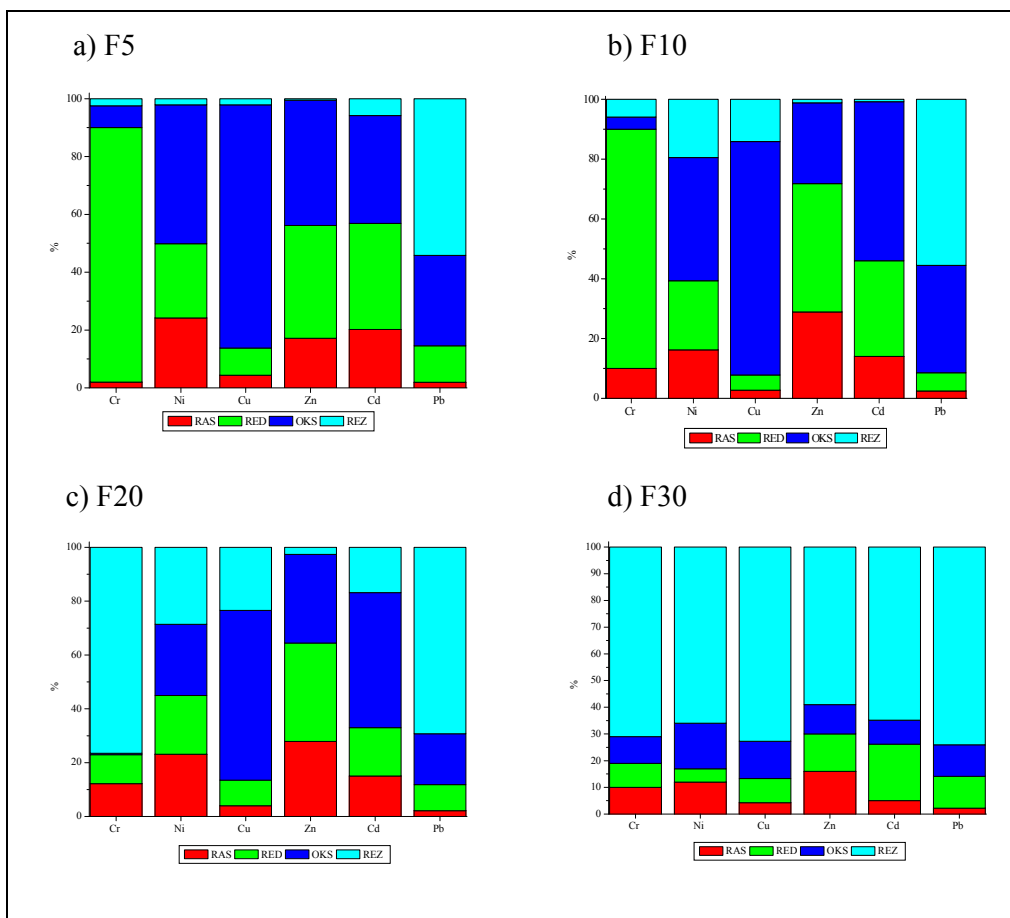
5.2.2.3. Smeše sedimenta i letećeg pepela

Slika 21 prikazuje raspodelu metala prema fazama u smešama sedimenta i letećeg pepela.

Uočljiv je prelaz gotovo svih metala u rezidualnu fazu sa povećanjem udela letećeg pepela u smešama. Ni, koji se u smeši sa 5% letećeg pepela nalazio 24% u karbonatnoj frakciji, pa tako predstavljao i umeren rizik po okolinu (Jain, 2004), u smeši sa 30% letećeg pepela većim udelom se nalazi u rezidualnoj frakciji (66%).

U poređenju sa raspodelom metala u polaznom sedimentu, gde su Cu, Cd, Ni i Cr podjednako u visokom procentu vezani u redukovanoj fazi, u smeši sa 5 i 10% letećeg pepela Cr zadržava ovaj trend, ali sa porastom udela letećeg pepela prelazi u

redukovanu frakciju. Cu je u smešama sa 5, 10 i 20% letećeg pepela vezan u oksidovanoj fazi. Ovo su potvrdili i drugi autori (*Suzuki i Ono, 2008*) i pokazali da veliku stabilnost kompleksa bakra i organskih materija. Ipak, sa porastom udela letećeg pepela, Cu takođe prelazi u rezidualnu fazu. Zn koji se u polaznom sedimentu nalazi dominantno u rastvorljivoj, prvoj fazi, u smeši sa 5% letećeg pepela se nalazi 17 % vezan u ovoj fazi, u smeši sa 10% letećeg pepela 28%, u smeši sa 20% letećeg pepela takođe 28%, dok tek sa dodatkom 30% letećeg pepela njegov udeo u prvoj fazi spada na 14%.



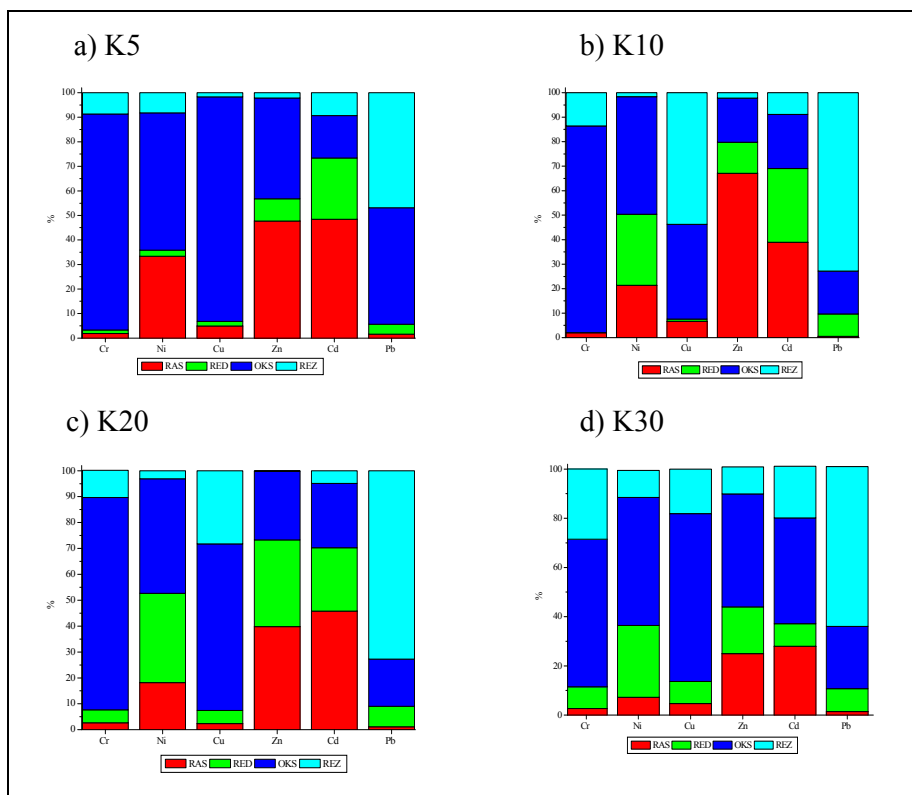
Slika 21. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije procedure za S/S sediment dodatkom a) 5% letećeg pepela, b) 10% letećeg pepela, c) 20% letećeg pepela i d) 30% letećeg pepela

5.2.2.4. Smeše sedimenta i kaolinita

Slika 22 prikazuje raspodelu metala prema fazama u smešama sedimenta i kaolinita.

Sa slike možemo zaključiti da dodatak kaolinita nije tako efikasan kao dodatak prethodno ispitanih agenasa. Sa dodatkom 5% kaolinita, gotovo da se raspodela metala nije ni promenila u odnosu na polazni sediment. Ni, Zn i Cd su se sa dodatkom

5% kaolinita još više oslobodili u prvoj fazi, pa prema *Jainu* (2004) u ovom slučaju Zn i Cd spadaju u metale koji imaju visok rizik po okolinu (47% i 48%).



Slika 22. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije procedure za S/S sediment dodatkom a) 5% kaolinita, b) 10% kaolinita, c) 20% kaolinita i d) 30% kaolinita

U smeši sa 30% kaolinita ova dva metala znatnim udelom prelaze u oksidovanu fazu, ali je i dalje vrlo mali procenat vezan u rezidualnoj fazi (11% za Cd, 21% za Zn). Dodatkom 5% kaolinita, Cu iz redukovane faze u polaznom sedimentu prelazi značajnim udelom u treću redukovanu fazu (90%), a Pb ostaje ne promenjeno vezano u četvrtoj rezidualnoj fazi kao i u polaznom sedimentu. Dodatkom 10% kaolinita, raspodela Cr po fazama ostaje gotovo nepromenjena, te je i dalje u najvećem procentu vezan u trećoj, oksidovanoj fazi. Ni, Zn i Cd i dalje ostaju u znatnom procentu vezani u prvoj fazi (21%, 67% i 35% respektivno), ali u slučaju Ni i Cd ipak jednim delom prelaze i u redukovanu fazu (28%, 12% i 30%). Kao i u prethodnoj smeši, Pb ostaje najvećim procentom u rezidualnoj fazi, Cu iz svoje redukovane forme, prelazi u rezidualnu fazu u značajnom procentu (53%). Dodatkom 20 i 30% kaolinita, određeni udeo metala prelazi u rezidualnu frakciju, a generalno se može uočiti sledeće smanjenje mobilnosti $Cd > Zn > Ni > Cu > Cr > Pb$.

Na osnovu rezultata sekvencijalne ekstrakcije procedure S/S smeša sa kaolinitom treba istaći da u poređenju sa krečom, cementom i letećim pepelom, ovaj agens se nije pokazao toliko uspešan, odnosno da treba posebno obratiti pažnju na metale iz ovih smeša koji su ostali vezani za karbonatnu frakciju, ali i za redukovanu i oksidovanu fazu, te bi moglo doći odo njihovog oslobađanja promenom pH ili oksido – redukcionijskih uslova. Kako nema dovoljno literaturnih podataka o ekstrakciji ovakve

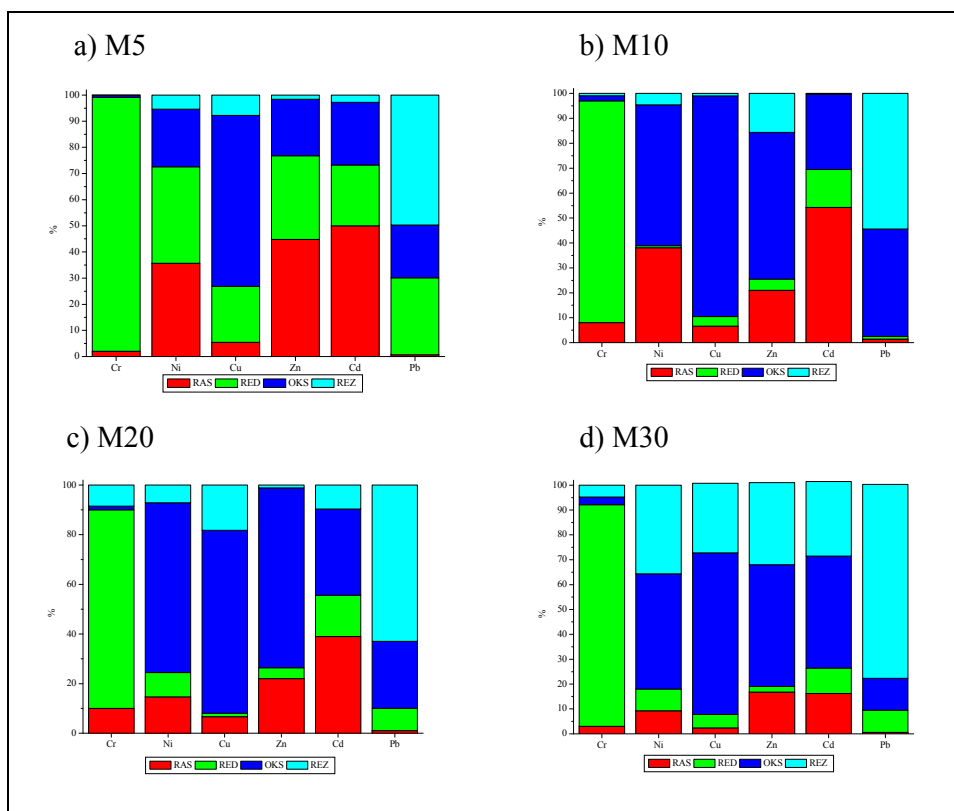
vrste smeša, nemoguće je sa sigurnošću tvrditi da li će doći do izluživanja upravo tih metala ili ne, pa bi tako trebalo nastaviti istraživanja u ovom pravcu.

5.2.2.5. Smeše sedimenta i montmorilonita

Na slici 23 je predstavljena raspodela metala po fazama posle sekvencijalne ekstrakcione procedure u smešama sedimenta i montmorilonita.

Možemo uočiti da sa povećanjem udela montmorilonita u smeši gotovo metali prelaze u oksidovanu ili rezidualnu formu. Pb u sve četiri smeše se ponaša slično i većim delom se nalazi u rezidualnoj frakciji kao i u uzorku pokaznog sedimenta (50, 55, 62 i 78%). Kao i u smešama sa kaolinitom, Ni, Zn i Cd predstavljaju najveći rizik po okolinu, pogotovo u smeši sa 5% montmorilonita (35,4 i 50% respektivno). Ipak, ovaj procenat se smanjuje sa povećanjem udela montmorilonita, pa su u smeši sa 30% montmorilonita ova tri metala nalaze u niskom (9% za Ni) ili umerenom riziku (16% Zn i 17% Cd) po okolinu. Cu se za razliku od polaznog sedimenta, u ovim smešama nalazi najvećim udelom vezan za organske materije, a sa dodatkom 30% montmorilonita čak 28% u rezidualnoj frakciji.

U smeši sa 30% montmorilonita se može uočiti najveće smanjenje mobilnosti i to po sledećem nizu: $Cd > Zn > Ni > Cr > Cu > Pb$. Isto kao i u prethodnom slučaju, zbog značajnog udela pojedinih metala u karbonatnoj frakciji, treba voditi računa o njihovom izluživanju na deponiji ili u nekim drugim uslovima.

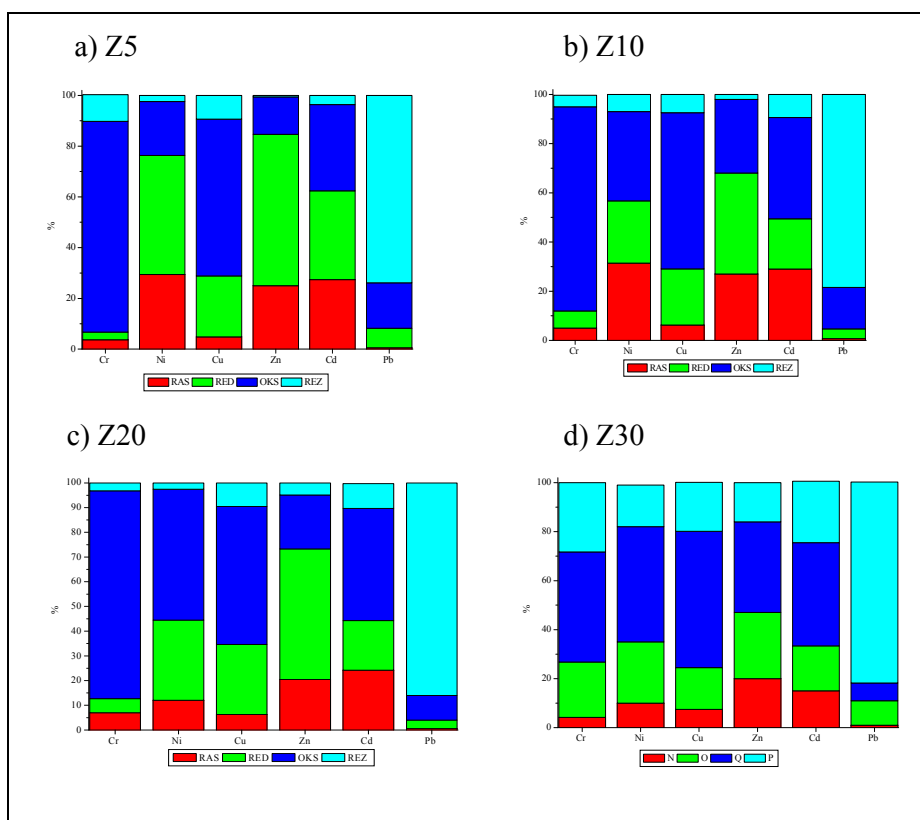


Slika 23. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure za S/S sediment dodatkom a) 5% montmorilonita, b) 10% montmorilonita, c) 20% montmorilonita i d) 30% montmorilonita

5.2.2.6. Smeše sedimenta i zeolita

Na slici 24 je predstavljena raspodela metala po fazama posle sekvencijalne ekstrakcije procedure u smešama sedimenta i zeolita.

U smešama sedimenta i zeolita, kao i u polaznom uzorku sedimenta Cr pokazuje najveći afinitet vezivanja za treću, oksidovanu fazu, odnosno u najvećem procentu se nalazi vezan za organsku materiju i sulfide. Sa dodatkom 30% zeolita, 25% Cr je vezano u rezidualnoj fazi. Pb se kao i u polaznom sedimentu nalazi najvećim udelom vezan za četvrtu, rezidualnu frakciju (65, 67, 80 i 85 %), što ga čini praktično nedostupnim za akvatični živi svet. Ni, Zn i Cd pokazuju najveću mobilnost, u smeši sa 5% zeolita nalaze se vezani u prvoj, karbonatnoj frakciji 25%, 22% i 26% pa tako predstavljaju umeren rizik za akvatične sisteme. Ovaj procenat se smanjuje sa povećanjem udela zeolita u smešama, pa tako u smeši sa 30% zeolita Ni je vezan 10%, Zn 16% a Cd 11% u prvoj frakciji.



Slika 24. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije procedure za S/S sediment dodatkom a) 5% zeolita, b) 10% zeolita, c) 20% zeolita i d) 30% zeolita

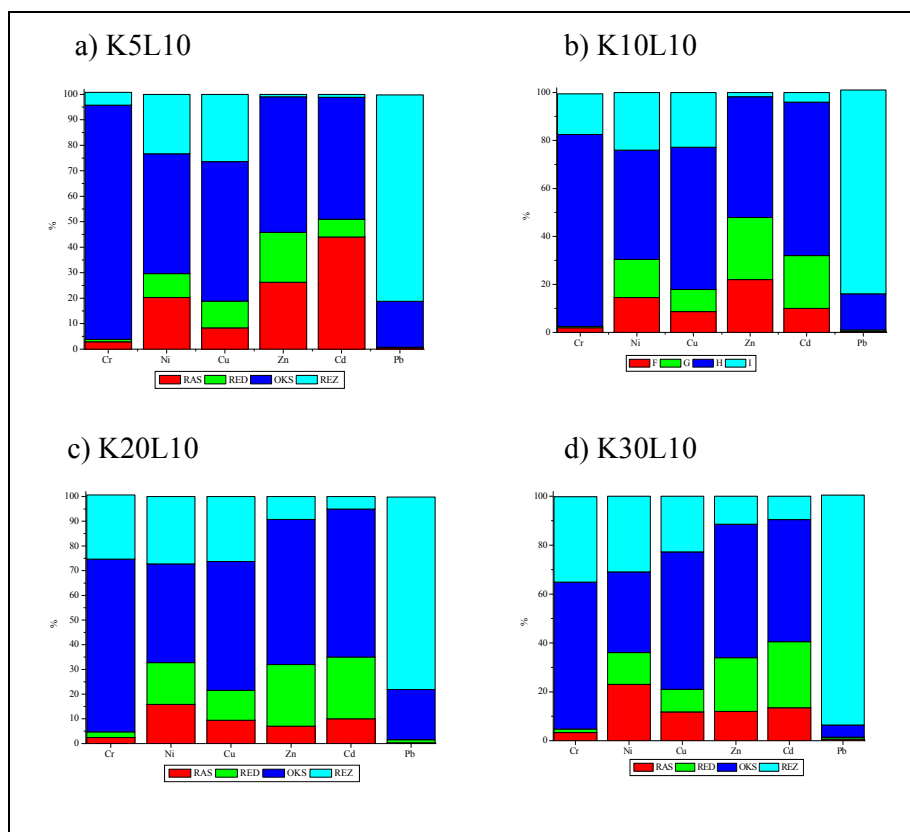
Raspodela Cu po fazama se ne menja mnogo pri različitim udelima zeolita, ali već sa 5% dodatka zeolita Cu je najvećim udelom u okidovanoj fazi, za razliku od početnog sedimenta gde se nalazi 61% u redukovanoj fazi. Pb je kao i u prethodnim smešama, najvećim udelom vezan za rezidualnu frakciju bez obzira na udeo zeolita u

smeši. Mobilnost metala u smešama sa zeolitom opada prema sledećem nizu: Zn > Cd > Ni > Cu > Cr > Pb.

5.2.2.7. Smeše sedimenta i kaolinita i kreča

Na slici 25 je predstavljena raspodela metala po fazama posle sekvencijalne ekstrakcione procedure u smešama sedimenta i kaolinita i kreča.

Poredeći rezultate sekvencijalne ekstrakcione procedure polaznog sedimenta i smeša sedimenta, kaolinita i kreča, uočava se da Cr kao i u polaznom sedimentu najvećim udelom nalazi u trećoj, oksidovanoj fazi, a sa porastom udela kaolinita raste i udeo Cr u rezidualnoj frakciji. Ni, Cd i Zn pokazuju sličan trend u sve četiri smeše, pokazuju najveću mobilnost (20 – 40% u karbonatnoj fazi u smeši sa 5% kaolinita i 10 % kreča) pa su tako i najopasniji po akvatične sisteme. Povećanjem udela kaolinita, mobilnost Zn i Cd se znatno smanjuje, ali Ni se i sa dodatkom 30% kaolinita nalazi 23% u karbonatnoj frakciji, pa tako i dalje predstavlja umeren rizik po okolinu. S obzirom da se Ni u polaznom sedimentu nalazi 30% u karbonatnoj frakciji, može se samo zaključiti da smeša kaolinita i kreča ne utiče puno na njegovu mobilnost.



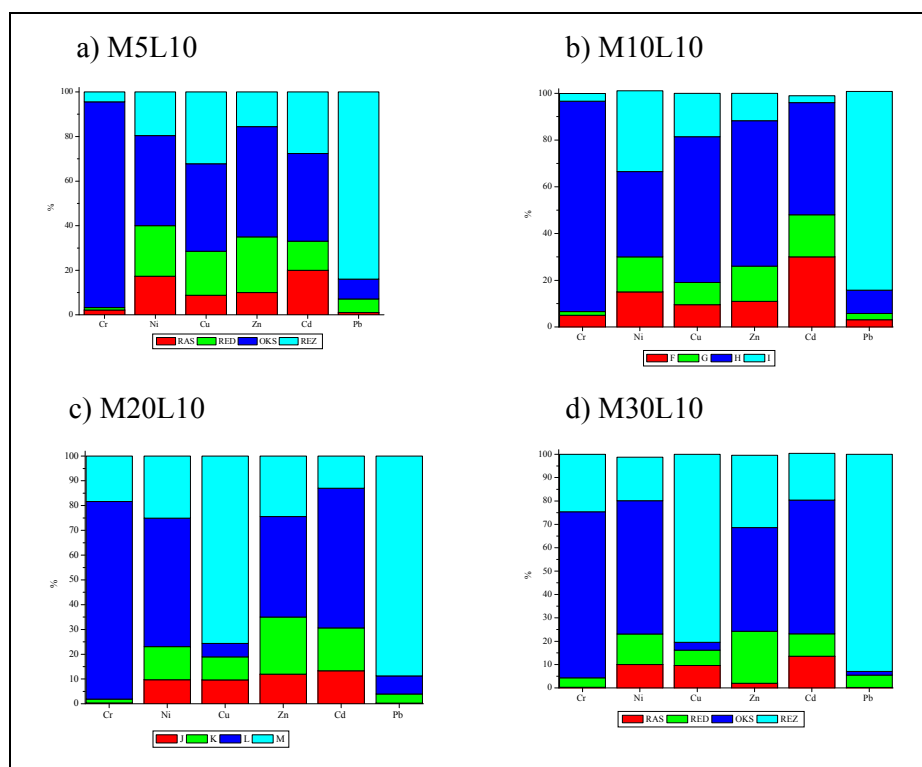
Slika 25. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure za S/S sediment dodatkom a) 5% kaolinita i 10% kreča, b) 10% kaolinita i 10% kreča, c) 20% kaolinita i 10% kreča, i d) 30% kaolinita i 10% kreča

Olovo se, kao i u polaznom sedimentu nalazi najvećim udelom u rezidualnoj frakciji i tako predstavlja najmanji rizik po okolinu. Mobilnost metala u smeši sa

najvećim procentom kaolinita i kreča opada u sledećem nizu: Ni > Cd > Cu > Zn > Cr > Pb. Poredeći ove rezultate sa rezultatima sekvencijalne ekstrakcije smeša sedimenta i kaolinita može se zaključiti da je dodatak kreča doprineo u prevođenju metala iz mobilne faze u manje mobilne frakcije. Ipak, ni ovi rezultati nisu potpuno zadovoljavajući jer se pojedini metali i dalje nalaze dostupni za okolinu i živi svet ukoliko bi došlo do njihovog izluživanja.

5.2.2.8. Smeše sedimenta i montmorilonita i kreča

Na slici 26 je predstavljena raspodela metala po fazama posle sekvencijalne ekstrakcione procedure u smešama sedimenta i montmorilonita i kreča.



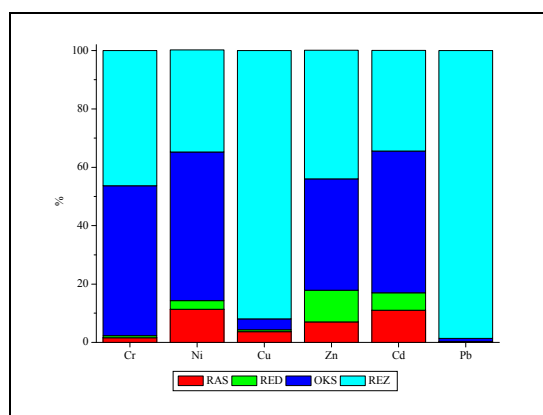
Slika 26. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure za S/S sediment dodatkom a) 5% montmorilonita i 10% kreča, b) 10% montmorilonita i 10% kreča, c) 20% montmorilonita i 10% kreča, i d) 30% montmorilonita i 10% kreča

Procentat ekstrahovanih mobilnih metala, znatno je smanjen u smešama montmorilonita i kreča. Već sa dodatkom 5% montmorilonita i 10% kreča, procenat Ni u karbonatnoj frakciji se smanjio sa 29% na 18%, Zn sa 46% na 12% i Cd sa 38% na 20%. Cr se u sve četiri smeše nalazi najvećim udelom u oksidovanoj fazi, a sa povećanjem udela montmorilonita raste i udeo Cr u rezidualnoj frakciji. Ni, Cu, Cd i Zn pokazuju slično ponašanje: u smeši sa 5% montmorilonita nalaze se u umerenom riziku po akvatične sisteme (Jain, 2004), ali se ovaj procenat smanjuje sa povećanjem udela montmorilonita u smešama, pa tako Ni sa početnih 18% u karbonatnoj frakciji, u smeši sa 30% montmorilonita i 10% kreča je 7% prisutan u ovoj frakciji. Cd sa početnih 20% zastupljenosti u karbonatnoj frakciji spada na 10% što se po Kodu

procene rizika svstava u nizak rizik po okolinu. Pb je kao i u polaznom sedimentu najvećim udelom zastupljen u rezidualnoj frakciji i predstavlja najmanji rizik po okolinu. Generalno se može uočiti smanjenje mobilnosti metala sa porastom udela montmorilonita u smešama. Smanjenje mobilnosti sledi sledeću zavisnost: $Cd > Ni > Cu > Zn > Cr > Pb$.

5.2.2.9. Smeša sedimenta i cementa i kreča

Na slici 27 je predstavljena raspodela metala po fazama posle sekvencijalne ekstrakcione procedure u smeši sedimenta i cementa i kreča.



Slika 27. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure za S/S sediment dodatkom 5% cementa i 10% kreča

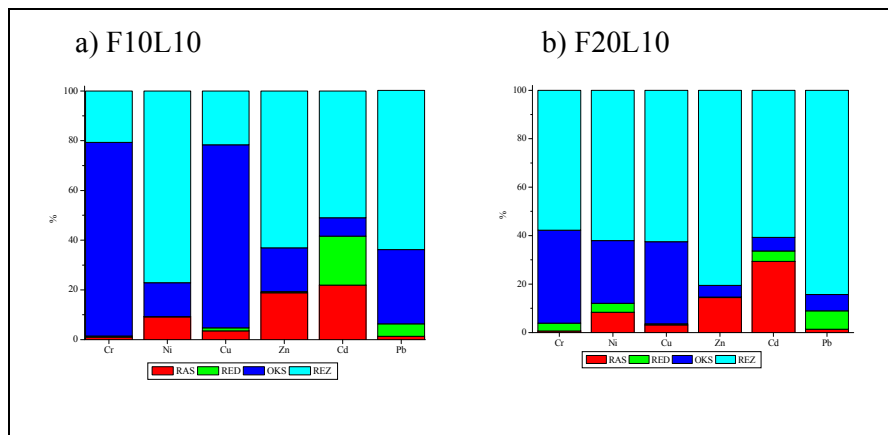
U rezultatima sekvencijalne ekstrakcije smeše sa 5% cementa i 10% kreča može se odmah prmetiti znatno povećanje udela metala u rezidualnoj frakciji u odnosu na polazni sediment. Ovo je najuočljivije kod Cu, koji se u početnom sedimentu nalazio 9% u rezidualnoj frakciji a u smeši cementa i kreča njegov udeo u ovoj frakciji je 91%, pa je on tako skoro potpuno imobilisan. Ovo se može reći i za Pb, koji preko 90% u rezidualnoj frakciji. Cr sa 50% udela u rezidualnoj frakciji je takođe manje mobilan nego u polaznom sedimentu. Ni i Cd takođe pokazuju sličan trend ali se o ovim metalima treba voditi računa jer se nalaze 11% vezani za rastvorljivu, karbonatnu frakciju pa tako, iako u manjem procentu u odnosu na polazni sediment, predstavljaju ipak umeren rizik po okolinu. Mobilnost metala generalno opada u sledećem nizu: $Ni > Cd > Zn > Cu > Cr > Pb$.

5.2.2.10. Smeše sedimenta i letećeg pepela i kreča

Na slici 28 je predstavljena raspodela metala po fazama posle sekvencijalne ekstrakcione procedure u smešama sedimenta i letećeg pepela i kreča.

U smešama sa letećim pepelom i krečom, u poređenju sa uzorkom polaznog sedimenta, došlo je do prelaska gotovo svih metala u rezidualnu fazu. U smeši sa 10% letećeg pepela i 10% kreča Cr i Cu pokazuju slično ponašanje i podjednako su u visokom procentu vezani u oksidovanoj fazi, za organske materije i sulfide. U smeši sa 20% letećeg pepela i 10% kreča ova situacija se menja i svi metali su preko 50%

vezani u rezidualnoj fazi. Posebnu pažnju treba obratiti na Cd i Zn jer bez obzira na njihov visoki udeo u rezidualnoj frakciji, ipak su značajnim delom vezani i u karbonatnoj frakciji (14% Zn i 29% Cd) što ih svrstava u kategoriju umerenog rizika po životnu sredinu (Jain, 2004).

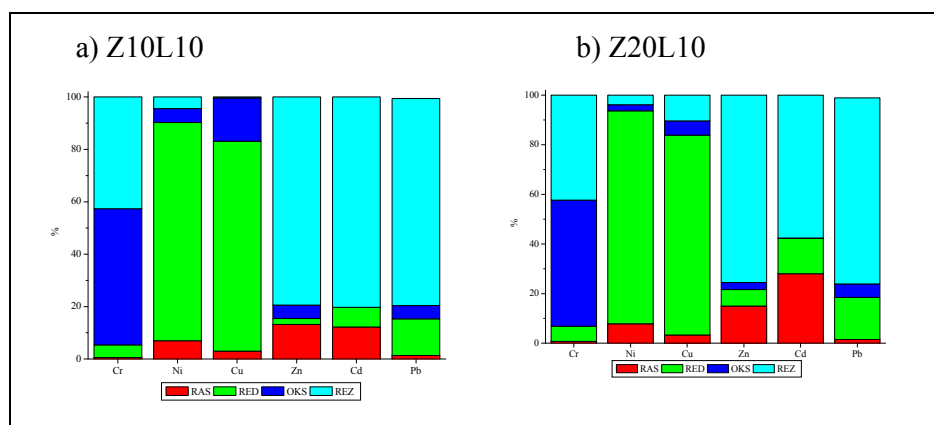


Slika 28. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure za S/S sediment dodatkom a) 10 %letećeg pepela i 10% kreča, i b) 20% letećeg pepela i 10% kreča

U ovim smešama mobilnost metala opada po sledećem nizu: Cd > Zn > Ni > Cu > Cr > Pb.

5.2.2.11. Smeše sedimenta i zeolita i kreča

Na slici 29 je predstavljena raspodela metala po fazama posle sekvencijalne ekstrakcione procedure u smešama sedimenta i zeolita i kreča.



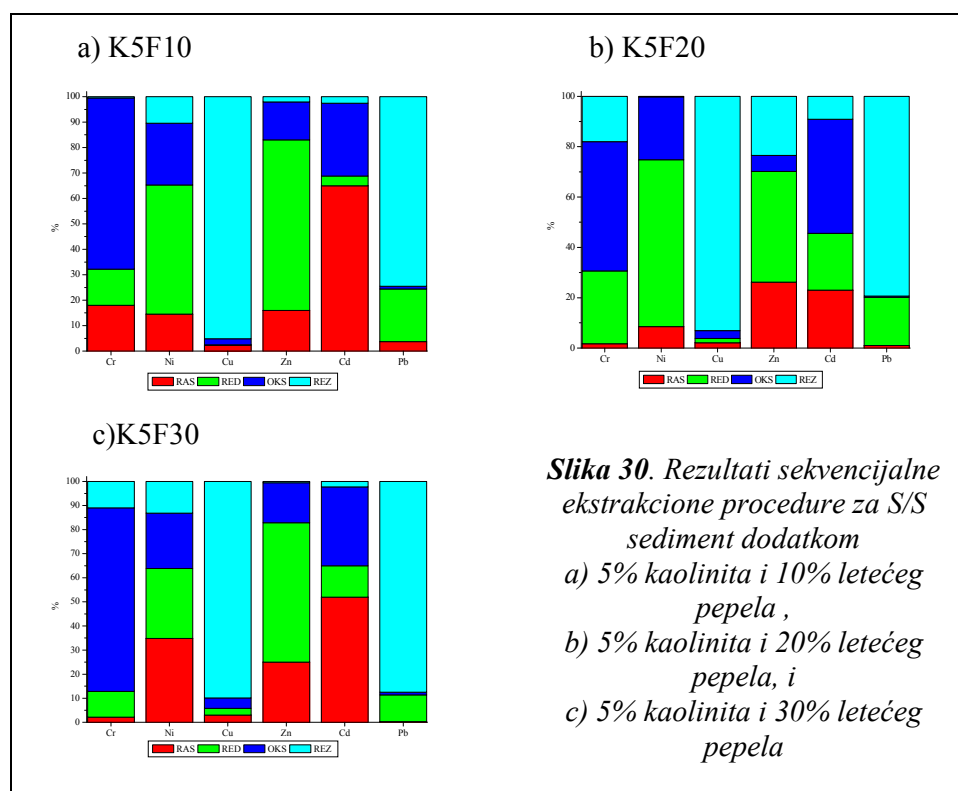
Slika 29. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure za S/S sediment dodatkom a) 10% zeolita i 10% kreča, i b) 20% zeolita i 10% kreča

U smešama sedimenta i zeolita i letećeg pepela, može se uočiti sledeće smanjenje mobilnosti: Cd > Zn > Ni > Cu > Pb > Cr. Pažnju treba obratiti na Cd koji se u karbonatnoj frakciji nalazi 31% vezan pa može predstavljati visok rizik po

okolinu. Porastom udela zeolita u smešama, nije došlo do nikakvih posebnih promena. Cr pokazuje najveći afinitet vezivanja za organske materije (58% u smeši F10L10 i 57% u smeši F20L10), mada se znatnim udelom nalazi i u nerastvornoj, rezidualnoj frakciji. Ni i Cu pokazuju sličan trend i najvećim procentom su zastupljeni u redukcionoj fazi, te bi se mogli osloboditi u akvatičnu sredinu usled promene u redukcionim uslovima (Ščančar *et al.*, 2000; Stjepens *et al.*, 2001). Zn, Cd i Pb su već sa dodatkom 10% letećeg pepela i 10% kreča u najvećem udelu u rezidualnoj fazi, pa ne predstavljaju značajan rizik po okolinu.

5.2.2.12. Smeše sedimenta i kaolinita i letećeg pepela

Na slici 30 je predstavljena raspodela metala po fazama posle sekvencijalne ekstrakcione procedure u smešama sedimenta i kaolinita i letećeg pepela.

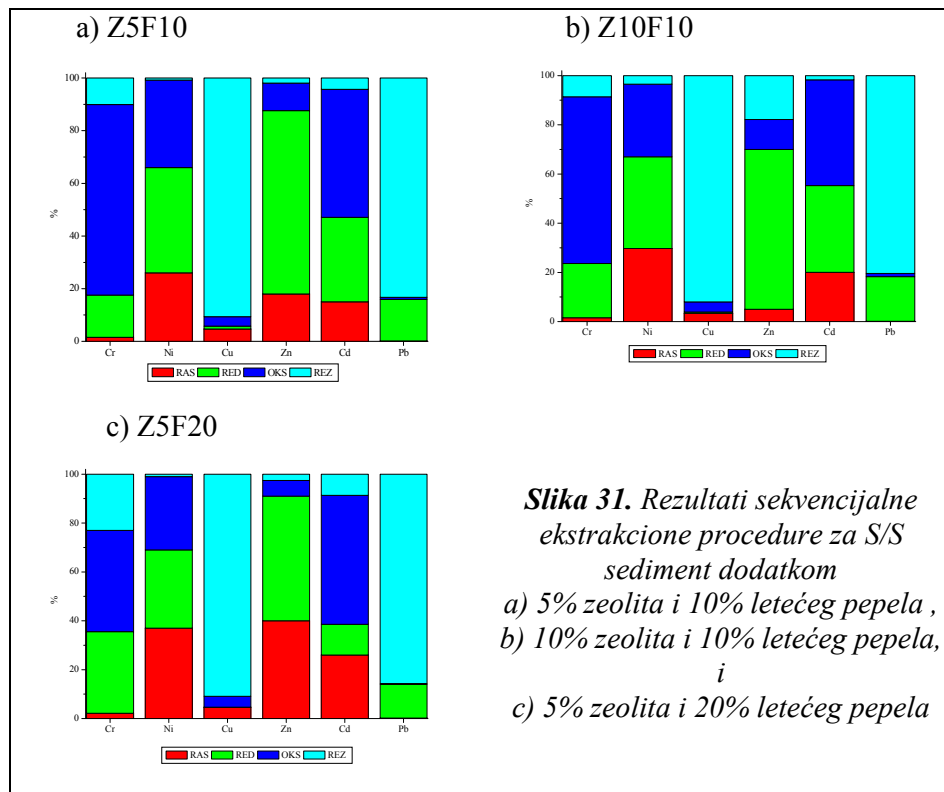


Slika 30. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure za S/S sediment dodatkom
a) 5% kaolinita i 10% letećeg pepela,
b) 5% kaolinita i 20% letećeg pepela, i
c) 5% kaolinita i 30% letećeg pepela

U smešama kaolinita i letećeg pepela Cu i Pb se najvećim udelom nalaze u rezidualnoj fazi, te su tako skoro potpuno imobilisani i nemaju uticaj na akvatičnu sredinu. U smeši sa 5% kaolinita i 10 i 30% letećeg pepela, međutim, Cd predstavlja poseban problem, jer se za razliku od polaznog sedimenta, najvećim udelom nalazi u rastvorljivoj, karbonatnoj frakciji, i predstavlja visok rizik po okolinu. Cr se u svim smešama nalazi vezan za treću, oksidovanu fazu, za razliku od polaznog sedimenta gde se najvećim udelom nalazi u redukcionoj fazi (45%). Smeše sa kaolinom i letećim pepelom, sveobuhvatno, nisu pokazale očekivane rezultate u imobilizaciji metala, jer su sem Cu, Cr i Pb, metali potencijalno vrlo mobilni jer se u značajnom procentu nalaze vezani za rastvorljivu, karbonatnu frakciju.

5.2.2.13. Smeše sedimenta i zeolita i letećeg pepela

Na slici 31 je predstavljena raspodela metala po fazama posle sekvencijalne ekstrakcije procedure u smešama sedimenta i zeolita i letećeg pepela.



Slika 31. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije procedure za S/S sediment dodatkom
a) 5% zeolita i 10% letećeg pepela ,
b) 10% zeolita i 10% letećeg pepela,
i
c) 5% zeolita i 20% letećeg pepela

Kao i u prethodnom slučaju, Cu i Pb se u ovim smešama u najvećem udelu nalaze vezani za rezidualnu frakciju, što ih čini nedostupnim za živi svet. Cr se sa porastom udela zeolita (smeše Z5F10 i Z10F10) pokazuje jak afinitet vezivanja za treću, oksidovanu fazu. Ovaj slučaj imamo i u uzorku polaznog sedimenta. Ni se skoro nepromenjeno ponaša u sve tri smeše, sa najvećim udelom u karbonatnoj fazi od 37% u smeši sa 5% zeolita i 20% letećeg pepela, pa tako predstavlja visok rizik po akvatične sisteme. Zn i Cd se u ovoj smeši takođe nalaze vezani u značajnom procentu u karbonatnoj frakciji (40 i 26% respektivno), te se i o izluživanju ovih metala mora voditi računa pri kasnijem odlaganju ovih smeša. Metali su generalno najmanje mobilni su smeši sa 10% letećeg pepela i 10% zeolita, i mobilnost opada prema sledećem nizu: Ni > Zn > Cd > Cu > Cr > Pb.

5.3. TRETMAN KONTAMINIRANOG SEDIMENTA VELIKOG BAČKOG KANALA

Alkalni materijali kao što su kalcijum-oksidi i cement se često koriste za S/S tretmane jer su jeftini, lako inkorporiraju otpad a njihov alkalitet smanjuje rastvorljivost mnogih neorganskih jedinjenja i hazardnih metala (Singh i Pant, 2006).

Cement, kalcijum-hidroksid, kalcijum-oksidi i drugi pozolanski materijali su široko korišćeni i detaljno ispitivani pri S/S tretmanu zemljišta zagađenog arsenom i drugim metalima ali su literaturni podaci o tretmanu sedimenta kontaminiranog metalima relativno nepotpuni (*Mulligan et al., 2001; Chrysoskoou i Dermatas, 2005*). Takođe postoji dosta literaturnih podataka o korišćenju S/S tretmana sa pozolanskim materijalima i u tretmanu otpada galvanskog mulja koji se smatra opasnim zbog visoke koncentracije prisutnih metala (*Viguri et al., 2001; Silva et al., 2007*).

Leteći pepeo se koristi pri S/S tretmanu kao zamena cementu, radi smanjenja troškova, ali i zbog poboljšanja osobina cementa (*Spence i Shi, 2005*). Predstavlja potencijalno jeftinu tehnologiju, jer se svega 30% letećeg pepela u svetu iskorištava, međutim takođe ima vrlo malo podataka o njegovom korišćenju za tretman kontaminiranog sedimenta.

Gline se u S/S tretmanima se koriste jer su dobri adsorbenti za metalne jone u vodenim rastvorima, što duguju visokom kapacitetu katjonske izmene i velikoj specifičnoj površini, te tako imaju prednost jer ih ima u izobilju i S/S tretman sa glinama predstavlja jednu od najjeftinijih tehnologija. Literaturni podaci pokazuju široku upotrebu glina u ovim tehnologijama pri uklanjanju metala iz raznih efluenata, kao što su industrijske i procesne otpadne vode, ili pri tretmanu zemljišta kontaminiranog metalima (*Abollino et al., 2008; Dermatas et al., 2004; Alvarez-Ayuso i Garcia-Sanchez, 2003; Yavuz et al., 2003*) ali je vrlo malo podataka o upotrebi pri remedijaciji sedimenta.

Prirodni i modifikovani zeoliti su dobili poslednjih godina na popularnosti posebno zbog velike mogućnosti sorpcije metala, polutanata iz vazduha i radioaktivnih kontaminanata. Tokom devedesetih godina prošlog veka, prirodni zeolit je testiran za tretman otpadnih voda i zemljišta (*Leppert, 1990; Misaelides i Godelitsas, 1995; Shanableh i Kharabsheh, 1996; Reyes et al., 1997; Sakadevan i Bavor, 1998*). Njegov izuzetno visok kapacitet katjonske izmene prevazilazi kapacitet katjonske izmene pojedinih glina i na taj način omogućava njegovo korišćenje u efikasnom uklanjanju katjona metala. Kao i već ranije navedeno, vrlo je ograničen broj literaturnih podataka o tretmanu sedimenta zeolitima (*Prica, 2008*).

Iz svega ovoga je i proistekla ideja o tretmanu sedimenta kontaminiranog metalima sa cementom, kalcijum-oksidiom, letećim pepelom ali i sa drugim imobilizacionim agensima kao što su različite gline i zeoliti.

5.3.1. Tretman kontaminiranog sedimenta sa krečom

Izluživanje metala iz solidifikovanih/stabilizovanih smeša je izuzetno kompleksno jer mnogi faktori mogu da utiču na oslobađanje specifičnih konstituenata tokom određenog vremena (*van der Sloot et al., 1996*). Na izluživanje utiču: hemija elemenata, pH, redoks potencijal, kompleksiranje, odnos čvrsto-tečno, vreme kontakta, itd. (*van der Sloot et al., 1996*).

U radu je korišćen kalcijum-oksidi koji ima nekoliko prednosti u odnosu na kalcijum-hidroksid (*Dermatas et al., 2004*): njegova toplota hidratacije rezultuje u većoj brzini reakcije, ne postoji dovoljno podataka o S/S tretmanu na bazi kalcijum-oksida kako za zemljište tako i za sediment i ekonomska prednost u odnosu na cement i kalcijum-hidroksid.

Kumulativne izlužene frakcije metala posle S/S tretmana sa krečom prikazane su na slici 32 kao funkcija vremena izluživanja. Kumulativni procenti izluženih metala nakon 90 dana kretali su se u opsegu:

- od 0,35% do 0,54% za hrom,
- od 11,7% do 17,5% za nikal,
- od 15,8% do 34,8% za bakar,
- od 0,32% do 0,57% za cink,
- od 0,002% do 0,1% za kadmijum,
- od 2E-4% do 0,71% za olovo, i
- od 0,02% do 0,19% za arsen.

Ukoliko se kao kriterijum efikasnosti procesa posmatramo samo procenat kumulativno izluženih metala, onda je ovaj tretman vrlo efikasan za uklanjanje hroma (0,35 %), cinka (0,32 %), kadmijuma (0,002%), olova (2E-4 %) i arsena (0,02 %), a najefikasnijom se pokazala smeša sa 50% kreča.

Sa porastom udela kreča smanjivao se i procenat izluženih metala, u slučaju kadmijuma, olova, cinka, nikla, arsena i hroma, što je u skladu sa literaturnim podacima (*Jing et al., 2004; Dermatas et al., 2006; Kundu i Gupta, 2008*) koji se odnose na imobilizaciju arsena u zemljištu ali je u pitanju bio isti imobilizacioni agens korišćen i u ovom slučaju.

Prethodna ispitivanja su ukazala da je kalcijum najznačajniji u redukciji koncentracije izluženih metala otpada tretiranog cementom i pozolanskim materijalima upravo zbog nastanka CaHMO_3 (*Dutré i Vandecasteele, 1995*), odnosno u verovatnom građenju Ca-metal precipitata. Ovi pozolanski proizvodi verovatno doprinose imobilizaciji metala usled sorpcije i/ili hemijske inkluzije (*Moon i Dermatas, 2006*). Smatra se da je oslobađanje metala iz ovog matriksa pH zavisian proces koji je kontrolisan rastvorljivošću metalnih hidroksida (*Malvya i Chauhandry, 2006*).

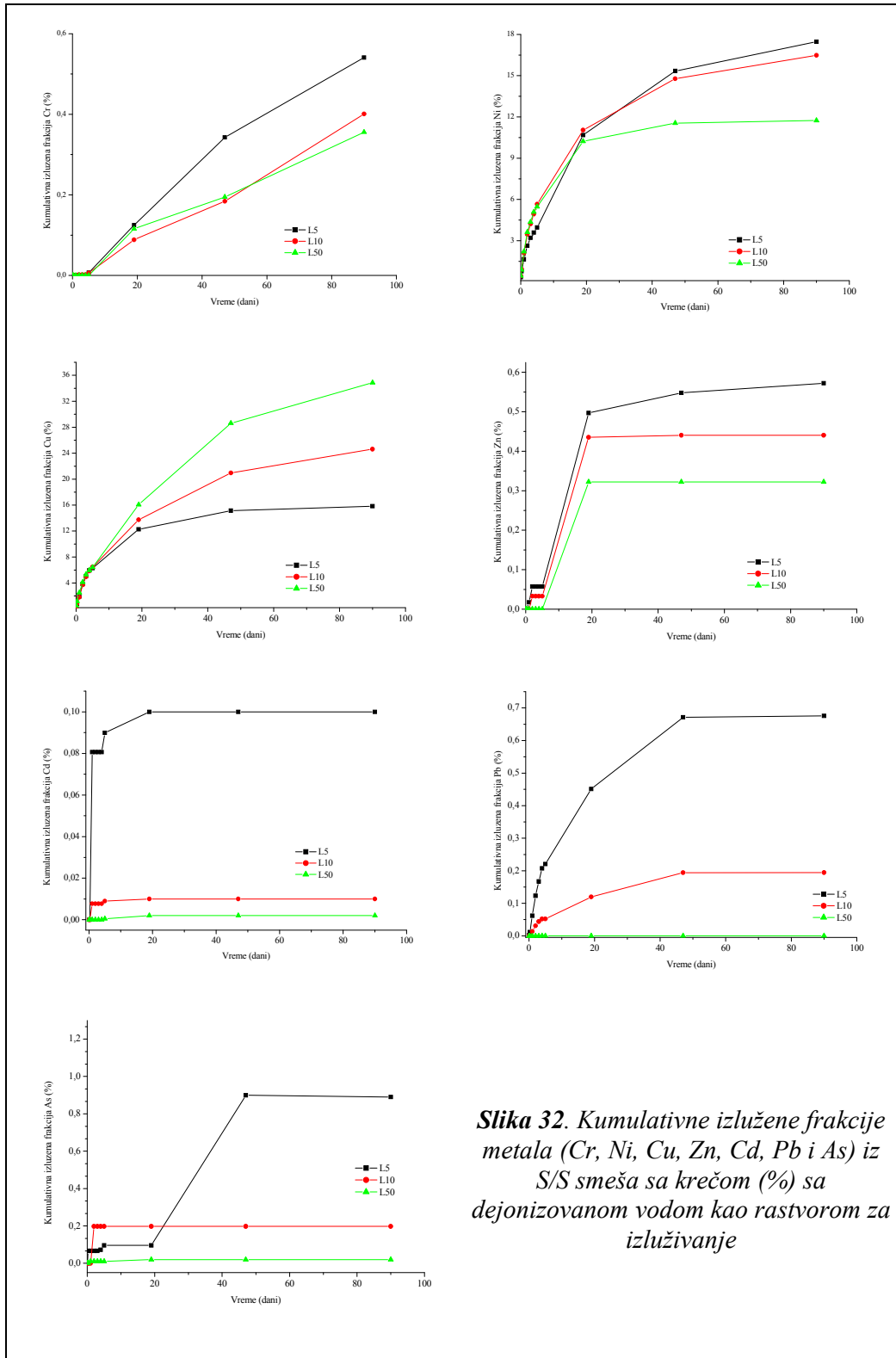
Efikasnost imobilizacije metala u smešama sedimenta i kreča može se tumačiti alkalnom prirodom S/S agensa i stvaranjem precipitata metala (*Jing et al., 2004*). S obzirom na alkalnu prirodu S/S matriksa, bakar se nalazi kao hidratizani metal, metal hidroksid i kalcijum-metal jedinjenje. $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Cu}(\text{OH})_3$ i $\text{Cu}(\text{OH})_2$, mogu reagovati sa kalcijumom pri čemu nastaju kompleksna jedinjenja u S/S matriksu.

Dermatas i Meng (2003) su pokazali dobar stepen imobilizacije olova i hroma u smeši prilikom tretmana sa kalcijum-oksikom.

Spence i Shi (2005) pokazali su da kreč stvara alkalnu sredinu u S/S tretmanu zemljišta, pa tako omogućuje nastanak precipitata. Takođe, dolazi i do fizičke adsorpcije, te se jonska izmena dešava vrlo brzo što izaziva gotovo trenutnu izmenu plastičnosti i obradivosti tako tretiranog zemljišta. *Debroy i Dara* (1994) su ispitali imobilizaciju cinka i olova u otpadnim muljevima uz pomoć kreča i fiksacija sa natrijum silikatom je pokazala dobre rezultate u imobilizaciji jona ovih metala.

Kumulativne izlužene koncentracije metala iz S/S smeše sa 50% kreča, spadaju u I/II klasu prema aktuelnom nacionalnom Pravilniku o opasnim materijama u vodama (*Sl. glasnik SRS 31/82*). Izlužene koncentracije metala iz smeše sa 10% kreča se mogu smatrati I/II klasom u pogledu arsena i kadmijuma, a u pogledu hroma i cinka spadaju u III/IV klasu. Izlužene koncentracije metala iz smeše sa 5% kreča spadaju u I/II klasu u pogledu cinka, kadmijuma i olova, a u III/IV u pogledu hroma.

U poređenju sa ICPDR direktivom (2002), kojom se po kvalitetu, površinske vode klasifikuju u pet kategorija, koncentracije Ni i Cu prelaze granične vrednosti za V klasu u svim smešama, a za smešu sa 5% kreča i u pogledu koncentracija Cr, As i Pb. Koncentracije Zn sve smeše svratsavaju u IV kategoriju, a koncentracije Cd u II. Opet, najefikasnija je bila smeša sa 50% kreča koja spada u II kategoriju i sa aspekta koncentracija As, Cr i Pb.



Slika 32. Kumulativne izlužene frakcije metala (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb i As) iz S/S smeša sa krečom (%) sa dejonizovanom vodom kao rastvorom za izluživanje

Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala poredimo sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (2003/33/EC), dolazimo do zaključka da se inertnim otpadom može smatrati smeša sa 50% kreča sa aspekta svih metala osim bakra i nikla. U slučaju ova dva metala ova smeša se može smatrati neopasnim otpadom. Smeša sa 10% kreča se može smatrati inertnim otpadom u pogledu izluženih koncentracija Zn, As i Cd i Pb, a smeša sa 5% kreča sa aspekta Zn i Cd.

Smeša sa 10% kreča sa aspekta izlužene koncentracije ostalih metala se može smatrati neopasnim otpadom prema pravilniku EU, dok smeša sa 5% kreča spada u neopasan otpad u pogledu koncentracija As i Pb. Koncentracije Ni, Cr i Cu u ovoj smeši nezadovoljavaju kriterijume ovog pravilnika i smatraju se opasnim otpadom.

Na osnovu poređenja ovih koncentracija sa maksimalno dozvoljenim koncentracijama metala pravilnika najefikasnija smeša je smeša sedimenta i 50 % kreča, jer osim što je u najmanjem procentu izluženo metala i u najvećem broju su koncentracije metala ispod maksimalno dozvoljenih koncentracija za otpad (2003/33/EC) i spadaju u grupu inertnog otpada.

ANS 16.1 model izluživanja koristi Fikovu difuzionu teoriju i obezbeđuje brzinu difuzije koja može da omogući procenu efikasnosti S/S tretmana (ANS, 1986; Dermatas i Meng, 2003; Dermatas et al., 2004; Moon et al., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008) na osnovu određivanja koeficijenata difuzije (De) i indeksa izluživanja (LX) prema jednačinama (1) i (2).

Srednje vrednosti koeficijenata difuzije (\overline{De}) i \overline{LX} vrednosti (definisane jednačinama 1 i 2) izračunate su i prikazane u tabeli 18 i na slici 33. Srednje vrednosti koeficijenata difuzije (\overline{De}) su se kretale od $1,5E-15$ do $2,1E-08$ $cm^2 s^{-1}$.

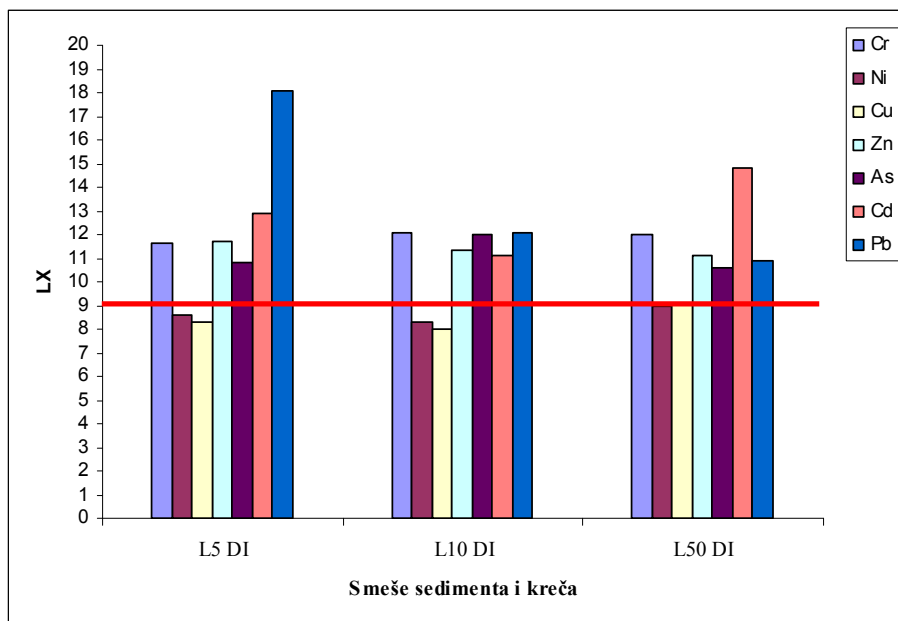
Tabela 18. Srednji difuzioni koeficijenti \overline{De} ($cm^2 s^{-1}$) metala iz S/S smeša sa krečom

		\overline{De} $cm^2 s^{-1}$		
		L5	L10	L50
D	Cr	2,3E-10	7,8E-10	1,0E-12
	Ni	2,6E-09	5,0E-09	6,2E-11
	Cu	2,1E-08	3,0E-08	8,8E-12
	Zn	2,0E-10	4,5E-12	7,9E-12
	As	1,5E-11	9,0E-11	9,5E-11
	Cd	1,2E-10	8,2E-12	1,5E-15
	Pb	8,5E-10	8,1E-10	9,0E-13

Prema Nathwaniju i Phillipsu (1980), koeficijenti difuzije metala iz S/S smeša se generalno kreću od vrednosti za veoma mobilne metale, (oko $1E-05$ $cm^2 s^{-1}$) do $1E-15$ $cm^2 s^{-1}$ (praktično imobilisani metali u S/S smešama).

Na osnovu toga se može zaključiti da su metali u smešama sa malim udelom kreča umereno mobilni (koeficijenti difuzije od $E-08$ do $E-11$ $cm^2 s^{-1}$). Sa porastom udela kreča u smeši njihova mobilnost opada i oni su praktično imobilisani u smeši sa 50% kreča (koeficijenti difuzije od $E-11$ do $E-15$ $cm^2 s^{-1}$).

Može se zaključiti da dolazi do značajnog smanjenja mobilnosti pri dodatku 50% kreča u odnosu na 5 i 10%.



Slika 33. Srednji indeksi izluživanja (\bar{LX}) u smešama sedimenta i kreča; (→) LX kriterijum za efikasnost tretmana

Prema Kanadskoj agenciji za zaštitu životne sredine (*Environment Canada, 1991*) LX vrednosti se mogu uzeti kao kriterijum za korišćenje i odlaganje S/S tretiranog otpada. Za LX vrednosti iznad 9, tretman se smatra efikasnim i S/S tretiran otpad adekvatan za "kontrolisanu upotrebu", na primer rehabilitaciju kamenoloma, zatvaranje laguna, kao osnova za puteve. Za LX vrednosti između 8 i 9, S/S tretiran otpad može se odlagati u sanitarne deponije. S/S otpad sa vrednostima manjim od 8 smatra se neadekvatnim za odlaganje (*Environment Canada, 1991; Dermatas i Meng, 2003; Dermatas et al., 2004; Moon et al., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008*).

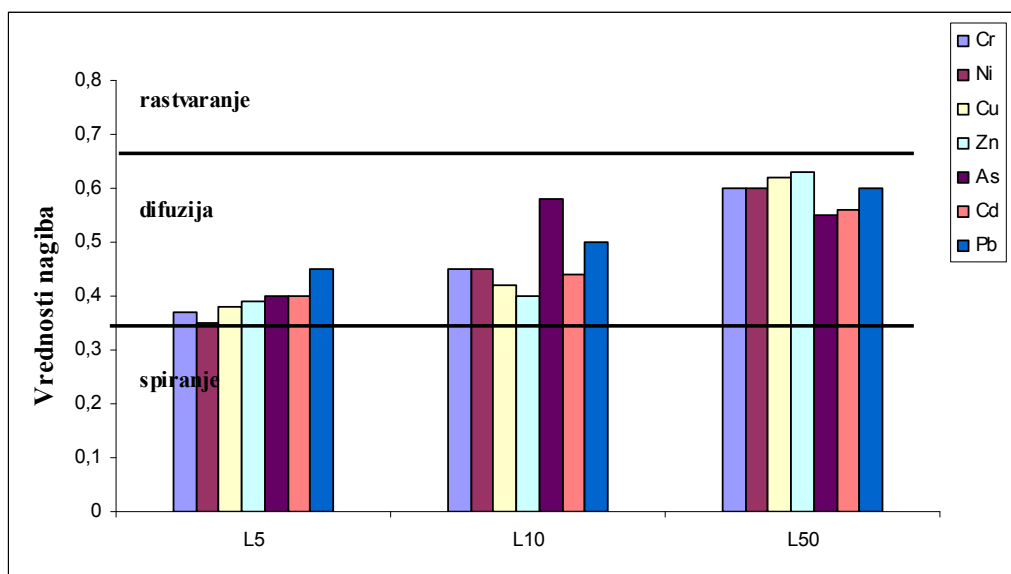
Srednje LX vrednosti su veće od 9 u svim smešama sa aspekta hroma, cinka, olova, kadmijuma i arsena. U smeši sa 5% i 10% kreča vrednosti LX za bakar i nikal su 8,1 i 8,2 za Cu, odnosno 8 i 8,3 za Ni tako da se u pogledu ova dva metala ove smeše mogu odlagati na deponije. U smeši sa 50% kreča LX vrednosti su za sve metale iznad 9, tako da ova smeša u potpunosti zadovoljava ovaj kriterijum i može se kontrolisano upotrebljavati.

Mehanizam koji kontroliše izluživanje metala iz S/S smeša određuje se modelom difuzione teorije koji su razvili *Groot i van der Slood (1992)*. Tri mehanizma (*de Groot i van der Slood, 1992; NEN 7341, 1992; NEN 7345, 1994*) koji potencijalno kontrolišu izluživanje metala (spiranje, difuzija, i rastvaranje) se mogu odrediti na osnovu procene nagiba krive zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena u jednačini (3).

Prema vrednosti nagiba iz zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala B_t (mg m^{-2}) i vremena može se odrediti mehanizam izluživanja (*ANS, 1986; NEN 7341, 1992; NEN 7345, 1994*):

- manje od 0,35 površinsko spiranje
- 0,35-0,65 difuzija
- veće od 0,65 rastvaranje

Ukoliko poredimo vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala (mg m^{-2}) i vremena (slika 34) vidimo da je u svim slučajevima dominantan mehanizam difuzije, što je u skladu i sa literaturnim podacima kada je primenjen S/S tretman sa krečom (Côté et al., 1987; Andrés et al., 1995, Dermatas i Meng, 2003; Dermatas et al., 2004; Moon et al., 2004; Malviya i Chaudhary, 2006; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008) jer su se vrednosti nagiba za tretirane uzorke kretale u opsegu od 0,36 do 0,63.



Slika 34. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše sedimenta i kreča

Trenutno, TCLP test (SW-846, 1984; USEPA, 1996) se koristi za procenu da li je solidifikacioni/stabilizacioni proces efikasan za tretiranje otpada u smislu smanjenja mobilnosti i toksičnosti kontaminanata. Za sve smeše sedimenta i kreča koncentracija metala je ispod graničnih vrednosti.

Standardni nemački test izluživanja DIN 38414-4 takođe je izveden na ovim smešama, a rezultati su prikazani u tabeli 19. Materijali u kojima su koncentracije metala iznad LAGA Z2-vrednosti, koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (LAGA, 1986), ne mogu se koristiti već moraju biti na odgovarajući način deponovani ili podvrgnuti dodatnom tretmanu kako bi se smanjilo oslobađanje polutanata. Iz tabele se može zaključiti da sve smeše zadovoljavaju LAGA Z2 kriterijume za korišćenje.

Ako dobijene vrednosti poredimo sa vrednostima koje za otpad propisuje Evropska Unija (2003/33/EC), sa aspekta svih metala osim hroma, sve smeše spadaju u inertan otpad, a u slučaju hroma u ne hazardan otpad.

Imajući u vidu sve iznete rezultate, smeša sa 50% kreča se može smatrati najefikasnijom, i sa aspekta količine izluženih metala i sa aspekta zadovoljenja gore pomenutih kriterijuma za bezbedno odlaganje otpada.

Tabela 19. Izluživanje metala u DIN 3841-4 testu

Parametar	pH	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
L5	8,9	0,02	0,95	0,29	0,001	0,007	0,001
L10	9,0	0,004	0,63	0,67	0,002	0,001	0,02
L50	9,1	0,002	0,12	0,20	0,001	0,001	0,007
Vrednosti LAGA Z2*	7,0-12,5	1	1	2	4	0,05	1
A*		0,5	0,4	2	4	0,04	0,5
B*	≥6	10-70	10-40	50-100	50-200	1-5	10-50

*Z2 gornja preporučljiva vrednost korišćenja; A maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao inertnog L/S=10 (L/kg); B maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao neopasnog L/S=10(L/kg) (LAGA, 1996; 2003/33/EC)

5.3.2. Tretman kontaminiranog sedimenta sa cementom

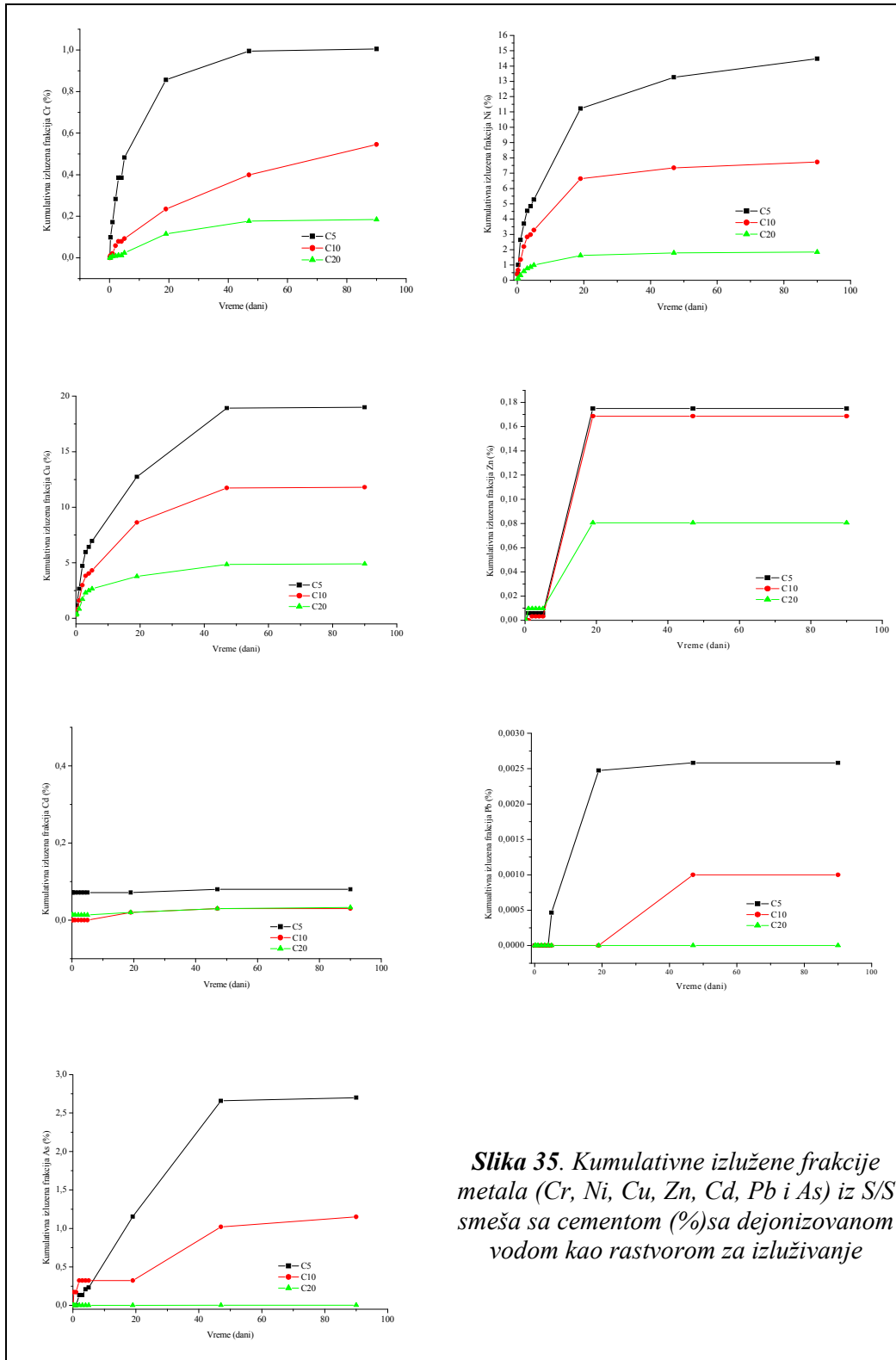
Kumulativne izlužene frakcije metala posle S/S tretmana sa cementom prikazane su na slici 35 kao funkcija vremena izluživanja. Kumulativni procenti izluženih metala kretali su se u opsegu:

- od 0,18% do 1% za hrom,
- od 1,8% do 14,4% za nikal,
- od 4,9% do 19% za bakar,
- od 0,08% do 0,18% za cink,
- od 0,03% do 0,08% za kadmijum,
- od 0,00001% do 0,002% za olovo, i
- od 0,002% do 2,7% za arsen.

Prilikom S/S tretmana sa cementom sa porastom udela cementa smanjivao se procenat metala izluženih iz S/S smeša, odnosno u smeši sa 20% cementa postignuti su najbolji rezultati, što je u skladu sa literaturnim podacima (*Viguri et al., 2001; Jing et al., 2004; 2006; Malliou et al., 2007; Prica, 2008*).

Pokazalo se vrlo dobro fiksiranje cinka (0,08%), kadmijuma (0,03%), olova (0,00001%) i arsena (0,002%) u smeši sa 20 % cementa, što su takođe dokazali i drugi autori.

Cink gradi hidrokside u alkalnim uslovima ($\text{pH} > 8$). Cink-hidroksid tipično amfoterno jedinjenje reaguje i kao kiselina i kao baza. Takođe u alkalnim uslovima mogu biti prisutni $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ i $\text{Zn}(\text{OH})_5^{3-}$. Njihova anjonska priroda onemogućava adsorpciju na negativnu površinu C-S-H, ali mogu graditi cink kompleksna hidratizana jedinjenja (*Ecke et al., 2002; Todorovic et al., 2003*). I pored toga što je na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure primećeno da se cink nalazi u izmenljivoj, karbonatnoj frakciji (46%) imobilizacija tretmanom sa cementom je značajna pri većem udelu cementa.



Slika 35. Kumulativne izlužene frakcije metala (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb i As) iz S/S smeša sa cementom (%) sa dejonizovanom vodom kao rastvorom za izluživanje

Pri niskim pH vrednostima $PbOH^+$ je dominantan oblik Pb (II) vrsta, ali sa povećanjem pH vrednosti, Pb gradi nerastvorne hidroksidne precipitate. S obzirom na alkalnu prirodu matriksa cementa olakšana je njegova imobilizacija u vidu ovih precipitata. *Gougar et al.* (1996) su ukazali da Pb^{2+} zamenjuje kalcijum u etringitu, ali ne u C-S-H strukturi gde se olovo imobilizuje precipitacijom kao hidroksid ili karbonat. Imobilizacija olova je usled brze precipitacije jedinjenja olova na površini koloidnih materijala tokom hidratacije cementa (*Cocke, 1990; Jing et al., 2004*). Ovo direktno može objasniti visoku efikasnost S/S smeša sa cementom u imobilizaciji olova (0,002% za najmanje efikasnu smešu). Ovaj omotač precipitiranog olova se ponaša kao barijera prodoru vodi (*Cartledge et al., 1990*). Kada je koncentracija manja od rastvorljivosti oksida olova, olovo je direktno povezano sa C-S-H (*Rose et al., 2000*). U prisustvu vode, C_3S i C_2S u hidratima cementa formiraju kalcijum – silikat – hidratizane gelove (C-S-H gelove). Ovaj gel je glavna vezivna komponenta cementa i odgovorna je za njegovu mehaničku snagu, a takođe igra i veliku ulogu u S/S tretmanima (*Spence i Shi, 2005*).

Dutré et al. (1998) pokazali su da arsen sa kalcijumom gradi teško rastvorne komponente, i u zavisnosti od oksidacionog stanja arsena i pH vrednosti ($pH > 10$) može doći do precipitiranja $CaHAsO_3$ ili $Ca_3(AsO_4)_2$, te da se ravnoteža lakse uspostavlja u slučaju $Ca_3(AsO_4)_2$. Kako se arsen u zemljištu uglavnom nalazi u obliku As(V), pokazano je da tretman zemljišta sa cementom daje više nego dobre rezultate. Još jedan razlog dobre imobilizacije arsena sa cementom jeste bazne prirode i puferskog kapaciteta koji obezbeđuje kalcijum hidroksid iz C-S-H gela (*Li et al., 2001*). Ovi literaturni podaci su u slaganju sa dobijenim rezultatima, jer procenat izluživanja za As u najmanje efikasnoj smeši, odnosno smeši sa 5 % cementa ne prelazi 3%.

U smeši sa 20% cementa kumulativne koncentracije izluženih metala (Cr, Zn, As, Cd i Pb) se mogu svrstati u I/II klasu prema aktuelnom nacionalnom Pravilniku (*Sl. glasnik SRS 31/82*). Koncentracije nikla i bakra ne zadovoljavaju ove kriterijume.

Na osnovu ICPDR (2002) direktive, koncentracije Ni i Cu za sve smeše se mogu svrstati u V klasu, a koncentracije Cd, Zn i Pb sve smeše svrstavaju ispod graničnih vrednosti za II klasu. Ovo se takođe može tvrditi i za Cr i As kada je u pitanju smeša sa 20% cementa, koja se i u ovom slučaju pokazala najefikasnijom u imobilizaciji metala.

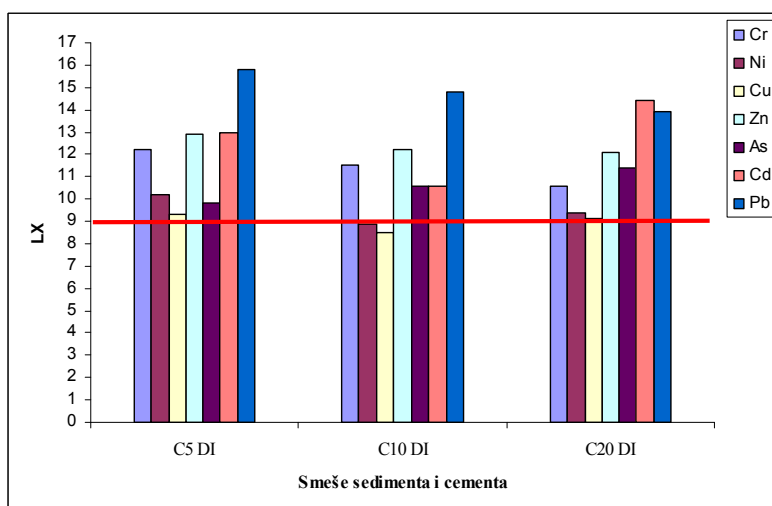
Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala poredimo sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (2003/33/EC), dolazimo do sledećeg zaključka: smeša sedimenta i 20% cementa sa aspekta koncentracije olova, cinka, arsena i kadmijuma se može smatrati inertnim otpadom, a u pogledu koncentracije ostalih metala (Cu, Cr i Ni) ova smeša se može smatrati neopasnim otpadom. Smeše sa 5 i 10% cementa se takođe mogu smatrati inertnim u pogledu koncentracija Zn, Cd i Pb, a neopasnim u pogledu koncentracija Cu, Cr i As, dok se obe smeše u pogledu koncentracija nikla smatraju opasnim otpadom.

Na osnovu poređenja ovih koncentracija sa maksimalno dozvoljenim koncentracijama metala pravilnika najefikasnija smeša je smeša sedimenta i 20% cementa, jer osim što je u najmanjem procentu izluženo metala i u najvećem broju su koncentracije metala ispod maksimalno dozvoljenih koncentracija (2003/33/EC).

Srednje vrednosti difuzionih koeficijenata i indeksa izluživanja (LX) su prikazani u tabeli 20 i na slici 36.

Tabela 20. Srednji difuzioni koeficijenti \overline{De} (cm^2s^{-1}) metala iz S/S smeša sa cementom

		\overline{De} cm^2s^{-1}		
		C5	C10	C20
DI	Cr	6,7E-10	2,5E-12	3,3E-12
	Ni	6,9E-11	7,1E-11	4,1E-12
	Cu	5,1E-10	6,0E-10	8,4E-13
	Zn	1,4E-10	6,2E-13	7,2E-13
	As	1,5E-10	2,2E-11	3,8E-12
	Cd	1,1E-10	2,7E-11	4,5E-15
	Pb	1,4E-10	1,3E-14	1,6E-15



Slika 36. Srednji indeksi izluživanja (\overline{LX}) u smešama sedimenta i cementa; (—) LX kriterijum za efikasnost tretmana

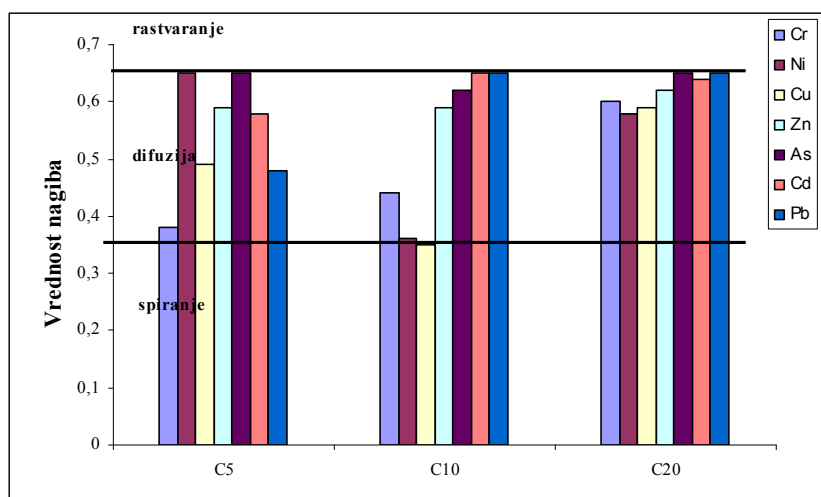
Kao i u prethodnom slučaju, smeša sa 20% cementa se pokazala najefikasnijom po ovom kriterijumu, sa vrednostima koeficijenta difuzije od $3,3\text{E}-12$ do $1,6\text{E}-15$ cm^2s^{-1} . Prema kriterijumima koje su postavili *Nathwani i Philips* (1980), metali se u sve tri ispitivane smeše mogu smatrati praktično imobilisanim.

Ukoliko koristimo LX (*Environment Canada, 1991*) kao kriterijum za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada, tretman kontaminiranog sedimenta sa cementom smatra se efikasnim u slučaju svih smeša, osim smeše sa 10% cementa, jer sa aspekta Ni (8,4) se može smatrati pogodnom za odlaganje na deponije. Vrednosti LX mogu ukazati i na tip fiksacije, na primer ukoliko su vrednosti $11.0 < LX < 12.5$ metali su stabilizovani fizičkom interakcijom sa hidracionim proizvodima cementa (*Malviya i Chaudhary, 2006*). Ovo je slučaj uglavnom u smešama sa većim udelom cementa pri fiksaciji hroma, cinka, kadmijuma i olova.

Vrednosti nagiba iz zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena su prikazani na slici 37. Generalno se može zaključiti da je glavni mehanizam izluživanja u ovim smešama difuzija, jer se vrednosti nagiba kreću od 0,35 do 0,65 za sve metale. Ovaj mehanizam u smešama sa cementom je literaturno pokazan za sve ispitivane metale (*Dermatas i Meng, 2003; Moon i Dermatas, 2006; Malviya i Chaundary, 2006; Prica, 2008*).

Za sve smeše sedimenta i cementa koncentracija metala je bila ispod graničnih vrednosti regulisanih TCLP testom (*SW-846, 1984; USEPA, 1996*).

Standardni nemački test izluživanja DIN 38414-4 takođe je izveden na ovim smešama, a rezultati su prikazani u tabeli 21. Na osnovu LAGA kriterijuma koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (*LAGA, 1986*), može se zaključiti da sve smeše sa cementom zadovoljavaju propisane vrednosti. Što se tiče kriterijuma za deponovanje koje propisuje Evropska unija (2003/33/EC), vrednosti koncentracija za sve metale za smeše sa 5, 10 i 20% cementa svrstavaju ove smeše u inertan otpad.



Slika 37. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše sedimenta i cementa

Tabela 21. Izluživanje metala u DIN 3841-4 testu

Parametar	pH	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
C5	9,4	0,007	0,12	0,30	<0,001	<0,001	<0,001
C10	9,8	0,01	0,23	0,35	<0,001	<0,001	<0,001
C20	11,2	0,01	0,16	0,28	<0,001	<0,001	<0,001
Vrednosti LAGA Z2*	7,0-12,5	1	1	2	4	0,05	1
A*		0,5	0,4	2	4	0,04	0,5
B*	≥6	10-70	10-40	50-100	50-200	1-5	10-50

*Z2 gornja preporučljiva vrednost korišćenja; A maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao inertnog L/S=10 (L/kg); B maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao neopasnog L/S=10(L/kg) (LAGA, 1996; 2003/33/EC)

Ipak, može se zaključiti, a uzimajući u obzir i ostale prethodno pomenute rezultate, da je smeša sa 20% cementa najefikasnija u imobilizaciji metala iz sedimenta.

5.3.3. Tretman kontaminiranog sedimenta sa letećim pepelom

Na slici 38 su prikazani kumulativni izluženi procenti metala (Cr, Ni, Cu, Cd, Zn, Pb i As) iz S/S smeša sa letećim pepelom. Za razliku od prethodna dva slučaja, smeša sa krečom i cementom, pored dejonizovane vode kao rastvora za izluživanje, korišćeni su i rastvor sirćetne kiseline pH 3,25 (AA) i rastvor huminske kiseline 20 mg TOC l⁻¹ (HA). Ovo je urađeno sa ciljem simulacije realnih uslova, u slučaju sirćetne kiseline oponašanje kiselih kiša, a u slučaju huminskih kiselina radi simulacije velikog organskog opterećenja do kojeg bi moglo doći usled akcidentnih situacija (na primer poplava) i generalno uslova koji se stvaraju u prirodi pri raspadanju organskog materijala (lišće, trava, i sl.)

Kumulativni izluženi procenti metala nakon 90 dana u slučaju dejonizovane vode kao rastvora za izluživanje (DI) kretali su se u opsegu:

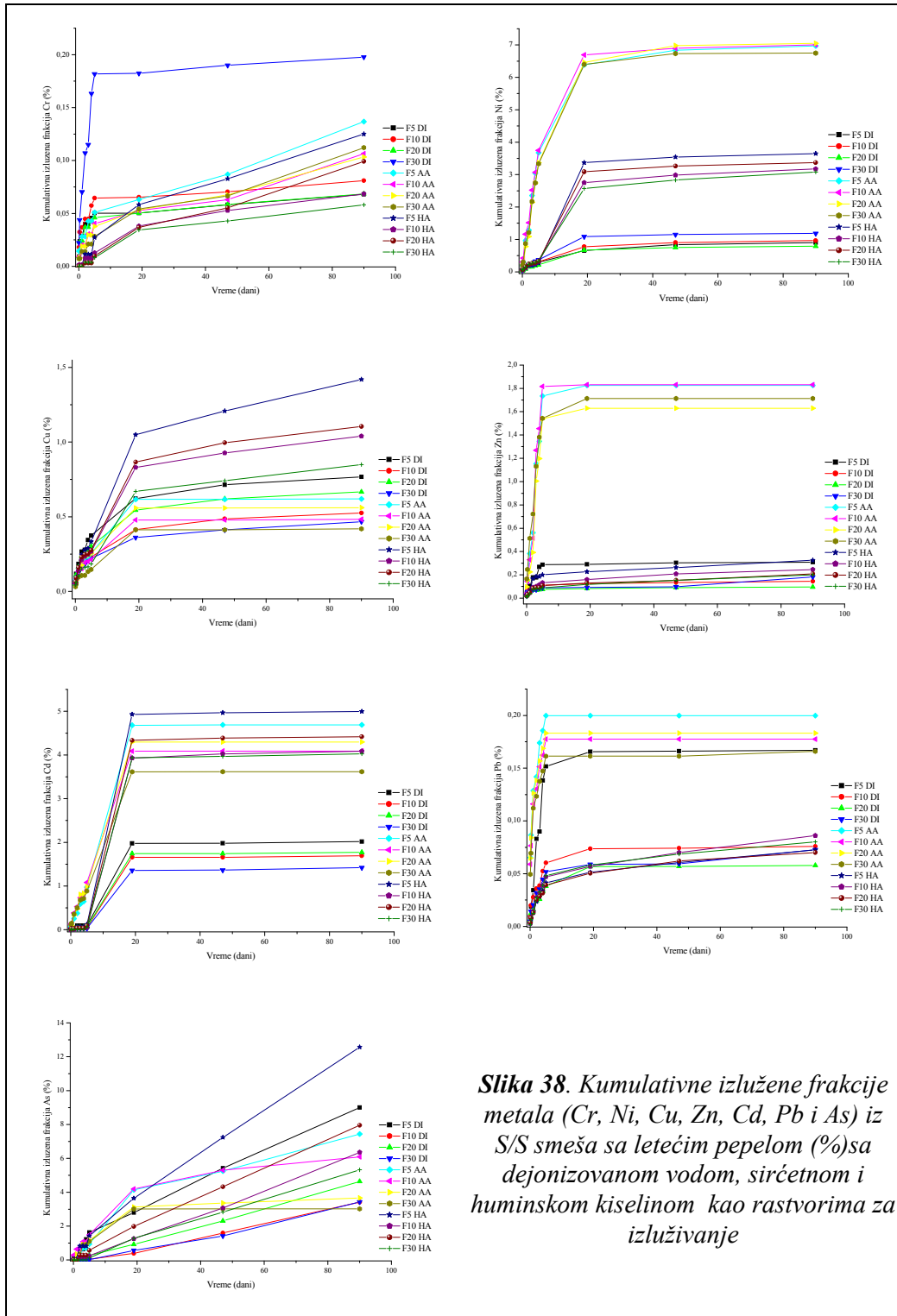
- od 0,06 % do 0,19 % za hrom,
- od 0,79 % do 1,2 % za nikal,
- od 0,49 % do 0,76 % za bakar,
- od 0,09 % do 0,30 % za cink,
- od 1,4 % do 2,2 % za kadmijum,
- od 0,05 % do 0,17 % za olovo, i
- od 3,4 % do 9,0 % za arsen.

Kumulativni izluženi procenti metala nakon 90 dana u slučaju sirćetne kiseline kao rastvora za izluživanje (AA) kretali su se u opsegu:

- od 0,10 % do 0,14 % za hrom,
- od 6,7 % do 7,0 % za nikal,
- od 0,42 % do 0,62 % za bakar,
- od 1,6 % do 1,8 % za cink,
- od 3,6 % do 4,7 % za kadmijum,
- od 0,16 % do 0,20 % za olovo, i
- od 3,0 % do 7,4 % za arsen.

Kumulativni izluženi procenti metala nakon 90 dana u slučaju huminske kiseline kao rastvora za izluživanje (HA) kretali su se u opsegu:

- od 0,07 % do 0,12 % za hrom,
- od 3,1 % do 3,6 % za nikal,
- od 0,85 % do 1,4 % za bakar,
- od 0,19 % do 0,32 % za cink,
- od 4,0 % do 4,9 % za kadmijum,
- od 0,07 % do 0,08 % za olovo, i
- od 5,3 % do 12 % za arsen.



Slika 38. Kumulativne izlužene frakcije metala (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb i As) iz S/S smeša sa letećim pepelom (%) sa dejonizovanom vodom, sirćetnom i huminskom kiselinom kao rastvorima za izluživanje

Sa porastom udela letećeg pepela u smeši, smanjuje se i procenat izluženih metala, bez obzira koji je rastvor za izluživanje u pitanju. Ipak, u slučaju Cr, Ni, Zn, Cd i Pb najmanji procenat izluženih metala bio je u slučaju dejonizovane vode kao rastvora za izluživanje. Najefikasnijom se može smatrati smeša sa 30% letećeg pepela sa najmanjim procentom izluženih metala.

Ako uporedimo izlužene frakcije metala u dejonizovanoj vodi i sirćetnoj kiselini, ne postoji značajna razlika u izluživanju, osim u slučaju nikla (0,79 % u DI, 6,7% u AA), što može značiti samo da su smeše stabilizovane i otporne na rastvaranje u kiselim uslovima. Slična situacija se javlja i kada je u pitanju rastvor huminskih kiselina, gde nijedan metal nije pokazao znatno veće izluživanje nego u dejonizovanoj vodi. Ipak, pažnju bi trebalo obratiti na arsen, jer kao što se vidi sa slike, nakon 90 dana izluživanja, As i dalje pokazuje eksponencijalni rast na krivoj u rastvoru huminskih kiselina, što za značenje može imati samo da se izluživanje iz S/S smeša može nastaviti.

Ako kumulativne izlužene koncentracije metala iz smeša poredimo sa aktuelnim nacionalnim Pravilnikom (*Sl. glasnik SRS 31/82*), sa aspekta Cr i Zn koncentracije spadaju u I/II klasu, a sa aspekta Cd, As i Pb u III/IV klasu. Koncentracije Ni i Cu ne zadovoljavaju ove kriterijume ni za jednu smešu.

Ako ove koncentracije poredimo sa ICPDR direktivom (2002), koncentracije Ni, Cu, As, Cd i Pb spadaju u V klasu za sve smeše, a koncentracije Zn i Cr spadaju u III klasu, osim smeše sa 30% letećeg pepela iz koje se izlužuju koncentracije Cr i Zn koje se mogu svrstati u II klasu po ovoj direktivi.

Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala iz dejonizovane vode poredimo sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (2003/33/EC), u pogledu Cu i Zn sve smeše se mogu smatrati inertnim otpadom, a sa aspekta ostalih metala neopasnim otpadom, osim u slučaju smeše sa 5 % letećeg pepela koja se može svrstati u opasan otpad sa aspekta koncentracije arsena.

Ukoliko ovo poređenje izvršimo i u rastvorima sirćetne i huminske kiseline, situacija je nešto drugačija. U rastvoru sirćetne kiseline, samo smeša sa 30 % letećeg pepela se smatra inertnim otpadom u pogledu koncentracija Cu, dok u pogledu koncentracija ostalih metala spada u neopasan otpad. Ostale smeše se takođe svrstavaju u neopasan otpad, osim u slučaju Ni čije koncentracije prelaze granične vrednosti.

U rastvoru huminske kiseline, smeša sa 30% letećeg pepela se smatra inertnim otpadom u slučaju Cu, Zn i As, a neopasnim u slučaju ostalih metala. Ovo se verovatno dešava zbog stvaranja koordinacionih jedinjenja ovih metala u prisustvu huminskih kiselina. Ostale smeše su neopasan otpad, sem kao i u prethodnom slučaju, u pogledu koncentracija nikla, pa takođe spadaju u opasan otpad.

Ipak, ukoliko posmatramo razliku u izluživanju metala prilikom promene udela letećeg pepela u smeši, nećemo primetiti značajnu razliku u smanjenju procenta izluživanja (npr. 0,46% za smešu sa 30% letećeg pepela i 0,79% za smešu sa 5% letećeg pepela u slučaju Pb) sem u slučaju arsena kada su ove razlike značajnije. Ovo ukazuje smao na to da je proces imobilizacije kontrolisan rastvorljivošću metalnih hidroksida pre nego površinskom adsorpcijom (*Dermatas i Meng, 2003*).

Huminska kiselina može i poboljšati i pogoršati adsorpciju metalnih jona, u zavisnosti od stabilnosti kompleksa metalnog jona i humina kao funkcije pH vrednosti. Huminske kiseline formiraju negativno naelektrisane komplekse sa jonima teških metala kao rezultat fenolnih i karboksilatnih liganada (*Hizal i Apak, 2006*). U teoriji Cu^{2+} i Pb^{2+} joni reaguju sa huminskom kiselinom preko O i N atoma donora i formiraju stabilne komplekse, a poznato je da svi teški metali reaguju slično sa

huminskom kiselinom, odnosno da se vezuju za ista mesta u molekulu huminske kiseline, kao što su fenolne i karboksilatne grupe ((Hizal i Apak, 2006).

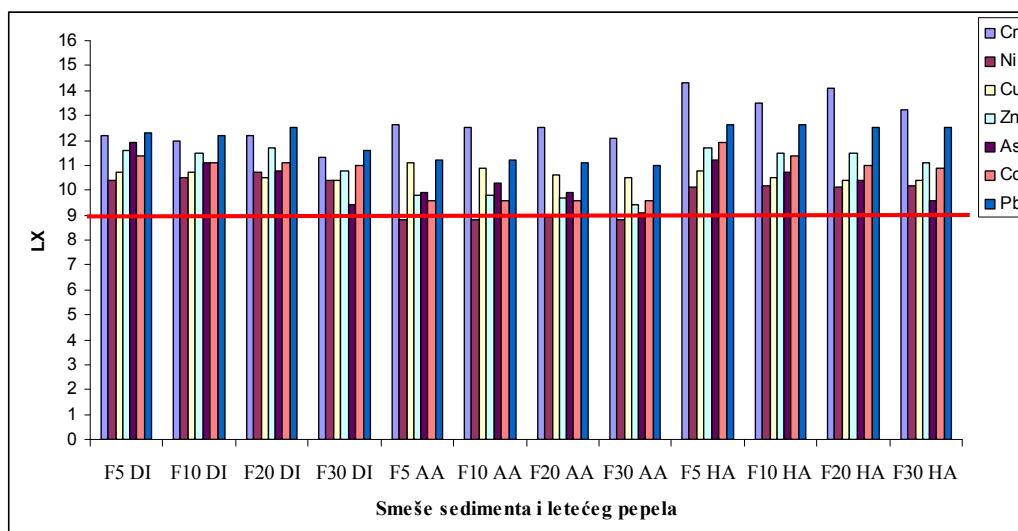
Leteći pepeo se proučava kao potencijalni materijal za adsorpciju metala iz raznih vrsta otpadnih materijala, bilo putem S/S tertmana ili nekih drugih procesa (Jha et al., 2002; Vandecasteele et al, 2002; Dermatas i Meng, 2003; Yu et al, 2005; Singh i Pant, 2006; Moon i Dermatas, 2007; Suzuki i Ono, 2007).

Utvrđeno je da na se na površini letećeg pepela nalaze funkcionalne grupe SiO_2 i Al_2O_3 . Površina SiO_2 ima jak afinitet vezivanja metalnih jona, centralni jon silikata Si^{4+} ima veliki afinitet prema elektronima, pa su zbog toga joni kiseonika slabo vezani u ovom jedinjenju, što čini silicijum pogonim za vezivanje jona metala (Mohan i Gandhimathi, 2009). Ipak, pokazano je da u baznoj sredini silicijum i aluminijum iz letećeg pepela imaju negativno naelektrisanje iznad pH 6,9. Ovo negativno naelektrisanje je aktivno na površini letećeg pepela i dozvoljava metalima (M^{2+}) i metalnim hidroksidima ($\text{M}(\text{OH})_2$) da se kompleksiraju (Mohan i Gandhimathi, 2009).

Yu et al. (2005) su ispitivali efekte izluživanje teških metala iz solidifikovanih smeša letećeg pepela i cementa, i pokazali da je način izluživanja teških metala iz letećeg pepela komplikovana stvar jer zavisi od mnogo drugih faktora, kao što su izvor uglja, uslovi njegovog sagorevanja i metod zahvatanja letećeg pepela. Sagorevanje uglja proizvodi leteći pepeo bogat kalcijumom što čini leteći pepeo još pogodnijim za adsorpciju metala jer kao takav ima cementne karakteristike (Dermatas i Meng, 2003). Dermatas i Meng (2003) su takođe pokazali da je leteći pepeo superiorni imobilizacioni agens za hrom (u poređenju sa krečom, cementom i kaolinom), i takođe, da se dodatkom letećeg pepela povećava pH opseg imobilizacije hroma i olova.

Srednje vrednosti difuzionih koeficijenata i indeksa izluživanja (LX) su prikazani u tabeli 22 i na slici 39. Srednje vrednosti koeficijenata difuzije za tretirani sediment su se kretale u opsegu:

- od $1,6\text{E}-11\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ do $1,3\text{E}-14\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru dejonizovane vode,
- od $4,0\text{E}-09\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ do $6,4\text{E}-13\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru sirćetne kiseline, i
- od $1,0\text{E}-10\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ do $1,0\text{E}-14\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru huminske kiseline.



Slika 39. Srednji indeksi izluživanja (\overline{LX}) u smešama sedimenta i letećeg pepela; (→) LX kriterijum za efikasnost tretman

Tabela 22. Srednji difuzioni koeficijenti \overline{De} (cm^2s^{-1}) u S/S smešama sa letećim pepelom

		\overline{De} cm^2s^{-1}			
		F5	F10	F20	F30
DI	Cr	1,4E-12	1,9E-12	2,1E-12	1,3E-14
	Ni	5,0E-11	5,5E-11	6,3E-11	6,3E-12
	Cu	2,3E-11	2,6E-11	4,5E-11	6,6E-13
	Zn	5,1E-12	6,1E-12	6,5E-12	7,4E-12
	As	2,8E-11	2,8E-11	6,7E-11	7,0E-11
	Cd	1,6E-11	2,1E-11	2,4E-11	3,3E-11
	Pb	1,1E-12	1,4E-12	6,1E-13	8,6E-13
AA pH 3,25	Cr	3,6E-13	5,9E-13	6,3E-13	6,4E-13
	Ni	4,0E-09	4,5E-09	4,9E-09	4,8E-10
	Cu	1,2E-11	2,2E-11	3,4E-11	4,3E-11
	Zn	1,0E-09	7,5E-10	8,4E-10	9,1E-10
	As	5,0E-10	5,7E-10	5,9E-10	1,1E-12
	Cd	3,9E-10	4,5E-10	5,4E-10	6,1E-10
	Pb	1,4E-11	1,5E-11	2,0E-11	2,6E-11
HA 20 mg TOC l ⁻¹	Cr	3,1E-14	7,3E-14	5,4E-14	5,8E-14
	Ni	1,0E-10	1,1E-10	1,3E-10	1,4E-10
	Cu	2,3E-11	4,3E-11	5,0E-11	5,9E-11
	Zn	3,8E-12	7,8E-12	5,8E-12	5,9E-11
	As	7,7E-10	7,2E-10	7,7E-10	1,0E-14
	Cd	1,9E-10	2,2E-10	2,5E-10	2,8E-10
	Pb	6,6E-13	7,0E-13	7,7E-13	8,3E-13

S obzirom na rezultate može se primetiti da ne postoji neka značajna razlika između ova tri rastvora za izluživanje u pogledu srednjih koeficijenata difuzije. Odnosno, prema *Nathwani i Philips* (1980), metali se mogu smatrati praktično imobilisanim sa koeficijentima difuzije većim od $\text{E-10 cm}^2 \text{s}^{-1}$, osim u slučaju Ni u rastvorima sirćetne kiseline u smešama sa 5, 10 i 20% letećeg pepela koji se može smatrati umereno mobilnim sa koeficijentom difuzije ($4,0\text{E-09}$, $4,5\text{E-09}$ i $4,9\text{E-09 cm}^2 \text{s}^{-1}$ respektivno).

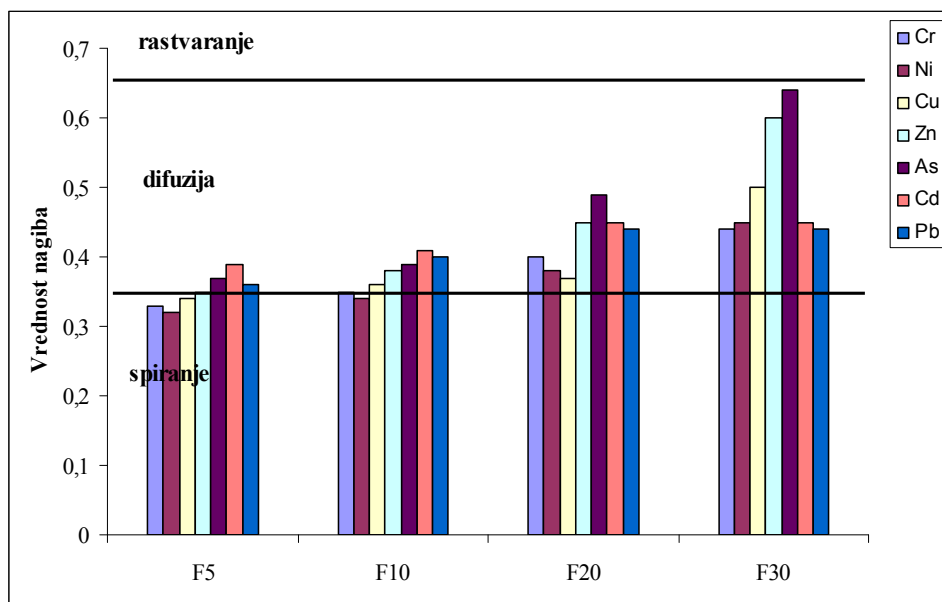
Ukoliko koristimo LX (*Environment Canada, 1991*) kao kriterijum za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada, smeše sa letećim pepelom, kao što se vidi sa slike, se sve mogu smatrati pogodnim za dalju upotrebu, bez obzira na korišćeni rastvor za izluživanje, jer se srednji indeksi izluživanja kreću u opsegu od 9 do 14,8.

Mehanizam koji kontroliše izluživanje metala iz S/S smeša određuje se modelom difuzione teorije koji su razvili *Groot i van der Sloot* (1992). Vrednosti nagiba iz zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena su prikazani na slici 40.

U svim ostalim slučajevima dominantan mehanizam je difuzija, osim u slučaju smeše sa 5 % letećeg pepela, kada u slučaju Cr, Ni i Cu dolazi do spiranja sa površine.

Drugi autori takođe, dolaze zaključka da je kinetika adsorpcije metala u smešama sa letećim pepelom proces kontrolisan difuzijom (*Lin i Chang, 2001; Moon i Dermatas, 2006*).

TCLP test (*SW-846, 1984; USEPA, 1996*) se koristi za procenu da li je solidifikacioni/stabilizacioni proces efikasan za tretiranje otpada u smislu smanjenja mobilnosti i toksičnosti kontaminanata. Za sve smeše sedimenta i letećeg pepela koncentracija metala je ispod graničnih vrednosti.



Slika 40. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše sedimenta i letećeg pepela

Standardni nemački test izluživanja DIN 38414-4 takođe je izveden na ovim smešama, a rezultati su prikazani u tabeli 23.

Tabela 23. Izluživanje metala u DIN 3841-4 testu

Parametar	pH	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
F5	8,3	0,03	1,57	0,81	0,65	0,05	0,02
F10	8,9	0,05	1,25	1,06	0,39	0,05	0,03
F20	9,10	0,03	1,06	1,07	0,47	0,05	0,02
F30	10,20	0,36	0,67	1,01	0,42	0,03	0,01
Vrednosti LAGA Z2*	7,0- 12,5	1	1	2	4	0,05	1
A*		0,5	0,4	2	4	0,04	0,5
B*	≥6	10-70	10-40	50-100	50-200	1-5	10-50

*Z2 gornja preporučljiva vrednost korišćenja; A maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao inertnog L/S=10 (L/kg); B maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao neopasnog L/S=10(L/kg) (LAGA, 1996; 2003/33/EC)

Na osnovu rezultata DIN 3841 – 4 testa se može zaključiti da je smeša sa 30 % letećeg pepela najefikasnija, jer izlužene koncentracije nijednog metala ne prelaze granične vrednosti za inertan otpad. Ostale smeše se mogu smatrati neopasnim otpadom jer koncentracije Ni i Cd prelaze granične vrednosti za inertan otpad. Na osnovu LAGA kriterijuma koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (LAGA, 1986), može se zaključiti da sve smeše sa letećim pepelom zadovoljavaju propisane vrednosti, osim smeše sa 5, 10 i 20% letećeg pepela u slučaju nikla. Sa aspekta pravilnika EU (2003/33/EC), samo smeša sa 30 % letećeg pepela je u pogledu koncentracija svih metala inertan otpad, dok su ostale smeše klasifikovane kao neopasan otpad zbog koncentracija Ni i Cd.

Smeša sa 30% letećeg pepela se pokazala kao najefikasnija u ovom tretmanu, sa najvećim potencijalom fiksacije metala.

5.3.4. Tretman kontaminiranog sedimenta sa kaolinitom

Kumulativni procenti izluženih metala nakon 90 dana u dejonizovanoj vodi kretali su se u opsegu (slika 41):

- od 0,10 % do 0,20 % za hrom,
- od 0,75 % do 1,20 % za nikal,
- od 0,40 % do 0,61 % za bakar,
- od 0,27 % do 0,34 % za cink,
- od 0,18 % do 1,0 % za kadmijum,
- od 0,14 % do 1,24 % za olovo, i
- od 1,5 % do 2,3 % za arsen.

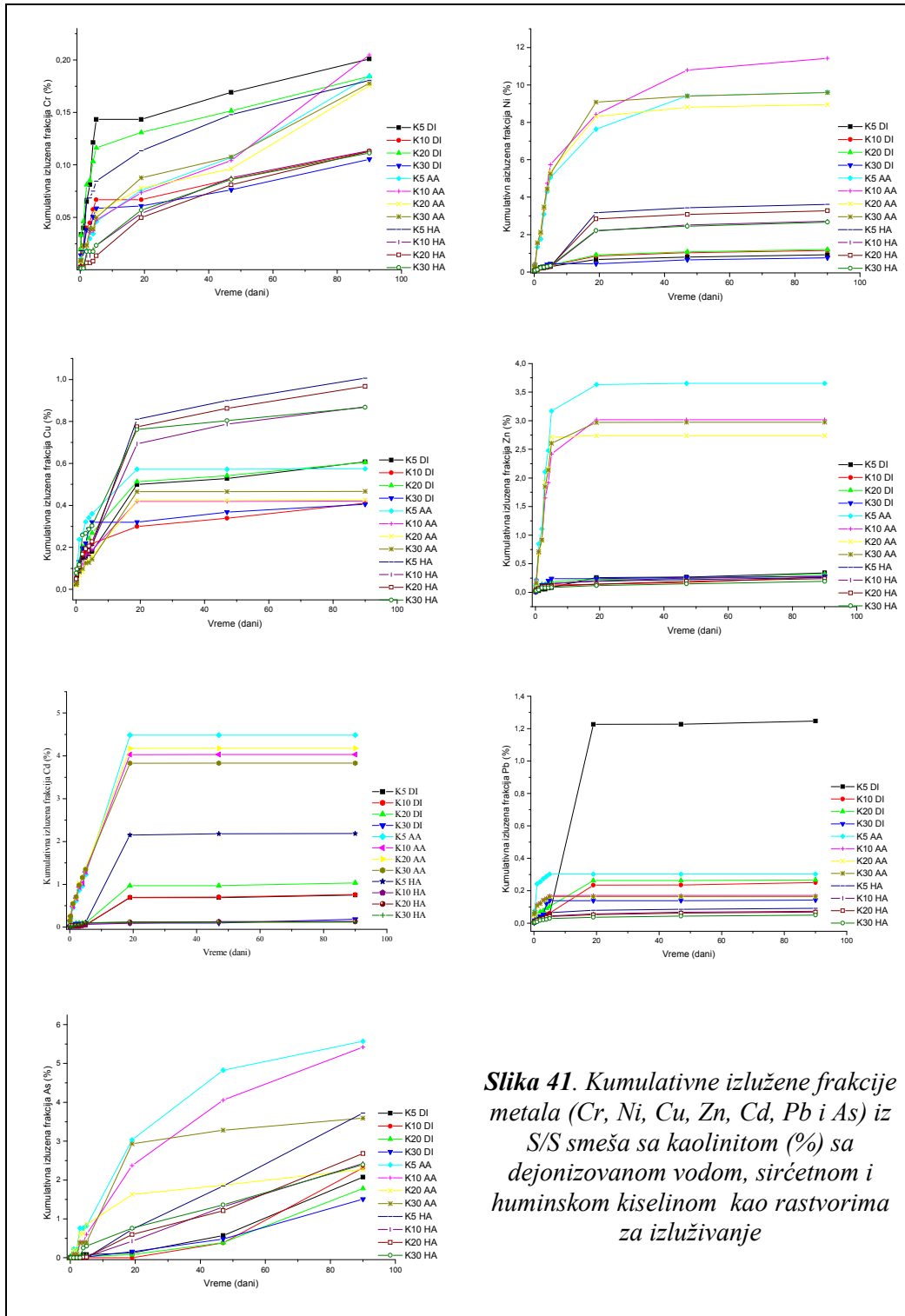
Kumulativni procenti izluženih metala nakon 90 dana u sirćetnoj kiselini kretali su se u opsegu (slika 41):

- od 0,17 % do 0,20 % za hrom,
- od 8,9 % do 11 % za nikal,
- od 0,42 % do 0,57 % za bakar,
- od 2,7 % do 3,6 % za cink,
- od 3,8 % do 4,5 % za kadmijum,
- od 0,16 % do 0,30 % za olovo, i
- od 2,3 % do 5,6 % za arsen.

Kumulativni procenti izluženih metala nakon 90 dana u huminskoj kiselini kretali su se u opsegu (slika 41):

- od 0,11 % do 0,18 % za hrom,
- od 2,6 % do 3,6 % za nikal,
- od 0,86 % do 1,0 % za bakar,
- od 0,19 % do 0,28 % za cink,
- od 0,11 % do 2,1 % za kadmijum,
- od 0,04 % do 0,09 % za olovo, i
- od 2,4 % do 3,7 % za arsen.

Ukoliko kao kriterijum efikasnosti tretmana posmatramo procenat izluženih metala onda je tretman sa kaolinitom vrlo efikasan za sve metale, jer procenat izluživanja sem u slučaju nikla u sirćetnoj kiselini nije prelazio 6%.



Slika 41. Kumulativne izlužene frakcije metala (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb i As) iz S/S smeša sa kaolinitom (%) sa dejonizovanom vodom, sirćetnom i huminskom kiselinom kao rastvorima za izluživanje

Najefikasnijom se pokazala smeša sa 30% kaolinita, sa manje od 2% izluženih metala u dejonizovanoj vodi kao rastvoru za izluživanje. Ako uporedimo razlike u izluživanju metala u ova tri rastvora dolazimo do sledećeg:

- u slučaju hroma nema uočljivih razlika, procenat izluživanja nije prelazio 0,20%,
- u slučaju nikla najmanje izluživanje je u dejonizovanoj vodi (0,75% za smešu sa 30% kaolinita), a najveće u sirćetnoj kiselini (11% za smešu sa 5% kaolinita),
- u slučaju bakra, kao i u slučaju hroma, nema bitnijih razlika, procenat izluživanja nije prelazio 1%,
- u slučaju cinka u dejonizovanoj vodi i huminskoj kiselini procenat izluživanja je sličan, do 0,34%, a u sirćetnoj kiselini je povećan, do 3,6%,
- u slučaju kadmijuma, najmanje izluživanje je u huminskoj kiselini (0,11% za smešu sa 30% kaolinita), ali i izluživanje u dejonizovanoj vodi pokazuje dobre rezultate (0,18% za smešu sa 30% kaolinita),
- u slučaju olova u sva tri rastvora izluživanje je vrlo malo (do 0,16% za smešu sa 30% kaolinita), ali je najmanje u rastvoru huminskih kiselina (0,04%),
- u slučaju asrena izluživanje je vrlo slično su sva tri rastvora, do 5,5% u rastvoru sa sirćetnom kiselinom.

Na osnovu ovoga, možemo uvideti da se najmanji procenat izluživanja javlja uglavnom kada je u pitanju dejonizovana voda kao rastvor za izluživanje, osim u slučaju kadmijuma kada su najbolji rezultati u huminskoj kiselini kao rastvoru za izluživanje. Ovo je u skladu sa literturnim podacima, Hizel i Apak (2006) su pokazali da huminska kiselina reaguje ne samo sa silanol i aluminol grupama na površini kaolinita, već i da stupa u reakciju sa organskim komponentama u kaolinu pomoću H – veza i van der Waalsovih sila. Takođe, pokazali su da je adsorpcija Cd na kaolinit znatno povećana u prisustvu huminskih kiselina jer dolazi do stvaranja kompleksa Cd(II) – humin, pa se mineral gline u prisustvu huminske kiseline pre ponaša kao helatni agens za jone metala nego kao neorganski jonoizmenjivač.

Koncentracije izluženih metala u poređenju sa aktuelnim nacionalnim Pravilnikom (*Sl. glasnik SRS 31/82*) se mogu u slučaju smeše sa 30 % kaolinita svrstati u I/II klasu sa aspekta koncentracija Cr, Zn, As i Cd, a u III/IV sa aspekta Cu. Koncentracije Ni i Pb prelaze granične koncentracije za sve smeše. Izlužene koncentracije metala iz ostalih S/S smeša spadaju u III/IV klasu sa aspekta Cr, Zn, As i Cd. Koncentracije Cu o ostalim smešama prelaze granične vrednosti regulisane ovim Pravilnikom.

Smeša sa 30% kaolinita se pokazala najefikasnijom u poređenju sa ICPDR direktivom (2002), koncentracije izluženih As i Pb iz ove smeše spadaju u V klasu ove direktive, a koncentracije Ni, Cu i Cd u IV, a Cr i Zn u III; za razliku od ostalih smeša sa kaolinitom koje na osnovu koncentracija izluženih metala spadaju većim delom u V ili IV klasu.

Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala poredimo sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (2003/33/EC), dolazimo do sledećeg zaključka: u rastvorima dejonizovane vode, smeša sa 30% kaolinita se može smatrati inertnim otpadom sa aspekta Cu, Zn, As i Cd, a neopasnim u slučaju ostalih metala. Ostale smeše su neopasan otpad u pogledu Cr, Ni, Cu, Cd i Pb, osim smeše se 5 % kaolinita koja se smatra opasnim otpadom u pogledu koncentracije olova. Takođe, osim smeše sa 5 % kaolinita ostale smeše se mogu smatrati inertnim otpadom sa aspekta koncentracija Zn i As. Ako se u poređenje uzmu i koncentracije metala u rastvorima sirćetne kiseline i huminske kiseline, dolazi se do sledećeg zaključka: u rastvoru sirćetne kiseline i dalje je najefikasnija smeša sa 30 % kaolinita, ali

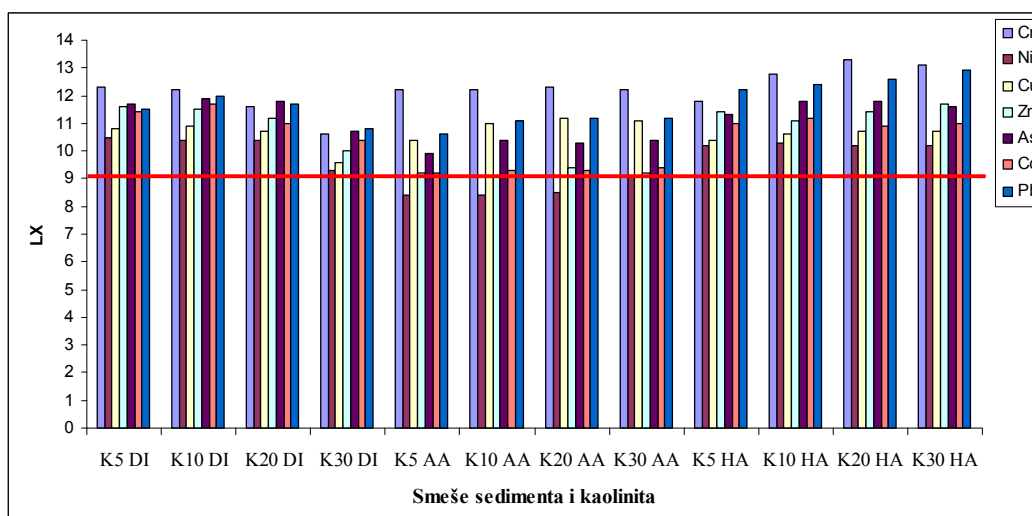
predstavlja inertan otpad samo u slučaju bakra, a u slučaju nikla svrstava se čak u opasan otpad, dok je sa aspekta koncentracija ostalih metala neopasan otpad. Ostale smeše predstavljaju opasan otpad sa aspekta koncentracija Ni, Cd i Zn, a u slučaju ostalih koncentracija predstavljaju neopasan otpad, osim smeše sa 10 i 20% kaolinita koja sa aspekta bakra predstavlja inertnu smešu. U rastvoru huminske kiseline smeše sa 20 i 30% kaolinita predstavljaju inertan otpad sa aspekta koncentracija Cu, Zn, As i Cd. U slučaju Ni sve smeše predstavljaju opasan otpad osim smeše sa 30 % kaolinita koja je neopasan otpad. Za sve ostale metale smeše se mogu smatrati neopasnim, osim smeše sa 5 % kaolinita, jer u slučaju olova predstavlja opasan otpad. Na osnovu ovih rezultata se može zaključiti da poređenje sa jednim pravilnikom ne može biti dovoljno, kao i da rezultati dobijeni u dejonizovanoj vodi ne mogu oslikavati prave uslove koji bi se mogli javiti na deponiji, gde jedna smeša koja se može smatrati inertnim otpadom lako može postati opasan otpad u zavisnosti od datih uslova.

Kaolinit predstavlja dosta nereaktivnu glinu, sa kapacitetom katjonske izmene 4 – 5 meq/100g. U ovom eksperimentu je korišćen da bi se ispitali njegovi efekti na imobilizaciju metala kao i uticaj promene udela kaolinita u S/S smeši na imobilizaciju metala.

Adsorpcija metala utiče na strukturu kaolinita, zamena H^+ jona i adsorpcija katjona metala može da izazove naticanje, unutrašnji stres u molekulu, flokulaciju i smanjenje snage smicanja, povećanje hidrauličke provodljivosti i stišljivosti, a može takođe i dovesti do promene van der Waalsovih sila unutar strukture kaolinita (Miranda – Trevino i Coles, 2003).

Moon i Dermatas (2006) su pokazali slabiju sposobnost kaolinita za imobilizaciju Pb u poređenju sa ostalim agensima. MacKinnon (1994) je ispitao i dokazao dobru adsorpciju teških metala na kaolinitu i zaključio da se može uspešno koristiti u tretmanu zagađenja. Ipak, mnogi autori su pokazali još efikasnije dejstvo kaolinita kada je modifikovan i nalazi se u obliku poli (okso-cirkonijum) derivata i tetrabutilamonijum derivata i kiselo aktiviranih formi (Gupta i Bhattacharyya, 2006).

Srednje vrednosti koeficijentata difuzije (\overline{De}) i \overline{LX} vrednosti (definisane jednačinama 1 i 2) izračunate su i prikazane u tabeli 23 i na slici 42.



Slika 42. Srednji indeksi izluživanja (\overline{LX}) u smešama sedimenta i kaolinita; (—) LX kriterijum za efikasnost tretmana

Tabela 23. Srednji difuzioni koeficijenti \overline{De} (cm^2s^{-1}) metala u S/S smešama sa kaolinitom

		\overline{De} cm^2s^{-1}			
		K5	K10	K20	K30
DI	Cr	1,7E-12	1,9E-12	5,6E-12	7,3E-13
	Ni	5,4E-10	6,4E-10	6,1E-11	7,9E-11
	Cu	2,2E-11	2,5E-11	3,3E-12	4,2E-14
	Zn	4,3E-12	7,9E-12	8,5E-12	2,1E-13
	As	1,3E-11	5,5E-12	6,7E-12	7,0E-12
	Cd	4,6E-12	5,1E-12	1,2E-13	4,5E-14
	Pb	1,5E-11	2,0E-12	4,5E-12	6,1E-13
AA pH 3.25	Cr	1,0E-10	1,0E-10	1,1E-10	1,1E-10
	Ni	1,1E-07	1,3E-08	1,8E-08	2,0E-10
	Cu	8,1E-07	1,8E-08	1,1E-10	1,5E-10
	Zn	3,0E-09	3,8E-09	4,6E-09	2,6E-10
	As	5,1E-09	2,3E-10	2,7E-10	1,4E-11
	Cd	1,0E-08	8,2E-09	8,8E-09	7,2E-10
	Pb	6,2E-08	6,7E-08	7,4E-08	1,5E-11
HA 20 mg TOC l^{-1}	Cr	2,7E-12	2,8E-12	9,7E-13	2,4E-14
	Ni	1,0E-10	1,5E-11	2,0E-11	2,4E-11
	Cu	2,9E-11	3,4E-11	3,9E-11	3,7E-11
	Zn	1,2E-11	1,4E-11	6,5E-12	7,0E-12
	As	5,1E-11	5,7E-11	5,6E-11	6,3E-11
	Cd	1,4E-10	1,3E-10	1,4E-10	1,7E-10
	Pb	1,7E-12	8,6E-13	8,6E-13	9,0E-13

Srednje vrednosti koeficijenta difuzije (\overline{De}) su se kretale u opsegu:

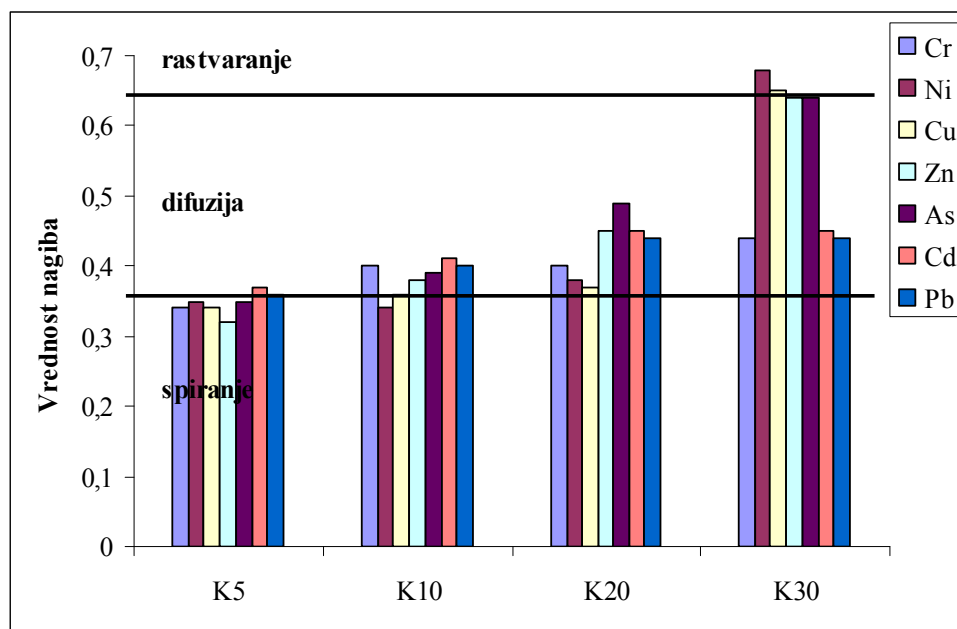
- od $5,4\text{E}-10 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ do $4,5\text{E}-14 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ u rastvorima dejonizovane vode,
- od $1,1\text{E}-07 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ do $1,5\text{E}-11 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ u rastvorima sirćetne kiseline, i
- od $1,0\text{E}-10 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ do $2,4\text{E}-14 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ u rastvorima huminskih kiselina.

Iz tabele se može zaključiti da kako raste udeo kaolinita tako se i smanjuje koeficijent difuzije, što je u skladu sa literaturnim podacima (Dermatas et al., 2004). Prema *Nathwani i Philips* (1980), metali se mogu smatrati praktično imobilisanim sa koeficijentima difuzije većim od $\text{E}-10 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, u rastvorima dejonizovane vode i huminske kiseline. U rastvorima sirćetne kiseline u smešama sa 5, 10 i 20% kaolinita metali se mogu smatrati umereno mobilnim sa koeficijentom difuzije u opsegu od $1,1\text{E}-07 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ do $2,7\text{E}-10 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Ipak, se može zaključiti da je došlo do značajnog smanjenja mobilnosti metala sa povećanjem udela kaolinita, bez obzira o kom rastvoru za izluživanje se radi.

Ako efikasnost tretmana posmatramo sa aspekta LX vrednosti, tretman se može potpuno uspešnim u slučaju smeše sa 30% kaolinita jer su srednje LX vrednosti za ovu smešu veće od 9 u pogledu svih metala i u sva tri rastvora za izluživanje. Stoga jedino ova smeša može imati kontrolisanu upotrebu. Ostale smeše, sa 5, 10 i 20 % kaolinita takođe mogu imati kontrolisanu upotrebu osim sa aspekta LX vrednosti za Ni u rastvoru sirćetne kiseline (8,2; 8,4 i 8,8 respektivno). Kako najlošija vrednost određuje kriterijum za korišćenje otpada, ove smeše se mogu bezbedno odlagati na deponije.

Prema modelu difuzione teorije koju su razvili *Groot i van der Sloot* (1992) određen je mehanizam izluživanja iz tretiranih smeša. Vrednosti nagiba iz zavisnosti kumulativne izlužene frakcije i vremena prikazani su na slici 43. Ukoliko poredimo vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala (mg m^{-2}) i vremena vidimo da je mehanizam koji preovlađuje difuzija. Ovo je u skladu sa literautnim podacima o ovoj vrsti smeša (*Dermatas et al., 2004; Moon i Dermatas, 2006*). Ipak u smeši sa 5% kaolinita je mehanizam izluživanja spiranje sa površine, kao i u slučaju Ni u smeši sa 10% kaolinita.



Slika 43. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše sedimenta i kaolinita

Sve smeše sedimenta i kaolinita zadovoljavaju kriterijume regulisane TCLP testom u pogledu koncentracije metala (*SW-846, 1984; USEPA, 1996*).

Na osnovu testa izluživanja DIN 38414-4 koji je izveden na ovim smešama, može se zaključiti da se na osnovu LAGA kriterijuma koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (*LAGA, 1986*) sve smeše mogu smatrati neadekvatnim sa aspekta koncentracija Ni i Cd (tabela 24).

Ostale koncentracije metala zadovoljavaju propisane vrednosti. Na osnovu vrednosti koje za otpad propisuje Evropska Unija (*2003/33/EC*), može se doći do istog zaključka.

Na osnovu svih rezultata, može se zaključiti da je smeša sa 30% kaolinita najefikasnija u imobilizaciji metala. Ipak, ni ova smeša ne zadovoljava sve ispitivane kriterijume, pa tako iako se pokazala kao neopasan i inertan otpad, ukoliko bi se uskladištila na deponiji, može ugroziti ocedne vode sa deponije pa tako i kasnije, kvalitet podzemnih voda.

Tabela 24. Izluživanje metala u DIN 3841-4 testu

Parametar	pH	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
K5	7,9	0,09	2,37	1,28	1,62	0,11	0,03
K10	8,12	0,12	2,09	1,03	1,58	0,12	0,03
K20	8,15	0,06	2,21	0,94	1,23	0,07	0,02
K30	8,20	0,08	1,34	0,76	0,98	0,06	0,02
Vrednosti LAGA Z2*	7,0- 12,5	1	1	2	4	0,05	1
A*		0,5	0,4	2	4	0,04	0,5
B*	≥6	10-70	10-40	50-100	50-200	1-5	10-50

*Z2 gornja preporučljiva vrednost korišćenja; A maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao inertnog L/S=10 (L/kg); B maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao neopasnog L/S=10(L/kg) (LAGA, 1996; 2003/33/EC)

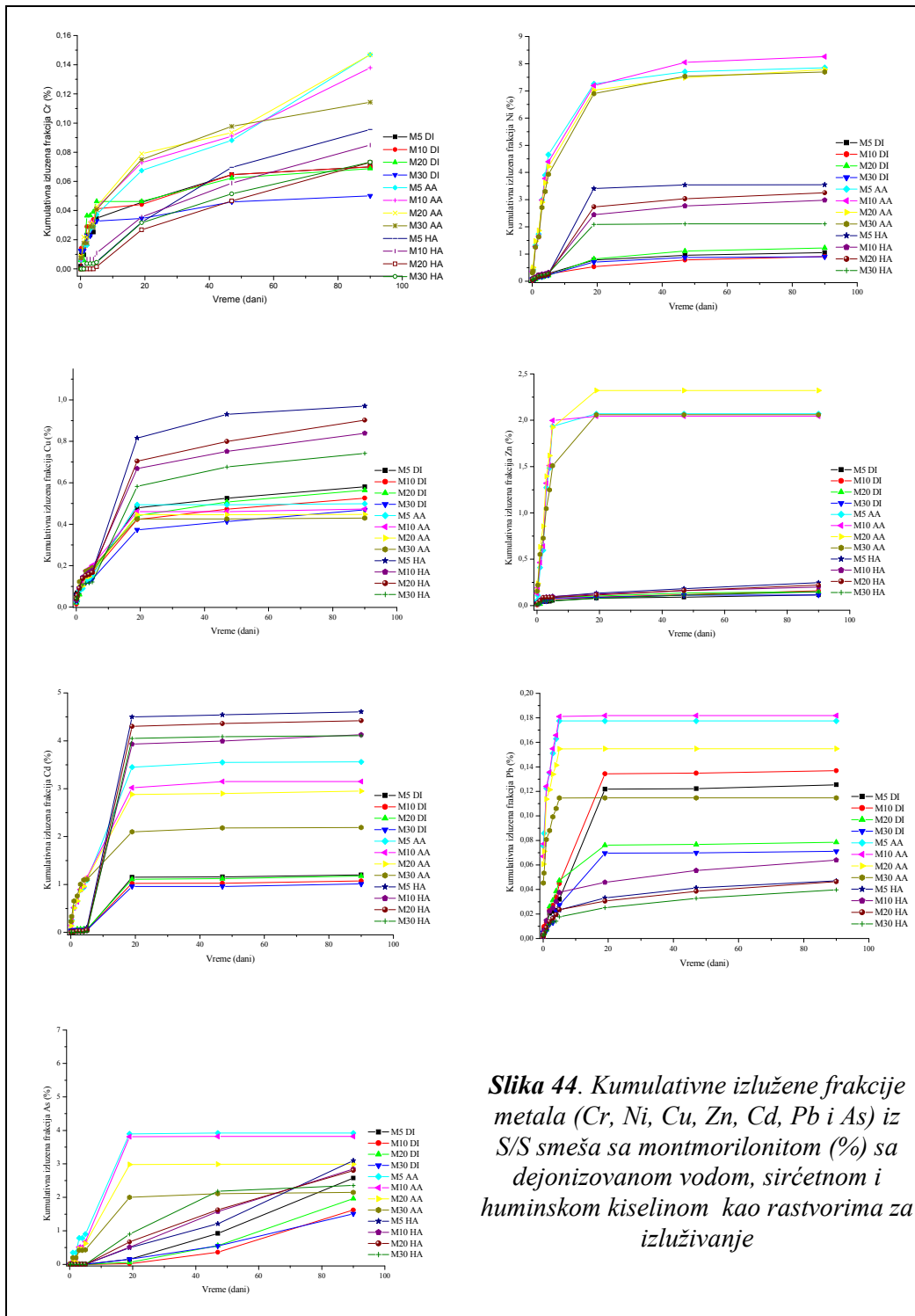
5.3.5. Tretman kontaminiranog sedimenta sa montmorilonitom

Kumulativna izlužena frakcija metala nakon 90 dana u slučaju dejonizovane vode kao rastvora za izluživanje kretala se u opsegu (slika 44):

- od 0,05 % do 0,07 % za hrom,
- od 0,90 % do 1,2 % za nikal,
- od 0,46 % do 0,58 % za bakar,
- od 0,11 % do 0,15 % za cink,
- od 0,13 % do 0,93 % za kadmijum,
- od 0,07 % do 0,13 % za olovo, i
- od 1,5 % do 2,0 % za arsen.

Kumulativna izlužena frakcija metala nakon 90 dana u slučaju sirćetne kiseline kao rastvora za izluživanje kretala se u opsegu:

- od 0,11 % do 0,15 % za hrom,
- od 7,6 % do 8,3 % za nikal,
- od 0,43 % do 0,50 % za bakar,
- od 2,0 % do 2,3 % za cink,
- od 2,2 % do 3,6 % za kadmijum,
- od 0,11 % do 0,18 % za olovo, i
- od 2,1 % do 3,9 % za arsen.



Slika 44. Kumulativne izlužene frakcije metala (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb i As) iz S/S smeša sa montmorilonitom (%) sa dejonizovanom vodom, sirćetnom i huminskom kiselinom kao rastvorima za izluživanje

Kumulativna izlužena frakcija metala nakon 90 dana u slučaju huminske kiseline kao rastvora za izluživanje kretala se u opsegu:

- od 0,07 % do 0,09 % za hrom,
- od 2,1 % do 3,5 % za nikal,

- od 0,74 % do 0,97 % za bakar,
- od 0,14 % do 0,25 % za cink,
- od 4,1 % do 4,6 % za kadmijum,
- od 0,03 % do 0,06 % za olovo, i
- od 2,3 % do 3,0 % za arsen.

Ukoliko kao kriterijum efikasnosti tretmana koristimo procenat izluženih metala, onda se tretman sa montmorilonitom može smatrati vrlo uspešnim, jer kumulativna izlužena frakcija metala u dejonizovanoj vodi ne prelazi 2 %. U sirćetnoj kiselini kao rastvoru za izluživanje se najviše izlužuje nikal, kao i u prethodnom slučaju, sa 8 % izlužene frakcije. U huminskoj kiselini je takođe nikal najviše izlužen, sa procentom izluživanja do 3,5. Ukoliko ove vrednosti poredimo sa izluženim frakcijama iz S/S smeša sa kaolinitom, dolazimo do zaključka da su metali bolje imobilisani u smešama sa montmorilonitom, što je u skladu sa literaturnim podacima (*Liu i Gonzales, 1999; Dermatas et al., 2004; Moon i Dermatas, 2006*). Takođe, kao i u prethodnim slučajevima, i ovde se može zaključiti da je smeša sa najvećim procentom imobilizacionog agensa (30 % montmorilonita) najefikasnija u imobilizaciji metala.

U smeši sa 30% montmorilonita kumulativne koncentracije izluženih Cu, Zn, As i Cd se mogu svrstati u I/II klasu prema aktuelnom nacionalnom Pravilniku (*Sl. glasnik SRS 31/82*), a koncentracije Cr i Pb u III/IV. Koncentracije nikla ne zadovoljavaju ove kriterijume. Koncentracije Cd iz ostale tri S/S smeše takođe zadovoljavaju klasu I/II, a koncentracije Cr, Zn i As III/IV klasu. Koncentracije nikla i bakra ni za jednu od ove tri smeše ne zadovoljavaju ove kriterijume.

Na osnovu ICPDR direktive (2002), koncentracije As, Cd i Pb za sve smeše spadaju u V klasu, što se takođe može tvrditi i za Ni i Cu za smeše sa 5, 10 i 20 % montmorilonita. Za ove tri smeše, kumulativne izlužene koncentracije Cr i Zn spadaju u III klasu. Izluženi Ni i Cu iz smeše sa 30 % montmorilonita spadaju u IV klasu, Zn u III klasu, a Cr u II, te je tako ova smeša najefikasnija u imobilizaciji metala u poređenju sa ovim kriterijumom.

Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala poredimo sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (*2003/33/EC*), u rastvoru dejonizovane vode, smeša sa 30 % montmorilonita se može smatrati inertnim otpadom u slučaju koncentracija Cr, Cu, Zn i As, a neopasnim u sa aspekta ostalih metala. Ostale smeše se mogu smatrati inertnim otpadom sa aspekta Zn i As (osim u slučaju smeše sa 5 % montmorilonita koja spada u neopasan otpad), a u slučaju ostalih metala smeše se mogu takođe smatrati neopasnim otpadom. U rastvoru sirćetne kiseline, inertnim otpadom se može smatrati samo smeša sa 30 % montmorilonita sa aspekta koncentracije Cu. Ova smeša se u slučaju koncentracija ostalih metala može smatrati neopasnim otpadom. Kao i u prethodnim slučajevima, ostale smeše su klasifikovane kao opasan otpad sa aspekta Ni, ali i Cd. U slučaju ostalih metala, se kao i smeša sa 30% montmorilonita mogu smatrati neopasnim otpadom. U rastvoru huminske kiseline, sve smeše spadaju u inertni otpad u slučaju cinka, a smeša sa 30 % montmorilonita i sa aspekta Cr i As. Sa aspekta koncentracija ostalih metala, sve smeše spadaju u neopasan otpad, jedino koncentracije Ni za smeša sa 5 i 10 % montmorilonita svrstavaju ove dve smeše u opasan otpad.

Montmorilonit predstavlja vrlo rekativnu glinu, sa kapacitetom katjonske izmene i do 100 meq/100g. S obzirom na to, i na podatke nađene u literaturi (*Liu i Gonzales, 1999; Dermatas et al., 2004; Moon i Dermatas, 2006*), montmorilonit lakše vezuje metale od kaolinita, zahvaljujući supstituciji katjona, pre svega Si^{4+} i Al^{3+} , sa

katjonima koji imaju nižu valencu, kao na primer Al^{3+} umesto Si^{4+} i Mg^{2+} umesto Al^{3+} . Supstitucije se uglavnom odvijaju u oktaedarskim rešetkama, odvojene od prostora između omotača, gde katjoni balansiraju višak negativnog naelektrisanja, te je zbog toga interakcija između tih katjona i dve tetraedarske strukture prilično slaba, što dovodi do širenja ovog omotača (Abollino et al., 2008).

Liu i Gonzales (1999) su pokazali da adsorpcija dvovalentnih metalnih katjona ostaje nepromenjena u prisustvu huminske kiseline, zaključivši da se dvovalentni joni metala vrlo verovatno ponašaju kao mostovi između adsorpcionih mesta na molekulima montmorilonita i huminske kiseline. Ovo se može primeniti i u našem slučaju, jer je procenat izluživanja metala u dejonizovanoj vodi i huminskoj kiselini vrlo sličan, skoro bez uočljivih razlika.

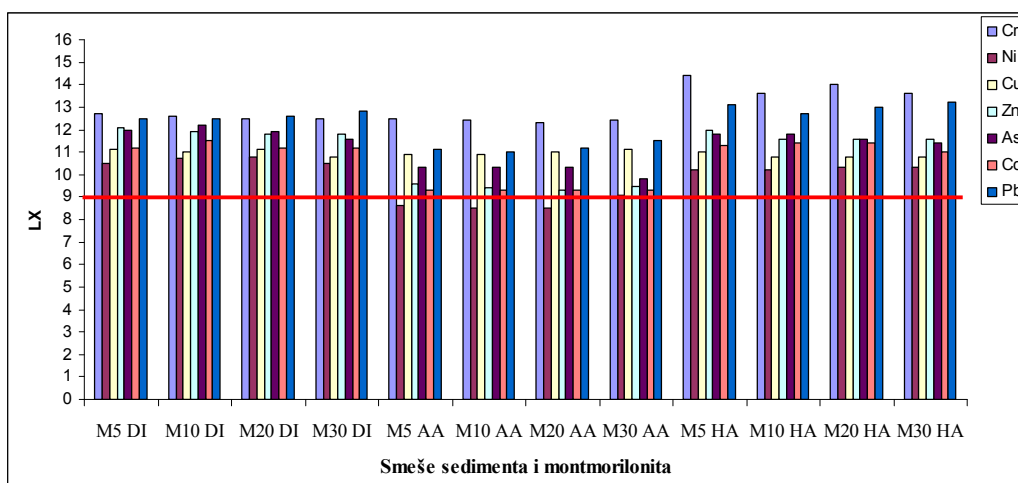
Dermatas et al. (2004) su pokazali znatno smanjenje izluživanja arsena iz kontaminiranog zemljišta sa dejonizovanom vodom kao rastvorom za izluživanje pri dodatku 30 % montmorilonita (3,7 %) što je potpuno u skladu sa našim rezultatima.

Srednje vrednosti koeficijenta difuzije (\overline{De}) i \overline{LX} vrednosti (definisane jednačinama 1 i 2) izračunate su i prikazane u tabeli 25 i na slici 45. Srednje vrednosti koeficijenta difuzije (\overline{De}) su se kretale u opsegu:

- od $1,1E-10 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $3,4E-14 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru dejonizovane vode,
- od $1,6E-09 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $8,9E-12 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru sirćetne kiseline, i
- od $1,2E-10 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $6,9E-14 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru huminske kiseline.

Tabela 25. Srednji difuzioni koeficijenti \overline{De} (cm^2s^{-1}) metala u S/S smešama sa montmorilonitom

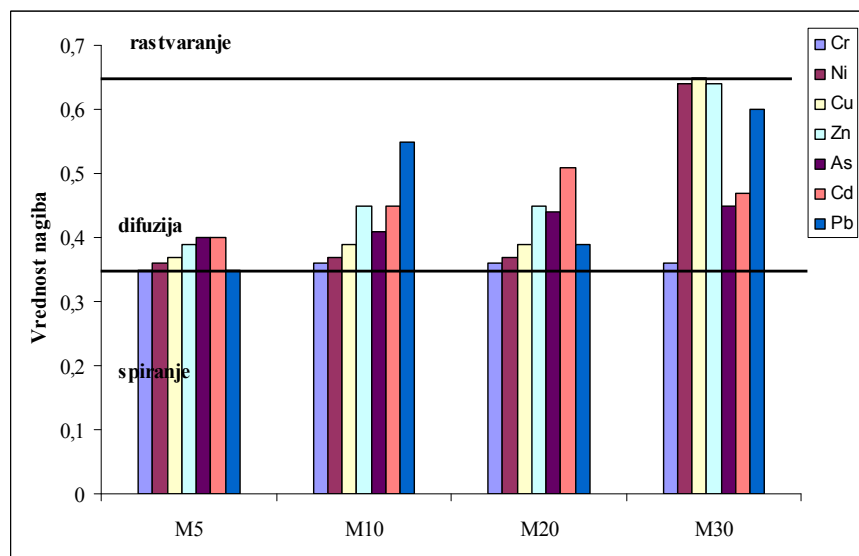
		$\overline{De} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$			
		M5	M10	M20	M30
DI	Cr	4,7E-12	7,8E-13	8,6E-13	9,4E-13
	Ni	4,3E-10	3,7E-11	4,7E-11	3,6E-12
	Cu	1,1E-10	1,6E-11	1,7E-11	1,9E-12
	Zn	1,4E-11	2,6E-12	3,7E-12	3,6E-13
	As	6,9E-11	5,7E-12	8,4E-12	8,7E-12
	Cd	9,9E-11	1,0E-12	1,2E-12	1,3E-12
	Pb	4,2E-12	8,8E-13	8,8E-13	3,4E-14
AA pH 3.25	Cr	6,0E-12	8,3E-12	8,3E-12	8,9E-12
	Ni	8,0E-09	8,4E-09	9,0E-09	9,1E-09
	Cu	2,3E-11	2,2E-11	2,6E-11	3,2E-11
	Zn	1,6E-09	2,5E-09	2,5E-09	9,0E-10
	As	1,3E-10	2,4E-10	2,8E-10	5,2E-10
	Cd	7,4E-10	7,3E-10	7,3E-10	7,8E-10
	Pb	1,9E-11	2,1E-11	2,5E-11	8,1E-12
HA 20 mg TOC l ⁻¹	Cr	3,9E-14	6,1E-14	6,8E-14	6,9E-14
	Ni	9,4E-11	9,4E-11	9,6E-11	9,8E-11
	Cu	1,1E-11	1,9E-11	1,9E-11	2,1E-11
	Zn	1,5E-12	5,1E-12	5,6E-12	6,0E-12
	As	1,2E-11	2,1E-11	2,6E-11	4,8E-11
	Cd	1,2E-10	1,3E-10	1,4E-10	1,6E-11
	Pb	2,2E-13	5,4E-13	6,2E-13	6,3E-13



Slika 45. Srednji indeksi izluživanja (\overline{LX}) u smešama sedimenta i montmorilonita; (—) LX kriterijum za efikasnost tretmana

Koeficijenti difuzije su najniži kada je korišćena dejonizovana voda kao rastvor za izluživanje, a najefikasnija smeša bila je smeša sa 30% montmorilonita sa koeficijentima difuzije od $1,3E-12 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $3,4E-14 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, što ukazuje da su metali unutar smeše praktično imobilisani (Nathwani i Philips, 1980). Ove vrednosti su u skladu sa literaturnim podacima (Dermatas et al., 2004).

Ukoliko koristimo LX (Environment Canada, 1991) kao kriterijum za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada, smeša sa 30 % montmorilonita, kao što se vidi sa slike, se može smatrati pogodnom za dalju upotrebu, bez obzira na korišćeni rastvor za izluživanje, jer se srednji indeksi izluživanja kreću u opsegu od 9,1 do 13,6 (slika 43). Ostale smeše su takođe pogodne za dalju upotrebu sem u slučaju vrednosti za Ni kada je u pitanju sirćetna kiselina kao rastvor za izluživanje, u čijem slučaju se ove smeše mogu bezbedno odlagati na deponiju (LX vrednosti u opsegu 8,5 – 8,6).



Slika 46. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše sedimenta i montmorilonita

Mehanizam koji konroliše izluživanje je određen na osnovu modela difuzije koji su razvili *Groot i van der Sloot* (1992). Vrednosti nagiba su se kretale u opsegu 0,35 – 0,64, pa se može zaključiti da je glavni mehanizam izluživanja difuzija (slika 44). Ovaj rezultat je bio očekivan s obzirom na rezultate nađene u literaturi (*Côté et al, 1987; Dermatas et al., 2004*).

TCLP testom (*SW-846, 1984; USEPA, 1996*) je utvrđeno da nijedna smeša sedimenta i montmorilonita ne prelazi granične vrednosti.

Standardni nemački test izluživanja DIN 38414-4 takođe je izveden na ovim smešama, a rezultati su prikazani u tabeli 26.

Tabela 26. Izluživanje metala u DIN 3841-4 testu

Parametar	pH	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
M5	8,14	0,09	1,74	1,09	1,19	0,09	0,01
M10	9,20	0,11	1,68	1,38	0,69	0,09	0,01
M20	9,35	0,19	1,62	0,86	1,26	0,07	0,02
M30	9,35	0,07	0,95	0,89	0,85	0,05	0,02
Vrednosti LAGA Z2*	7,0- 12,5	1	1	2	4	0,05	1
A*		0,5	0,4	2	4	0,04	0,5
B*	≥6	10-70	10-40	50-100	50-200	1-5	10-50

*Z2 gornja preporučljiva vrednost korišćenja; A maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao inertnog L/S=10 (L/kg); B maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao neopasnog L/S=10(L/kg) (LAGA, 1996; 2003/33/EC)

Na osnovu LAGA kriterijuma koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (*LAGA, 1986*) smeša sa 30 % montmorilonita zadovoljava kriterijume u pogledu koncentracije svih metala i može biti primenjena kao građevinski materijal. Ostale smeše takođe zadovoljavaju ove kriterijume osim u slučaju Ni i Cd. Što se tiče kriterijuma za deponovanje koje propisuje Evropska Unija (2003/33/EC), smeša sa 30% montmorilonita spada u inertan otpad sem u slučaju Ni i Cd kada predstavlja neopasan otpad. Ostale smeše, takođe, se mogu klasifikovati kao neopasan otpad.

Smeša sa 30 % montmorilonita se može smatrati najefikasnijom smešom od ispitivanih, jer zadovoljava sve ispitivane kriterijume, osim aktuelni nacionalni Pravilnik (*Sl. glasnik SRS 31/82*) u pogledu koncentracija Ni, o čemu bi se moralo voditi računa prilikom odlaganja i skladištenja ove smeše. U poređenju sa rezultatima dobijenim u S/S tretmanu sa kaolinitom, može se zaključiti da je montmorilonit efikasniji u imobilizaciji metala po svakom ispitivanom kriterijumu.

5.3.6. Tretman kontaminiranog sedimenta sa zeolitom

Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa zeolitom nakon 90 dana kada je kao rastvor za izluživanje korišćena dejonizovana ovda kretala se u opsegu (slika 47):

- od 0,06 % do 0,10 % za hrom,
- od 1,1 % do 1,4 % za nikal,
- od 0,51 % do 0,54 % za bakar,
- od 0,13 % do 0,19 % za cink,
- od 1,2 % do 1,5 % za kadmijum,
- od 0,06 % do 0,09 % za olovo,
- od 1,8 % do 5,9 % za arsen.

Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa zeolitom nakon 90 dana kada je kao rastvor za izluživanje korišćena sirćetna kiselina kretala se u opsegu:

- od 0,10 % do 0,18 % za hrom,
- od 8,6 % do 12,1 % za nikal,
- od 0,44 % do 0,59 % za bakar,
- od 2,6 % do 3,3 % za cink,
- od 3,5 % do 4,7 % za kadmijum,
- od 0,11 % do 0,16 % za olovo,
- od 5,7 % do 9,8 % za arsen.

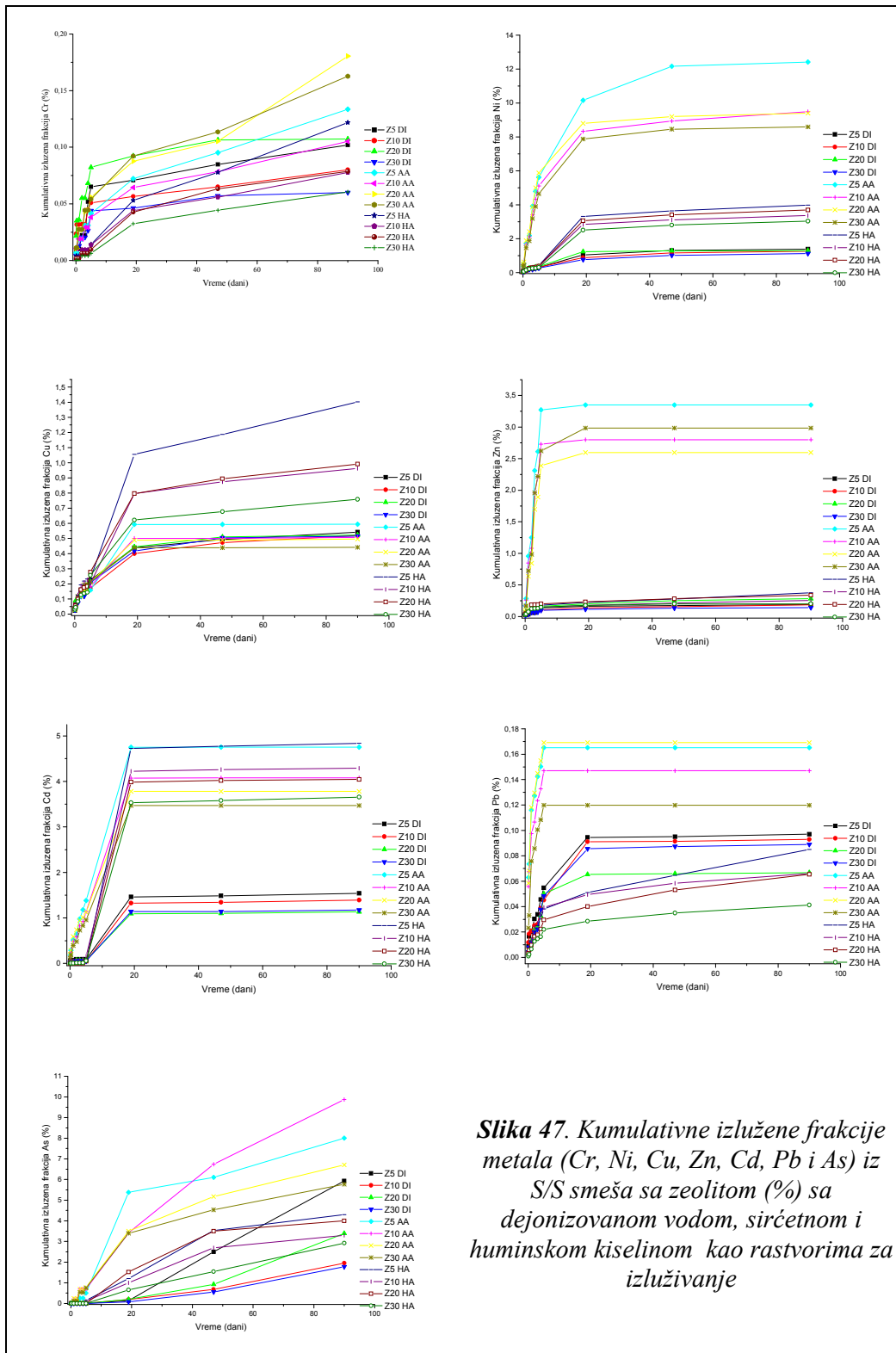
Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa zeolitom nakon 90 dana kada je kao rastvor za izluživanje korišćena huminska kiselina kretala se u opsegu:

- od 0,06 % do 0,12 % za hrom,
- od 3,0 % do 3,9 % za nikal,
- od 0,75 % do 1,4 % (za bakar,
- od 0,20 % do 0,37 % za cink,
- od 3,6 % do 4,8 % za kadmijum,
- od 0,04 % do 0,08 % za olovo,
- od 2,9 % do 4,3 % za arsen.

Ukoliko kao kriterijum efikasnosti posmatramo procenat izluženih metala onda je tretman sa zeolitom najefikasniji za hrom, bakar i olovo, sa procentom izluživanja u sva tri rastvora manjim od 1% za smešu sa 30% zeolita. Sa povećanjem udela zeolita, naravno, smanjuje se i procenat izluženih metala u sva tri rastvora za izluživanje. U rastvoru sirćetne kiseline kao i do sad, povećan je procenat izluženih metala, odnosno Ni, Zn, Cd i As.

Koncentracije Cr, Zn i As u svim smešama su ispod MDK metala za I/II klasu prema aktuelnom nacionalnom Pravilniku ((*Sl. glasnik SRS 31/82*), a koncentracije Pb i Cd spadaju u III/IV klasu. U smeši sa 30% zeolita Ni i Cu spadaju u III/IV klasu, za razliku od ostalih smeša koje ne zadovoljavaju ove kriterijume.

Na osnovu ICPDR (2002) direktive, izlužene koncentracije As, Cd i Pb za sve smeše pripadaju V klasi, što se može tvrditi i za koncentracije Ni i Cu iz smeša sa 5, 10 i 20% zeolita. Koncentracije Zn iz svih smeša spadaju u III klasu po ovoj Direktivi, a Cr u II. Koncentracije Ni izluženog iz smeše sa 30% zeolita spadaju u III klasu, a Cu u IV, što čini ovu smešu efikasnijom od ostalih smeša sa manjim udelom zeolita.



Slika 47. Kumulativne izlužene frakcije metala (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb i As) iz S/S smeša sa zeolitom (%) sa dejonizovanom vodom, sirćetnom i huminskom kiselinom kao rastvorima za izluživanje

Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala u rastvoru dejonizovane vode poredimo sa koncentracijama koje je za otpad propisala Evropska Unija

(2003/33/EC), vidimo da se sledeće smeše sa aspekta koncentracije pojedinih metala mogu smatrati inertnim otpadom:

- hroma (smeša sa 30 % zeolita),
- bakra (smeša sa 30 % zeolita),
- cinka (smeše sa 5, 10, 20 i 30 % zeolita), i
- arsena (smeše sa 5, 10, 20 i 30 % zeolita).

Koncentracije ostalih metala svrstavaju ove smeše u neopasan otpad. Sa ovog aspekta, ukoliko nam je krajnji cilj dobijanje neopasnog otpada rezultati ukazuju da je S/S tretman sa zeolitom efikasan u imobilizaciji metala za sve smeše. Smeša sa 30 % zeolita se pokazala kao najefikasnija jer se samo u slučaju Ni, Cd i Pb može smatrati neopasnim otpadom, a u svim ostalim slučajevima predstavlja inertan otpad. Ni jedna preostala smeša nije u potpunosti zadovoljila kriterijum dobijanja inertnog otpada, jer su izlužene koncentracije Cr, Ni, Cu; Cd i Pb iznad vrednosti MDK za inertan otpad.

U rastvoru sirćetne kiseline, klasifikacija je malo drugačija. Samo se smeša sa 30 % zeolita u pogledu koncentracije Cu može smatrati inertnim otpadom. Ova smeša se sa aspekta koncentracija ostalih metala klasifikuje kao neopasan otpad, kao i ostale smeše sa zeolitom, osim smeša sa 5 i 10 % zeolita koje se sa aspekta koncentracija Ni i Cd mogu smatrati opasnim otpadom.

U rastvoru huminske kiseline, najefikasnija smeša je opet smeša sa 30% zeolita, koja se može smatrati inertnim otpadom u pogledu koncentracija Cr, Cu i Zn, a neopasnim otpadom u pogledu koncentracije ostalih metala. Smeše sa 5, 10 i 20% zeolita su takođe inertne kada su u pitanju koncentracije Zn, a spadaju u neopasan otpad na osnovu koncentracija ostalih metala. Izuzetak je smeša sa 5 % zeolita koja sa aspekta koncentracije Ni spada u opasan otpad.

Prema literaturnim podacima koji ukazuju na dobru tendenciju zeolita ka sorpciji Cu, Cd i Pb (*Sprynskyy et al., 2006; Genc i Fuhrman, 2007; Kocaoba et al., 2007*), Ni je u literaturnim studijama pokazao relativno nisku tendenciju sorpcije (*Shanableh i Kharabsheh, 1996; Sprynskyy i dr., 2006*).

Nažalost, iako se zeolit koristi u širokom spektru tehnika remedijacije zemljišta kontaminiranog teškim metalima, konkretni podaci, posebno vezani za tendenciju vezivanja metala su vrlo ograničeni (*Shi et al., 2009*). Iako širok primenjivan, još uvek se predpostavlja tačan način imobilizacije teških metala. Literaturni podaci ukazuju da postoje tri načina imobilizacije metala. Prvo, zeoliti se rastvaraju i obezbeđuju baznu sredinu u inače kiselim zemljištima, što izaziva precipitaciju inače nerastvornih faza. Ove novostvorene faze se sastoje od konstituenata metala ili njihovih hidroksida (*Chlopecka i Adriano, 1996; Shi et al., 2009*). Drugo, povećanje u alkalnosti izaziva sorpciju metala preko površinskog kompleksiranja. Mineralna površina ima pozitivno naelektrisanje na niskim pH vrednostima zbog sorpcije protona, i oni zahtevaju negativno naelektrisanje kako se pH povećava zahvaljujući deprotonaciji površinskih nesaturisanih veza (*Nardin et al., 1995; Trgo et al., 2006; Shi et al., 2009*). Zeoliti igraju važnu ulogu u površinskom kompleksiranju zbog svoje velike specifične površine. I treće, retencija metala može se takođe odvijati bez obzira na pH vrednost zbog katjonske razmene na zeolitu (*Shi et al., 2009*).

Prema literaturnim podacima, u procesima izluživanja, pokazano je da se jonima metala smanjuje mobilnost pri adsorpciji na zeolitu, te da se dodatkom zeolita znatno smanjuje mobilnost Pb, Cd i Ni (*Shanableh i Kharablesheh, 1996; Querol et al., 2006; Shi et al., 2009*).

Srednje vrednosti difuzionih koeficijenata i indeksa izluživanja (LX) su prikazani u tabeli 27 i na slici 48. Srednje vrednosti koeficijenata difuzije za tretirani sediment su se kretale od:

- $1,2E-11 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $8,7E-14 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru dejonizovane vode,
- $3,2E-08 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $9,5E-12 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru sirćetne kiseline,
- $1,0E-10 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $8,2E-14 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru huminske kiseline.

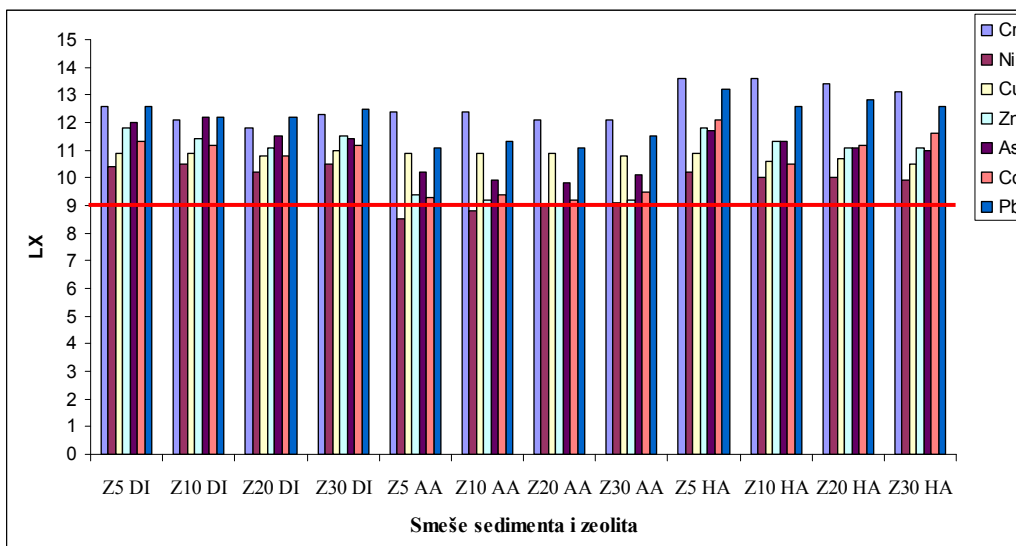
Tabela 27. Srednji difuzioni koeficijenti \overline{De} (cm^2s^{-1}) metala u S/S smešama sa zeolitom

		$\overline{De} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$			
		Z5	Z10	Z20	Z30
DI	Cr	6,8E-12	1,1E-13	3,4E-13	4,4E-13
	Ni	5,2E-11	4,4E-11	8,8E-11	5,3E-12
	Cu	2,3E-11	2,9E-11	3,6E-11	3,9E-11
	Zn	3,7E-12	7,1E-12	8,3E-12	9,4E-13
	As	6,8E-12	8,9E-12	9,5E-12	9,7E-12
	Cd	1,2E-11	1,7E-11	2,5E-11	3,2E-11
	Pb	7,8E-12	8,0E-12	8,3E-12	1,7E-14
AA pH 3.25	Cr	7,5E-12	7,7E-12	8,5E-12	9,5E-12
	Ni	1,4E-08	2,0E-08	2,4E-08	3,1E-09
	Cu	2,3E-10	2,5E-10	2,9E-10	1,0E-11
	Zn	2,0E-09	2,7E-09	4,2E-09	4,9E-09
	As	3,2E-08	5,4E-08	5,6E-08	6,2E-08
	Cd	7,0E-10	7,3E-10	8,1E-10	8,2E-10
	Pb	1,6E-10	2,2E-10	2,7E-10	2,9E-10
HA 20 mg TOC l ⁻¹	Cr	5,9E-13	6,8E-13	7,4E-13	8,2E-14
	Ni	1,0E-10	1,5E-10	1,5E-10	1,8E-10
	Cu	1,6E-11	3,9E-11	4,6E-11	4,8E-11
	Zn	3,8E-12	4,1E-12	4,2E-12	4,5E-12
	As	2,2E-11	6,8E-11	7,0E-11	7,5E-11
	Cd	1,2E-10	1,6E-10	1,8E-10	1,0E-11
	Pb	1,7E-13	2,8E-13	3,4E-13	6,2E-13

Najniže vrednosti koeficijenata difuzije postignute su u rastvoru dejonizovane vode i huminske kiseline. Najniže vrednosti koeficijenata difuzije postignute su za Pb i Cr, mada se generalno sve vrednosti koeficijenata difuzije kreću od E-10 do E-14 cm^2s^{-1} što prema kriterijumima ukazuje na vrlo malu mobilizaciju metala (*Nathwani i Philips, 1980*).

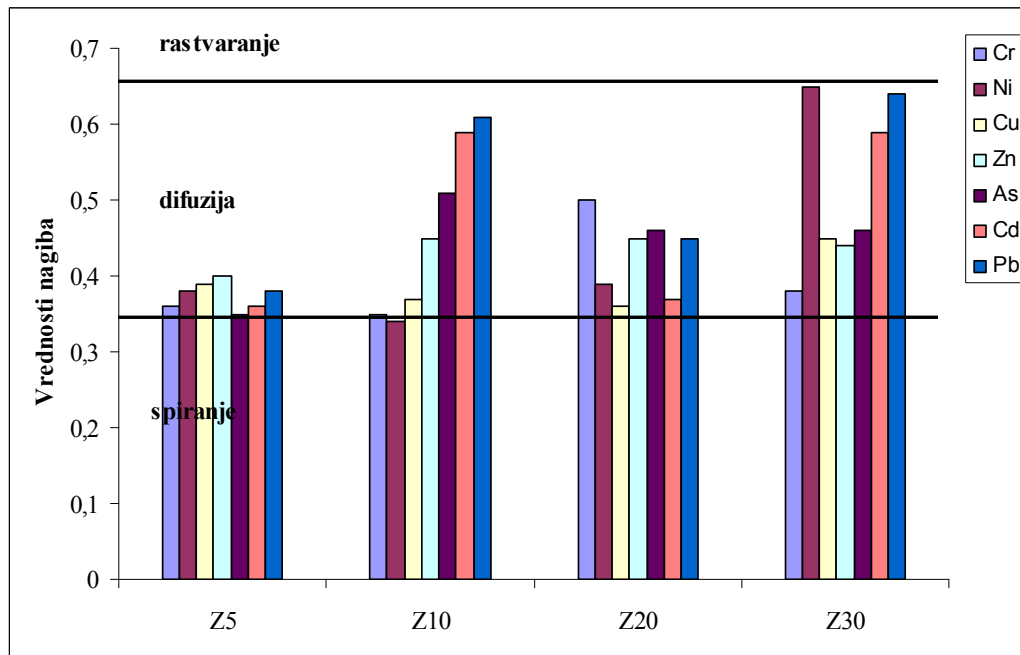
Izuzetak predstavlja samo Ni i As u rastvoru sirćetne kiseline sa koeficijentima difuzije reda veličina E-08 cm^2s^{-1} , i tako predstavlja umereno mobilisan metal. Ipak, možemo izvesti zaključak da je smeša sa 30% zeolita najefikasnija jer su, na osnovu koeficijenata difuzije, metali praktično imobilisani.

Ukoliko koristimo LX vrednosti (*Environment Canada, 1991*) kao kriterijum za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada, tretman kontaminiranog sedimenta sa zeolitom sa ovog aspekta smatra se efikasnim u slučaju smeša sa 10, 20 i 30% zeolita, jer su za sve ispitivane metale LX vrednosti veće od 9 u sva tri rastvora za izluživanje. Smeša sa 5% zeolita je pogodan za odlaganje na deponiju jer je LX vrednost za Ni u slučaju sirćetne kiseline kao rastvora za izluživanje 8,5.



Slika 48. Srednji indeksi izluživanja (\bar{LX}) u smešama sedimenta i zeolita; (—) LX kriterijum za efikasnost tretmana

Dugoročni mehanizam izluživanja metala kao i za prethodne smeše određen je pomoću difuzionog modela *de Groot i van der Sloot* (1992). Vrednosti nagiba zavisnosti kumulativne izlužene frakcija metala i vremena su prikazani na slici 49.



Slika 49. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše sedimenta i zeolita

Sa slike se može uočiti da je mehanizam koji preovlađuje u izluživanju difuzija, jer su vrednosti nagiba za sve smeše u opsegu od 0,35 do 0,64, što je u skladu sa ranijim ispitivanjima iz ove oblasti (Prica, 2008).

TCLP test (SW-846, 1984; USEPA, 1996) je takođe urađen i na smešama sa zeolitom, i sve smeše u pogledu koncentracije metala zadovoljavaju kriterijume ovog testa, odnosno koncentracija metala je ispod graničnih vrednosti.

Standardni nemački test izluživanja DIN 38414-4 takođe je izveden na ovim smešama, a rezultati su prikazani u tabeli 28. U poređenju sa preporučenim vrednostima nemačke Državne radne grupe za otpad (LAGA, 1996), ispitivani sediment sa 20 i 30% zeolita ne prelazi granične vrednosti ni za jedan metal, što prema preporukama ove radne grupe znači da bi se takav sediment mogao koristiti, kao dodatak, u proizvodnji građevinskog materijala sa aspekta sadržaja metala u njemu. Smeše sa 5 i 10% zeolita prelaze LAGA granične vrednosti samo za nikal.

Tabela 28. Izluživanje metala u DIN 3841-4 testu

Parametar	pH	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
Z5	9,15	0,06	2,34	1,21	0,19	0,04	0,03
Z10	9,20	0,02	1,25	0,81	0,44	0,03	0,02
Z20	9,25	0,03	0,39	0,75	0,45	0,02	0,01
Z30	9,44	0,03	0,32	0,62	0,45	0,03	0,01
Vrednosti LAGA Z2*	7,0-12,5	1	1	2	4	0,05	1
A*		0,5	0,4	2	4	0,04	0,5
B*	≥6	10-70	10-40	50-100	50-200	1-5	10-50

*Z2 gornja preporučljiva vrednost korišćenja; A maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao inertnog L/S=10 (L/kg); B maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao neopasnog L/S=10(L/kg) (LAGA, 1996; 2003/33/EC)

Što se tiče kriterijuma za deponovanje koje propisuje Evropska unija (2003/33/EC), smeše sa 20 i 30% zeolita se mogu smatrati inertnim otpadom, jer koncentracije nijednog metala ne prelaze granične vrednosti za inertan otpad. Smeše sa 5 i 10 % zeolita, su inertan otpad u pogledu koncentracija Cr, Cu, Zn, Cd i Pb, a koncentracija Ni su veće od graničnih vrednosti za inertan otpad, ali ne prelaze granične vrednosti za neopasan otpad.

Sa obzirom na navedene rezultate, smeša sa 30% zeolita je najefikasnija smeša u S/S tretmanu sa zeolitom, jer zadovoljava sve ispitivane kriterijume. Pored dobre imobilizacije metala (vrednosti koeficijentata difuzije manji od $E-10 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$), ova

smeša spada u inertan ili neopasan otpad u poređenju sa kriterijumima Evropske Unije.

5.3.7. Tretman kontaminiranog sedimenta sa kaolinitom i krečom u smeši

Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa kaolinitom i krečom nakon 90 dana kada je kao rastvor za izluživanje korišćena dejonizovana ovda kretala se u opsegu (slika 50):

- od 0,05 % do 0,08 % za hrom,
- od 5,8 % do 8,5 % za nikal,
- od 9,4 % do 11,2 % za bakar,
- od 0,02 % do 0,11 % za cink,
- od 0,09% do 0,22 % za kadmijum,
- od 0,12 % do 0,28 % za olovo, i
- od 1,2 % do 1,6 % za arsen.

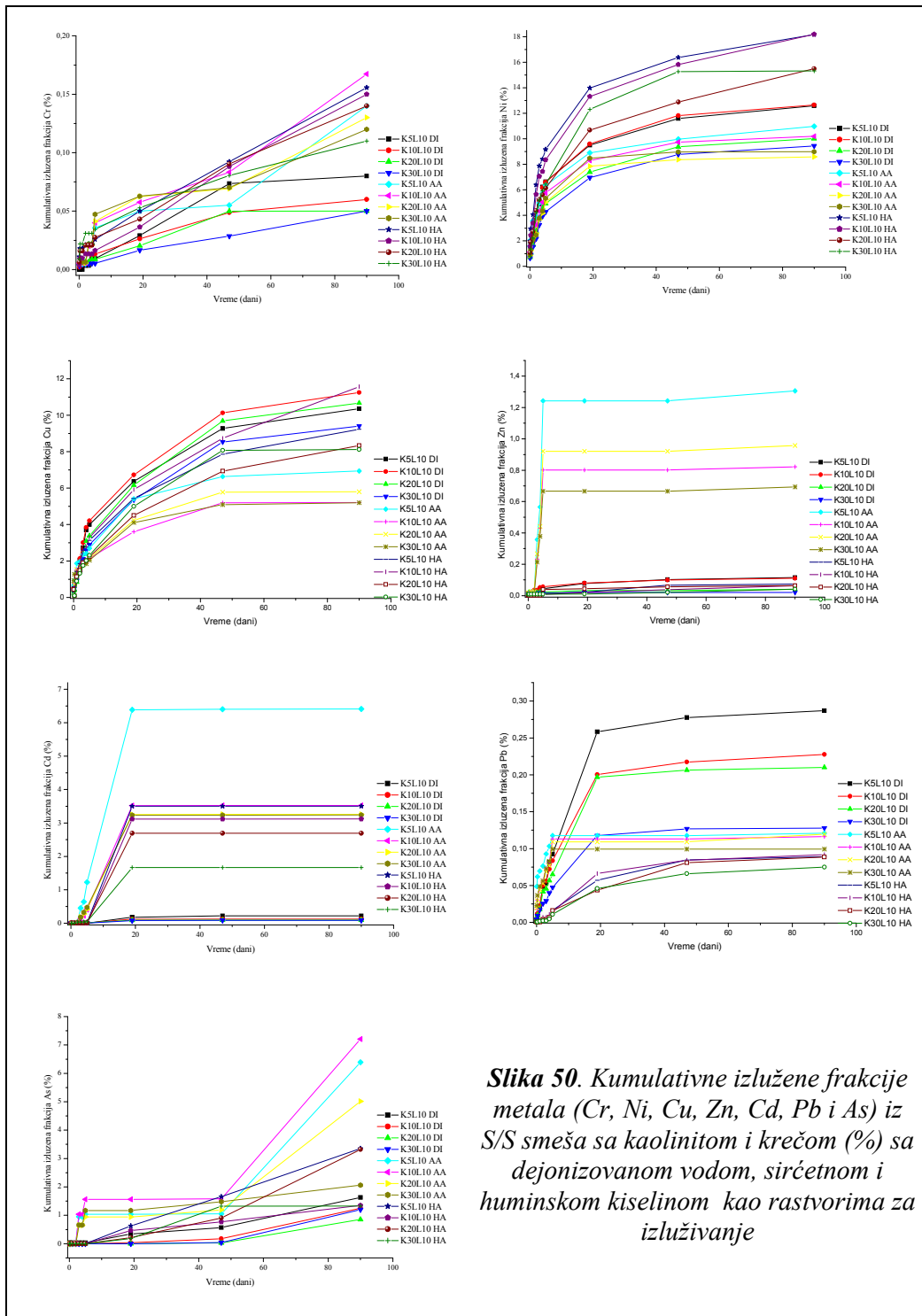
Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa kaolinitom i krečom nakon 90 dana kada je kao rastvor za izluživanje korišćena sirćetna kiselina kretala se u opsegu:

- od 0,12 % do 0,16 % za hrom,
- od 8,9 % do 10,9 % za nikal,
- od 5,2 % do 6,9 % za bakar,
- od 0,69 % do 1,3 % za cink,
- od 2,2 % do 3,5 % za kadmijum,
- od 0,09 % do 0,12 % za olovo, i
- od 2,0 % do 3,4 % za arsen.

Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa kaolinitom i krečom nakon 90 dana kada je kao rastvor za izluživanje korišćena huminska kiselina kretala se u opsegu:

- od 0,09 % do 0,12 % za hrom,
- od 7,3 % do 9,0 % za nikal,
- od 8,1 % do 11 % za bakar,
- od 0,04 % do 0,07 % za cink,
- od 1,6 % do 3,5 % za kadmijum,
- od 0,07 % do 0,09 % za olovo, i
- od 1,3 % do 3,5 % za arsen.

Kada bi kao kriterijum efikasnosti koristili procenat izluživanja metala, onda se može zaključiti da je tretman sa kaolinitom i krečom vrlo efikasan, bez obzira na rastvor za izluživanje. Procenat izluživanja hroma, cinka i olova nije prelazio 1, što je s obzirom na literaturne podatke (*Dermatas et al., 2004, Moon i Dermatas, 2006*) više nego uspešan tretman. Procenat izluživanja Cd i As nije prelazio 4%, u sva tri rastvora za izluživanje, što se takođe može smatrati vrlo uspešnim. Izluživanje Ni i Cu je malo veće, sa procentom izluživanja između 7 i 11%. Izluživanje je kao i u prethodnim slučajevima, najmanje u dejonizovanoj vodi, mada su razlike između izluživanja u huminskoj kiselini neznatne. Najefikasnija smeša je sa 30% kaolinita i 10% kreča, sa najmanjim procentom izluživanja u sva tri rastvora.



Slika 50. Kumulativne izlužene frakcije metala (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb i As) iz S/S smeša sa kaolinitom i krečom (%) sa dejonizovanom vodom, sirčetnom i huminskom kiselinom kao rastvorima za izluživanje

Sa povećanjem procenta kaolinita došlo je i do smanjenja izluživanja metala, što je u skladu sa literaturnim podacima (*Dermatas et al., 2004*). Ako poredimo dobijene vrednosti sa procentom izluživanja metala iz smeša gde je korišćen samo kaolinit, možemo zaključiti da se dodatkom kreča poboljšala efikasnost ovih smeša. U radu *Dermatas et al. (2004)* dobijeno je smanjenje izluživanja As od čak 98 % pri

odatku 10 % kreča u smeše sa 15 i 30% kaolinita. Zaključeno je da je dodatak kreča neophodan smešama kaolinita, jer dolazi do znatne redukcije izluživanja arsena.

Ukoliko izlužene koncentracije poredimo sa aktuelnim nacionalnim Pravilnikom (*Sl. glasnik SRS 31/82*), koncentracije Cr, Zn i As za sve smeše spadaju u I/II klasu, a Pb i Cd za smešu sa 30% kaolinita i 10% kreča spadaju u III/IV klasu. Ostali metali u S/S smešama sa kaolinitom i krečom ne zadovoljavaju ove kriterijume.

U poređenju sa ICPDR direktivom (2002), izlužene koncentracije Ni, Cu, Cd i Pb spadaju u V klasu voda, a Cr u III klasu u svim smešama. Koncentracije Zn iz smeša sa 5 i 10% kaolinita i 10 % kreča spadaju u III klasu, a iz smeša sa 20 i 30% kaolinita i 10% kreča u II klasu. Takođe, smeše sa manjim procentom kaolinita (5 i 10%) su se pokazale manje efikasne i u imobilizaciji As, čije izlužene koncentracije ove dve smeše svrstavaju u IV klasu, a Zn u III. Smeše sa 20 i 30% kaolinita i 10% kreča otpuštaju manje As i Zn, pa na osnovu koncentracije ovih metala zadovoljavaju kriterijume III odnosno II klase.

Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala poredimo sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (*2003/33/EC*), dolazimo do sledećeg zaključka: u rastvoru dejonizovane vode sve smeše se mogu smatrati inertnim otpadom upogledu koncentracija Zn i As, neopasnim u u slučaju Cd, Cr i Pb, osim smeše sa 30 % kaolinita i 10% kreča koja se može svrstati u inertan otpad sa aspekta koncentracija Cr. Smeše sa 5 i 10% kaolinita i 10% kreča ne zadovoljavaju ove kriterijume i spadaju u opasn otpad sa aspekta koncentracija Cu i Ni. U rastvoru sirćetne kiseline, situacija je malo gora, jer se smeše sa 5, 10 i 20% kaolinita i 10 % kreča mogu smatrati opasnim otpadom u pogledu koncentracija Ni i Cd. Samo smeša sa 30% kaolinita i 10% kreča je inertan otpad u slučaju koncentracija As, a u pogledu svih drugih metala sve smeše su neopasan otpad. U rastvoru huminske kiseline sve smeše se svrstavaju u neopasn otpad u pogledu koncentracija Cr, Cu i Pb. U pogledu koncentracija Zn sve smeše su inertan otpad osim smeše sa 5% kaolinita i 10 % kreča koja spada u neopasan otpad. U slučaju As smeše sa 5 i 10% kaolinita i 10 % kreča su neopasan otpad a smeše sa 20 i 30% spadaju u inertan otpad. Smeše sa 5, 10 i 20 % kaolinita i 10 % kreča spadaju u opasan otpad u pogledu koncentracija Ni i Cd, dok se smeša sa 30 % smatra neopasnim otpadom u pogledu koncentracija tih metala.

Srednje vrednosti difuzionih koeficijenata i indeksa izluživanja (LX) su prikazani u tabeli 29 i na slici 51. Srednje vrednosti koeficijenata difuzije za tretirani sediment su se kretale od:

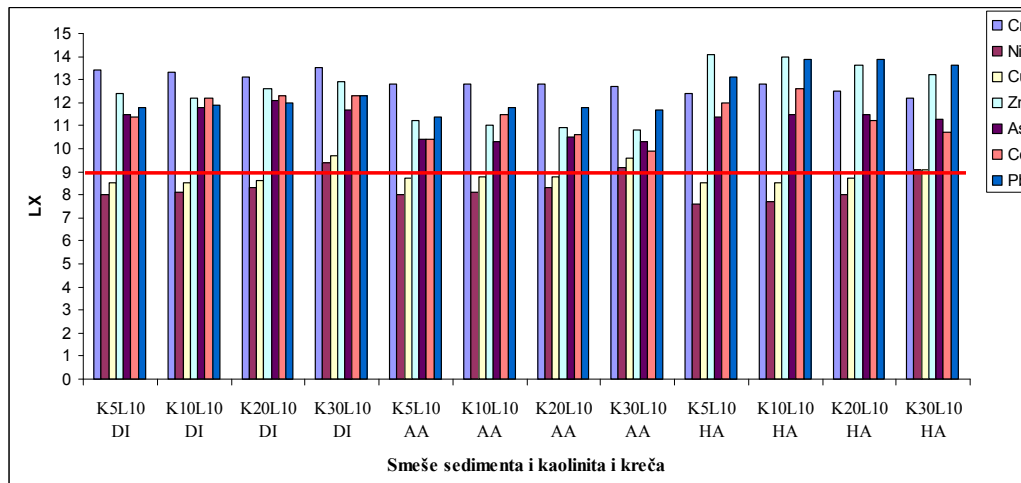
- $2,1E-09 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $5,3E-14 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru dejonizovane vode,
- $2,1E-09 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $6,5E-13 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru sirćetne kiseline,
- $4,2E-09 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $7,0E-13 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru huminske kiseline.

Prema *Nathwaniju i Phillipsu* (1980), na osnovu koeficijenata difuzije, metali se u ovim smešama mogu smatrati praktično imobilisanim sa koeficijentima difuzije manjim od $E-09 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, i to u sva tri korišćena rastvora za izluživanje. Ovo je u skladu sa literaturnim podacima dobijenim za ove smeše (*Dermatas et al., 2004, Moon i Dermatas, 2006*).

Ukoliko koristimo LX vrednosti (*Environment Canada, 1991*) kao kriterijum za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada, tretman kontaminiranog sedimenta sa kaolinitom i krečom sa ovog aspekta smatra se efikasnim u slučaju smeše sa 30% kaolinita i 10% kreča, jer su za sve ispitivane metale LX vrednosti veće od 9 u sva tri rastvora za izluživanje.

Tabela 29. Srednji difuzijski koeficijenti \overline{De} (cm^2s^{-1}) metala u S/S smešama sa kaolinitom i krečom

		\overline{De} cm^2s^{-1}			
		K5L10	K10L10	K20L10	K30L10
DI	Cr	1,5E-13	1,0E-13	1,0E-13	5,3E-14
	Ni	2,1E-09	2,9E-09	3,2E-09	8,7E-10
	Cu	7,4E-10	7,4E-10	8,2E-10	4,0E-11
	Zn	9,2E-12	1,8E-13	5,0E-13	6,5E-13
	As	7,9E-12	8,2E-12	8,6E-12	9,0E-12
	Cd	2,7E-11	3,4E-11	3,5E-11	4,5E-11
	Pb	3,1E-12	3,8E-12	4,1E-12	5,1E-12
AA pH 3.25	Cr	3,9E-13	4,8E-13	5,4E-13	6,5E-13
	Ni	2,1E-09	2,4E-09	3,0E-09	4,0E-09
	Cu	3,0E-09	3,5E-09	3,6E-09	4,1E-09
	Zn	1,1E-10	1,4E-10	1,9E-10	3,6E-10
	As	5,0E-10	7,9E-10	8,6E-10	8,6E-10
	Cd	1,6E-10	2,2E-10	2,3E-10	3,1E-10
	Pb	4,4E-12	5,2E-12	5,3E-12	5,8E-12
HA 20 mg TOC l ⁻¹	Cr	5,3E-13	5,6E-13	5,7E-13	6,5E-13
	Ni	4,6E-09	5,3E-09	5,8E-09	6,0E-09
	Cu	4,2E-09	5,0E-09	5,6E-09	5,6E-09
	Zn	1,9E-14	2,3E-14	3,1E-13	3,1E-13
	As	3,1E-11	6,6E-12	7,2E-12	7,8E-12
	Cd	1,1E-10	1,2E-10	1,2E-10	3,2E-10
	Pb	1,2E-13	5,2E-14	6,0E-14	7,0E-13

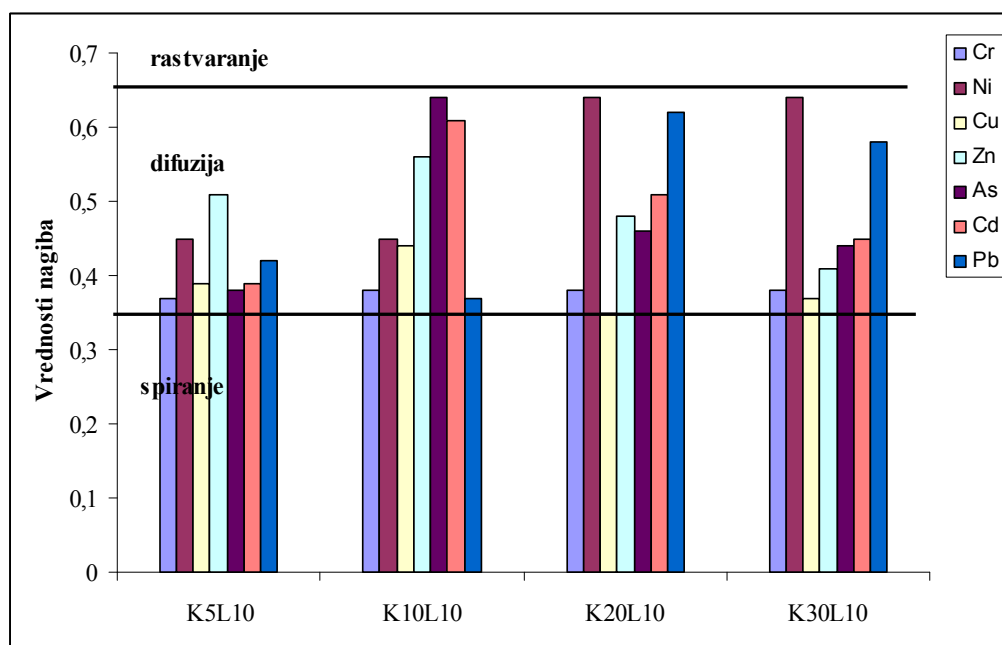


Slika 51. Srednji indeksi izluživanja (\overline{LX}) u smešama sedimenta i kaolinita i kreča; (—) \overline{LX} kriterijum za efikasnost tretmana

Smeša sa 5, 10 i 20% kaolinita i 10% kreča su pogodne za odlaganje na deponiju jer je \overline{LX} vrednosti za Ni i Cu u slučaju sva tri korišćena rastvora za izluživanje je

između 8 i 9, izuzev smeša sa 5 i 10% kaolinita i 10% kreča čije LX vrednosti za Ni su ispod 8.

Dugoročni mehanizam izluživanja metala kao i za prethodne smeše određen je pomoću difuzionog modela *de Groot i van der Sloot* (1992). Vrednosti nagiba iz zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena su prikazani na slici 52, i može se zaključiti da je u svim smešama dominantan mehanizam izluživanja difuzija, što je u skladu sa literaturnim podacima za ovakve smeše (*Dermatas et al., 2004*).



Slika 52. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše sedimenta i kaolinita i kreča

Koncentracija metala u svim smešama kaolinita i kreča i sedimenta je ispod graničnih vrednosti propisanih TCLP testom (*SW-846, 1984; USEPA, 1996*).

Standardni nemački test izluživanja DIN 38414-4 takođe je izveden na ovim smešama, a rezultati su prikazani u tabeli 30. Prema rezultatima DIN testa, a u poređenju sa LAGA Z2-vrednostima, koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (*LAGA, 1986*), samo smeša sa 30% kaolinita i 10% kreča se može koristiti u građevinske svrhe jer zadovoljava sve propisane kriterijume. Ipak, čak i ova smeša u poređenju sa kriterijumima za deponovanje koje propisuje Evropska Unija (*2003/33/EC*), spada u neopasan otpad a ne u inertan, zbog koncentracija Ni koje prelaze granične vrednosti. Ostale smeše pored koncentracija Ni, imaju i povećan sadržaj Cu, pa i sa tog aspekta spadaju u neopasan otpad.

Na osnovu svih rezultata, jasno je uočljivo da je najuspešnija smeša sa 30% kaolinita i 10% kreča, jer je u najvećem broju slučajeva zadovoljila ispitivane kriterijume.

Tabela 30. Izluživanje metala u DIN 3841-4 testu

Parametar	pH	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
K5L10	9,2	0,18	5,71	9,76	0,19	0,005	0,44
K10L10	9,5	0,12	4,99	3,35	0,11	0,002	0,32
K20L10	9,8	0,16	1,82	2,39	0,12	0,002	0,40
K30L10	10,2	0,09	0,98	1,75	0,07	0,002	0,20
Vrednosti LAGA Z2*	7,0- 12,5	1	1	2	4	0,05	1
A*		0,5	0,4	2	4	0,04	0,5
B*	≥6	10-70	10-40	50-100	50-200	1-5	10-50

*Z2 gornja preporučljiva vrednost korišćenja; A maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao inertnog L/S=10 (L/kg); B maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao neopasnog L/S=10(L/kg) (LAGA, 1996; 2003/33/EC)

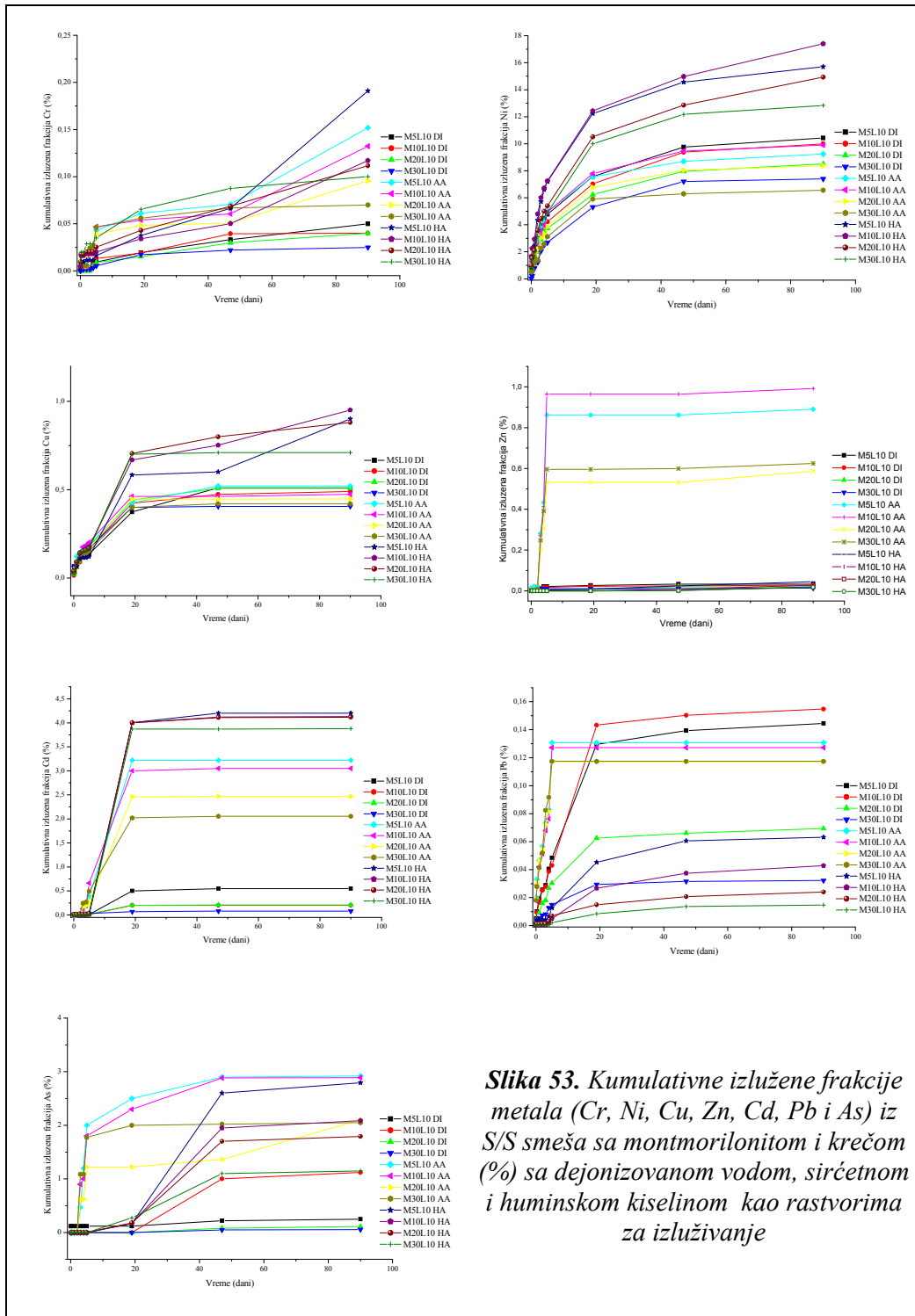
5.3.8. **Tretman kontaminiranog sedimenta sa montmorilonitom i krečom u smeši**

Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa montmorilonitom i krečom nakon 90 dana kada je kao rastvor za izluživanje korišćena dejonizovana voda kretala se u opsegu (slika 53):

- od 0,02 % do 0,05 % za hrom,
- od 0,88 % do 1,0 % za nikal,
- od 0,40 % do 0,51 % za bakar,
- od 0,01 % do 0,03 % za cink,
- od 0,08 % do 0,55 % za kadmijum,
- od 0,03 % do 0,15 % za olovo, i
- od 0,05 % do 1,1 % za arsen.

Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa montmorilonitom i krečom nakon 90 dana kada je kao rastvor za izluživanje korišćena sirćetna kiselina kretala se u opsegu (slika 53):

- od 0,07 % do 0,15 % za hrom,
- od 6,5 % do 8,0 % za nikal,
- od 0,42 % do 0,52 % za bakar,
- od 0,58 % do 0,99 % za cink,
- od 2,0 % do 3,2 % za kadmijum,
- od 0,11 % do 0,13 % za olovo, i
- od 2,0 % do 2,9 % za arsen.



Slika 53. Kumulativne izdužene frakcije metala (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb i As) iz S/S smeša sa montmorilonitom i krečom (%) sa dejonizovanom vodom, sirćetnom i huminskom kiselinom kao rastvorima za izluživanje

Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa montmorilonitom i krečom nakon 90 dana kada je kao rastvor za izluživanje korišćena huminska kiselina kretala se u opsegu (slika 53):

- od 0,07 % do 0,08 % za hrom,
- od 2,2 % do 3,0 % za nikal,
- od 0,71 % do 0,90 % za bakar,
- od 0,01 % do 0,04 % za cink,
- od 3,8 % do 4,2 % za kadmijum,
- od 0,01 % do 0,06 % za olovo, i
- od 1,1 % do 2,8 % za arsen.

Ukoliko kumulativne izlužene procenete metala iz S/S smeša sa montmorilonitom i krečom, posmatramo kao kriterijum efiksanosti tretmana, onda se tretman može smatrati vrlo uspešnim, jer za sve metale u rastvoru dejonizovane vode procenat izluživanja ne prelazi 1 %. Procenati izluživanja Cr, Cu, Zn i Pb i u rastvoru sirćetne kiseline i huminske kiseline takođe ne prelaze 1. Sa povećanjem udela montmorilonita u smešama, došlo je i do smanjenja kumulativnog procenta izluženih metala. Ovo su za As zaključili i *Dermatas et al.* (2004), a takođe su pokazali da da je dodatkom kreča u smešu sa 15% montmorilonita došlo do 91% smanjenja izluživanja As. U poređenju navedenih rezultata sa izluživanjem metala iz S/S smeša sa montmorilonitom, možemo doći do sličnog zaključka, da se procenat izluživanja metala smanjio u smešama sedimenta i montmorilonita sa dodatkom kreča, u poređenju sa istim smešama bez dodatka kreča.

Koncentracije Cr, Zn i As za sve smeše su ispod MDK metala za I/II klasu prema aktuelnom nacionalnom Pravilniku (*Sl. glasnik SRS 31/82*). Za smeše sa 20 i 30 % montmorilonita i 10 % kreča, koncentracije Cd takođe pripadaju I/II klasi. Koncentracije Ni, Cu i Pb izluženim iz smeše sa 30% montmorilonita i 10 % su ispod MDK metala za III/IV klasu. Takođe, ovo se može tvrditi i za smešu sa 20% montmorilonita i 10% kreča u pogledu koncentracija Cd i Pb. Koncentracije Ni, Cu i Cd za smeše sa 5 i 10% montmorilonita i 10% kreča ne zadovoljavaju ove kriterijume.

Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala poredimo sa vrednostima propisanim ICPDR direktivom (2002), možemo doći do zaključka da koncentracije Pb spadaju u V klasu, As u III, a Zn i Cr u II klasu za sve smeše. Koncentracije Ni, Cu i Cd izlužene iz smeša sa 5 i 10% montmorilonita i 10% kreča spadaju u V klasu. Smeše sa 20 i 30 % montmorilonita otpuštaju manje koncentracije metala, odnosno izlužene koncentracije Ni spadaju u III klasu, Cu i Cd u IV klasu za ove dve smeše.

Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala poredimo sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (2003/33/EC), u rastvoru dejonizovane vode, sve smeše se mogu svrstati u inertan otpad sa aspekta koncentracija Zn i As, a smeša sa 30% montmorilonita i 10% kreča i sa aspekta koncentracija Cr, Cd i Pb. Smeša sa 20% montmorilonita i 10% kreča takođe spada u inertan otpad u pogledu koncentracija Cr. Sve ostale smeše se mogu klasifikovati kao neopasan otpad, sem smeše sa 5% montmorilonita i 10% kreča, koja se u slučaju koncentracija Ni, klasifikuje kao opasan otpad. U rastvoru sirćetne kiseline, inertnim otpadom se može smatrati samo smeša sa 30% montmorilonita i 10% kreča sa aspekta koncentracija Cr i Zn, a u slučaju ostalih metala, ova smeša se klasifikuje kao neopasan otpad. Ostale smeše se takođe mogu smatrati neopasnim otpadom, osim smeša sa 5 i 10 % montmorilonita i 10% kreča sa aspekta koncentracija Ni i Cd koje ih svrstavaju u opasan otpad. U rastvoru huminske kiseline, u pogledu koncentracija Zn sve smeše su inertan otpad, a smeša sa 30% montmorilonita i 10% kreča se može smatrati inertnom još u slučaju Cr, As i Pb. Opasnim otpadom se smatraju samo

smeše sa 5 i 10 % montmorilonita i 10% kreča u pogledu koncentracija Ni, dok su svi ostale metali u opsegu koncentracija za neopasan otpad.

Ovo je od do sad ispitivanih smeša, najefikasniji rezultat, jer se smeša sa 30% montmorilonita i 10 % kreča, pored toga što otpušta metale u vrlo malom procentu i u poređenju sa pravilnicima, pokazala kao vrlo efikasna u imobilizaciji metala.

Difuzioni koeficijenti prikazani su u tabeli 31 i kretali su se u opsegu:

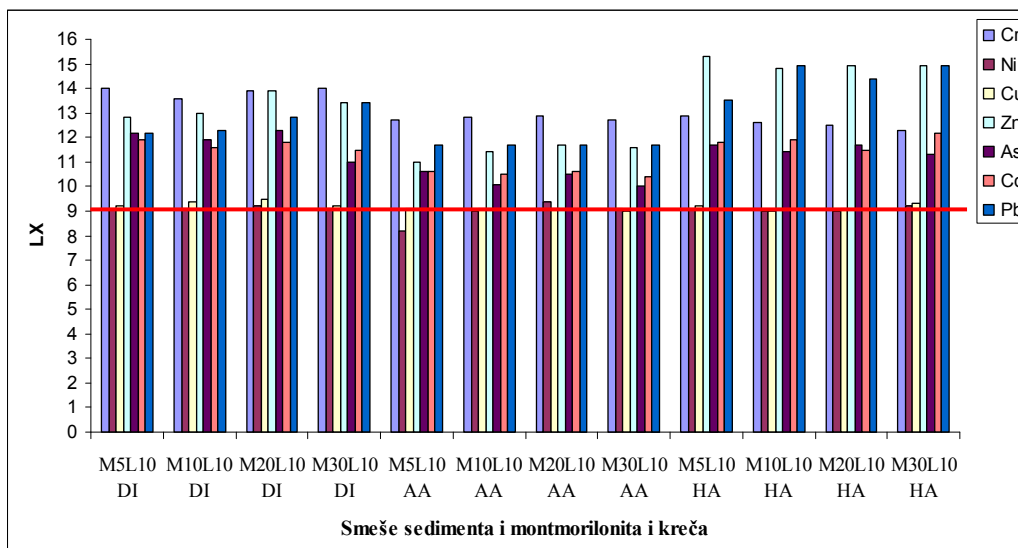
- od $4,2E-10 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $8,2E-14 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru dejonizovane vode,
- od $1,1E-09 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $7,5E-13 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru sirćetne kiseline, i
- od $2,3E-09 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $8,4E-14 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u rastvoru huminske kiseline.

Tabela 31. Srednji difuzioni koeficijenti \overline{De} (cm^2s^{-1}) metala u S/S smešama sa montmorilonitom i krečom

		$\overline{De} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$			
		M5L10	M10L10	M20L10	M30L10
DI	Cr	3,8E-14	4,5E-14	6,3E-14	7,3E-14
	Ni	1,2E-10	2,5E-10	4,6E-10	5,9E-10
	Cu	4,2E-09	4,3E-09	5,3E-09	6,7E-09
	Zn	2,9E-13	3,1E-13	3,7E-14	4,5E-13
	As	1,8E-12	2,9E-12	3,5E-12	4,5E-12
	Cd	3,3E-11	4,9E-11	5,8E-11	6,3E-11
	Pb	1,1E-12	8,6E-13	9,8E-13	8,2E-14
AA pH 3.25	Cr	5,4E-13	5,8E-13	6,5E-13	7,5E-13
	Ni	1,1E-09	2,0E-09	2,0E-09	4,3E-09
	Cu	1,8E-09	2,0E-09	2,6E-10	3,4E-10
	Zn	1,7E-10	2,2E-10	7,4E-11	8,0E-11
	As	3,3E-10	3,5E-10	4,3E-10	5,2E-10
	Cd	1,4E-10	2,2E-10	3,2E-10	3,8E-10
	Pb	5,7E-12	6,3E-12	7,0E-12	7,6E-12
HA 20 mg TOC l ⁻¹	Cr	2,0E-13	3,4E-13	4,6E-13	7,4E-13
	Ni	2,3E-09	2,9E-09	3,5E-09	4,2E-09
	Cu	5,5E-10	5,5E-10	6,2E-10	7,0E-10
	Zn	7,3E-14	7,9E-14	8,0E-14	8,4E-14
	As	1,6E-11	2,2E-11	2,4E-12	3,2E-11
	Cd	1,2E-10	1,2E-10	1,4E-10	1,4E-10
	Pb	6,7E-14	7,5E-14	7,4E-14	8,2E-14

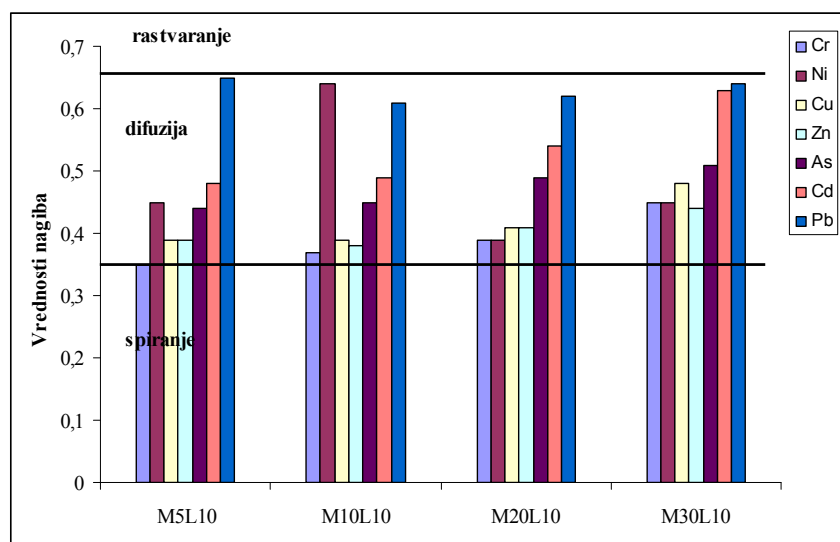
Pojedinačni difuzioni koeficijenti su se generalno kretali od $E-09 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (umereno mobilni) do $E-15 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (imobilisani) (Nathwani i Phillips, 1980), što ukazuje na dobru efikasnost procesa. Ovo su pokazali i Dermatas et al. (2004) u smešama zemljišta koje sadrži As. Najmanje mobilni, u sva tri rastvora pokazali su se Cr, Zn, As i Pb i to u smeši sa 30% montmorilonita i 10% kreča.

Na slici 54 su prikazani indeksi izluživanja u smešama sa montmorilonitom i krečom. Ukoliko koristimo LX (Environment Canada, 1991) kao kriterijum za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada, svi ispitivani uzorci mogu se kontrolisano koristiti sa indeksima izluživanja od 9 do 15, osim smeše sa 5% montmorilonita i 10 % kreča čiji je LX u slučaju Ni u sirćetnoj kiselini 8,2, te se ona može odlagati na deponije.



Slika 54. Srednji indeksi izluživanja (\overline{LX}) u smešama sedimenta i montmorilonita i kreča; (—) LX kriterijum za efikasnost tretmana

Dugoročni mehanizam izluživanja metala kao i za prethodne smeše određen je pomoću difuzionog modela *de Groot i van der Sloot* (1992). Vrednosti nagiba iz zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena su prikazane na slici 55. Može se zaključiti da je dominantan mehanizam izluživanja difuzija, jer se vrednosti nagiba za sve metala kreću od 0,35 do 0,64. Ovo je u skladu sa literaturnim podacima – *Dermatas et al.* (2004) su dobili vrednosti od 0,49 i 0,47 za As za smeše sa 15 i 30% montmorilonita i 10 % kreča. Takođe *Moon i Dermatas* (2006) su za izluživanje Pb pokazali da je dominantan mehanizam izluživanja difuzija sa vrednosti nagiba 0,63 za smešu sa 30% montmorilonita i 10% kreča.



Slika 55. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše sedimenta i montmorilonita i kreča

Za sve smeše sedimenta i montmorilonita i kreča koncentracija metala je ispod graničnih vrednosti regulisanih TCLP testom (*SW-846, 1984; USEPA, 1996*).

Standardni nemački test izluživanja DIN 38414-4 je izveden na ovim smešama, a rezultati su prikazani u tabeli 32. Materijali u kojima su koncentracije metala iznad LAGA Z2-vrednosti, koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (*LAGA, 1986*), ne mogu se koristiti već moraju biti na odgovarajući način deponovani ili podvrgnuti dodatnom tretmanu kako bi se smanjilo oslobađanje polutanata. Vidi se da koncentracije metala ne prelaze ovu vrednost za smeše sa 20 i 30 % montmorilonita i 10 % kreča, dok smeše sa 5 i 10 % montmorilonita i 10 % kreča prelaze granične vrednosti za Cu i Ni.

Tabela 32. Izluživanje metala u DIN 3841-4 testu

Parametar	pH	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
M5L10	8,4	0,11	3,96	2,32	0,09	0,03	0,29
M10L10	8,8	0,16	1,50	2,12	0,07	0,03	0,17
M20L10	8,8	0,22	0,75	1,97	0,04	0,02	0,09
M30L10	8,9	0,21	0,35	1,95	0,05	0,01	0,03
Vrednosti LAGA Z2*	7,0- 12,5	1	1	2	4	0,05	1
A*		0,5	0,4	2	4	0,04	0,5
B*	≥6	10-70	10-40	50-100	50-200	1-5	10-50

*Z2 gornja preporučljiva vrednost korišćenja; A maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao inertnog L/S=10 (L/kg); B maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao neopasnim L/S=10(L/kg) (*LAGA, 1996; 2003/33/EC*)

Što se tiče kriterijuma za deponovanje otpada koje propisuje Evropska unija (*2003/33/EC*), smeša sa 30 % montmorilonita i 10 % kreča se može smatrati inertnim otpadom u pogledu koncentracije svih metala. Ostale smeše se mogu smatrati inertnim sa aspekta koncentracija Cr, Zn, Cd i Pb, dok se neopasnim smatraju u pogledu koncentracija Ni i Cu.

Sa obzirom na izloženo, može se zaključiti da je tretman sa montmorilonitom i krečom generalno vrlo uspešan u imobilizaciji metala, a smeša sa 30 % montmorilonita i 10 % kreča se može smatrati najefikasnijom, ne samo u ovom tretmanu, već i u prethodno ispitanim tretmanima, jer zadovoljava sve navedene kriterijume.

5.3.9. Tretman kontaminiranog sedimenta sa cementom i krečom u smeši

Za tretman sedimenta sa cementom i krečom, odabrana je samo jedna smeša, sa 5 % cementa i 10 % kreča. Ovo je urađeno prema literaturnim podacima (*Dutré et al., 1998; Singh i Pant; 2006; Kundu i Gupta, 2008*), jer se takva smeša pokazala kao najefikasnija u imobilizaciji metala.

Kumulativna izlužena frakcija metala iz ove smeše u rastvoru dejonizovane vode, sirćetne i huminske kiseline, kretala se u opsegu (slika 56):

- od 0,05 % do 0,15 % za hrom,
- od 0,65 % do 3,5 % za nikal,
- od 0,1 % do 1,0 % za bakar,
- od 0,01 % do 0,42 % za cink,
- od 0,05 % do 1,2 % za kadmijum,
- od 0,03 % do 0,15 % za olovo, i
- od 0,17 % do 1,0 % za arsen.

Najmanji procenat metala izlužio se u rastvoru dejonizovane vode, a najveći u rastvoru sirćetne kiseline. Ukoliko kao kriterijum efikasnosti posmatramo procenat izluženih metala onda je tretman sa krečom i cementom vrlo efikasan za sve metale u svim ispitivanim rastvorima. Tretman sedimenta se cementom i krečom u smeši je znatno efikasniji, jer su se u manjem procentu oslobađali metali nego iz smeša sa cementom i krečom korištenim pojedinačno.

Ovo je u skladu sa literaturnim podacima koji se odnose na tretman arsenom kontaminiranog zemljišta smešom kreča i cementa ali se pokazalo i ovde, u slučaju sedimenta kontaminiranog metalima, da je efikasnije korišćenje smeše cementa i kreča nego njihova pojedinačna primena u S/S tretmanima (*Dutré i dr., 1998; Singh i Pant; 2006; Kundu i Gupta, 2008; Prica, 2008*).

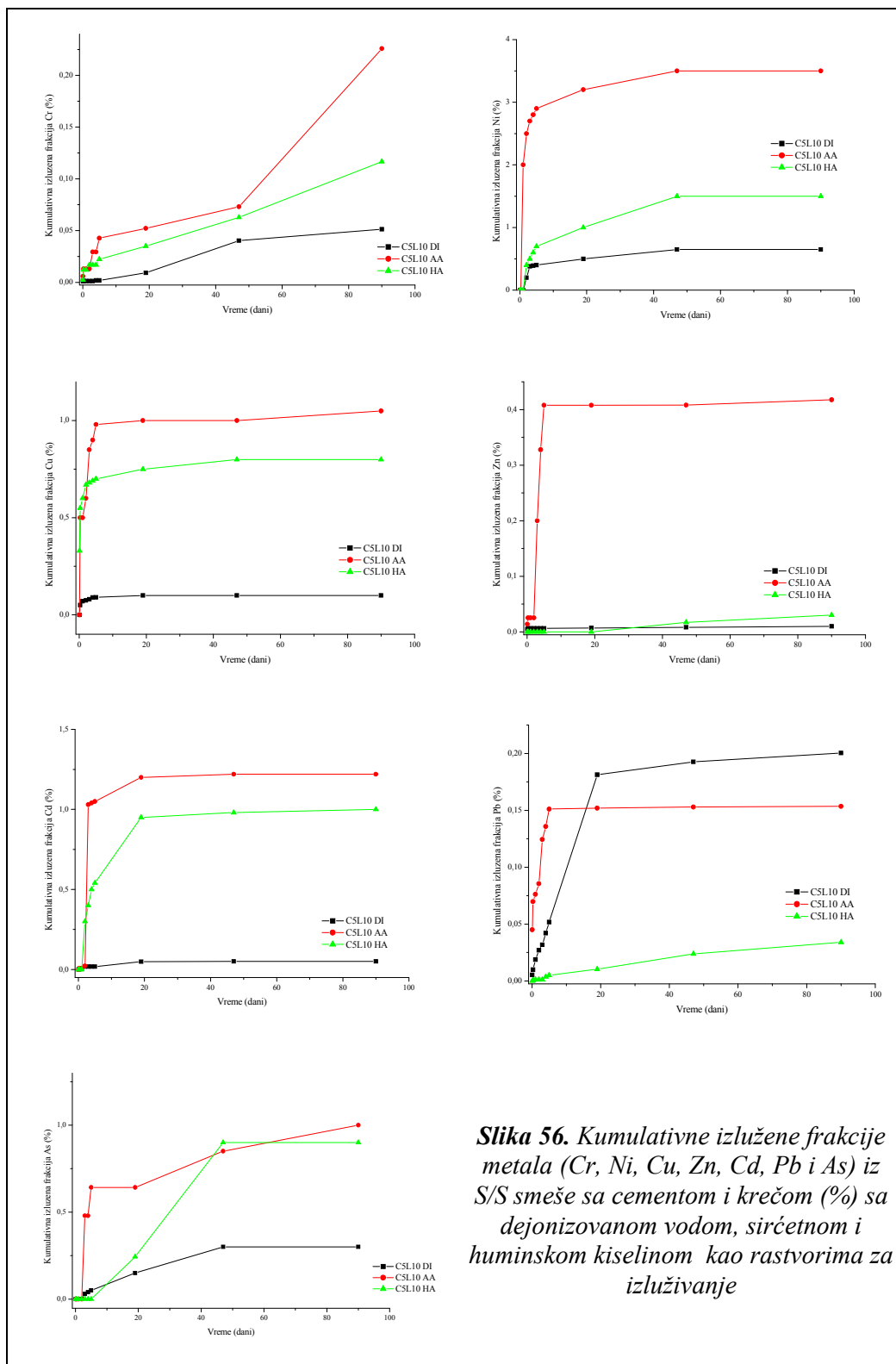
Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala poredimo sa aktuelnim nacionalnim Pravilnikom (*Sl. glasnik SRS 31/82*), izlužene koncentracije Cr, Zn i As spadaju u I/II klasu, a ostalih metala u III/IV klasu. Koncentracije nijednog metala nisu iznad dozvoljenih vrednosti propisanih ovim Pravilnikom.

Na osnovu ICPDR direktive (2002) može se zaključiti da je ova smeša među najefikasnijim u imobilizaciji metala od svih do sad ispitivanih, jer koncentracije izluženih metala ne prelaze granične vrednosti za IV klasu, pa tako izlužene koncentracije Cr, Ni i Zn čine II klasu, Cu i As III klasu, a Cd i Pb IV klasu.

Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala poredimo sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (*2003/33/EC*), u rastvoru dejonizovane vode smeša se može smatrati inertnom sa aspekta koncentracija Cr, Zn i As, a neopasnom u pogledu ostalih metala. U rastvoru sirćetne kiseline, na osnovu koncentracija As smeša se može svrstati u inertan otpad, a u pogledu koncentracija ostalih metala u neopasan otpad. U rastvoru huminske kiseline, u pogledu koncentracija Zn i As smeša spada u inertni otpad, a u pogledu ostalih metala u neopasan otpad. Ako uporedimo ove rezultate sa cementom ili krečom pojedinačno, možemo ponovo zaključiti da se bolji rezultati imobilizacije dobijaju kada su ova dva agensa u smeši.

Srednje vrednosti koeficijenata difuzije za tretirani sediment su se kretale od (tabela 33) $1,7E-09 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $1,8E-14 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Svi metali se mogu smatrati praktično imobilisanim u sva tri ispitivana rastvora (*Nathwani i Phillips, 1980*), osim Ni i Cu u rastvoru sirćetne kiseline čiji su koeficijenti difuzije $1,7E-09 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ i $9,7E-09 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, pa se mogu smatrati umereno mobilnim. Najniže vrednosti koeficijenata difuzije bile

su za Cr, Zn, As i Pb, te se tretman ovim agensima može smatrati najefikasnijim za ove metale.

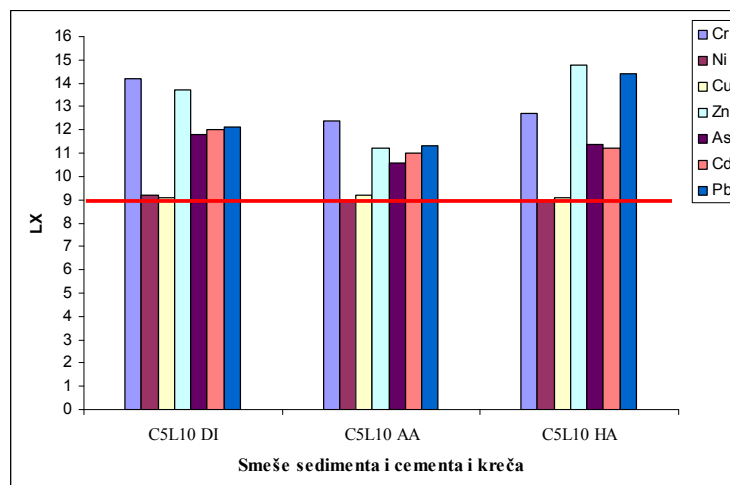


Slika 56. Kumulativne izlužene frakcije metala (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb i As) iz S/S smeše sa cementom i krečom (%) sa dejonizovanom vodom, sirćetnom i huminskom kiselinom kao rastvorima za izluživanje

Tabela 33. Srednji difuzioni koeficijenti \overline{De} (cm^2s^{-1}) metala iz S/S smeše sa cementom i krečom

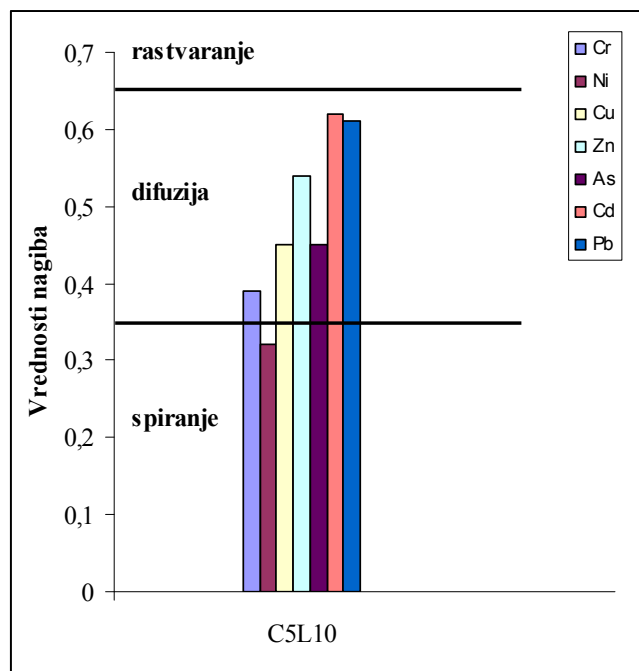
		\overline{De} cm^2s^{-1}
		CSL10
DI	Cr	1,8E-14
	Ni	1,3E-10
	Cu	3,6E-10
	Zn	4,9E-14
	As	4,4E-12
	Cd	3,2E-11
	Pb	1,2E-12
AA pH 3.25	Cr	7,6E-13
	Ni	9,7E-09
	Cu	1,7E-09
	Zn	5,3E-12
	As	1,5E-12
	Cd	1,3E-10
	Pb	1,2E-11
HA 20 mg TOC l ⁻¹	Cr	2,8E-13
	Ni	3,7E-10
	Cu	9,8E-10
	Zn	1,8E-14
	As	1,2E-12
	Cd	1,3E-10
	Pb	1,1E-14

Ukoliko koristimo LX vrednosti (*Environment Canada, 1991*) kao kriterijum za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada, tretman kontaminiranog sedimenta sa cementom i krečom sa ovog aspekta smatra se efikasnim, jer ni za jedan metal nije dobijena vrednost ispod 9, pa se tako ova smeša može kontrolisano upotrebljavati (slika 57). Vrednosti LX ukazuju i na tip fiksacije (*Malviya i Chauhandru, 2006*) pa se može zaključiti da Ni, Cu, As, Cd i Pb verovatno stabilizovani fizičkom interakcijom sa hidracionim proizvodima cementa.



Slika 57. Srednji indeksi izluživanja (\overline{LX}) u smeši sedimenta i cementa i kreča; (—) LX kriterijum za efikasnost tretmana

Dugoročni mehanizam izluživanja metala kao i za prethodne smeše određen je pomoću difuzionog modela *de Groot i van der Sloot* (1992). Vrednosti nagiba iz zavisnosti kumulativne izlužena frakcija metala i vremena kao i koeficijenti korelacije prikazane su na slici 58. U skladu sa literaturnim podacima, kao mehanizam izluživanja preovlađuje difuzija (*Prica, 2008*), osim za Ni gde kao mehanizam preovladava spiranje sa površine.



Slika 58. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše sedimenta i cementa i kreča

Koncentracije metala posle TCLP testa u smeši sedimenta, kreča i cementa su bile ispod graničnih vrednosti (*SW-846, 1984; USEPA, 1996*).

Standardni nemački test izluživanja DIN 38414-4 takođe je izveden na ovoj smeši, a rezultati su prikazani u tabeli 34. Materijali u kojima su koncentracije metala iznad LAGA Z2-vrednosti, koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (*LAGA, 1986*), ne mogu se koristiti već moraju biti na odgovarajući način deponovani ili podvrgnuti dodatnom tretmanu kako bi se smanjilo oslobađanje polutanata.

Koncentracije svih metala zadovoljavaju ove kriterijume, pa se ova smeša može koristiti u građevinske svrhe. Na osnovu parametara koje propisuje EU (*2003/33/EC*), možemo zaključiti da sa aspekta koncentracija svih metala ova smeša spada u inertan otpad.

Na osnovu rezultata može se doći do zaključka da je tretman sa cementom i krečom u smeši jedan od najuspešnijih do sada ispitivanih, jer smeša cementa i kreča zadovoljava sve ispitivane kriterijume, sa vrlo zadovoljavajućim rezultatima

Tabela 34. Izluživanje metala u DIN 3841-4 testu

Parametar	pH	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
C5L10	12,0	0,39	0,40	1,41	0,16	0,01	0,40
Vrednosti LAGA Z2*	7,0- 12,5	1	1	2	4	0,05	1
A*		0,5	0,4	2	4	0,04	0,5
B*	≥6	10-70	10-40	50-100	50-200	1-5	10-50

*Z2 gornja preporučljiva vrednost korišćenja; A maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao inertnog L/S=10 (L/kg); B maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao neopasnog L/S=10(L/kg) (LAGA, 1996; 2003/33/EC)

5.3.10. Tretman kontaminiranog sedimenta sa letećim pepelom i krečom i zeolitom i krečom u smeši

Za izluživanje smeša sa letećim pepelom i krečom i zeolitom i krečom korištena je samo dejonizovana voda. Kumulativna izlužena frakcija metala iz smeša sa letećim pepelom i krečom (slika 59), kretala se u opsegu:

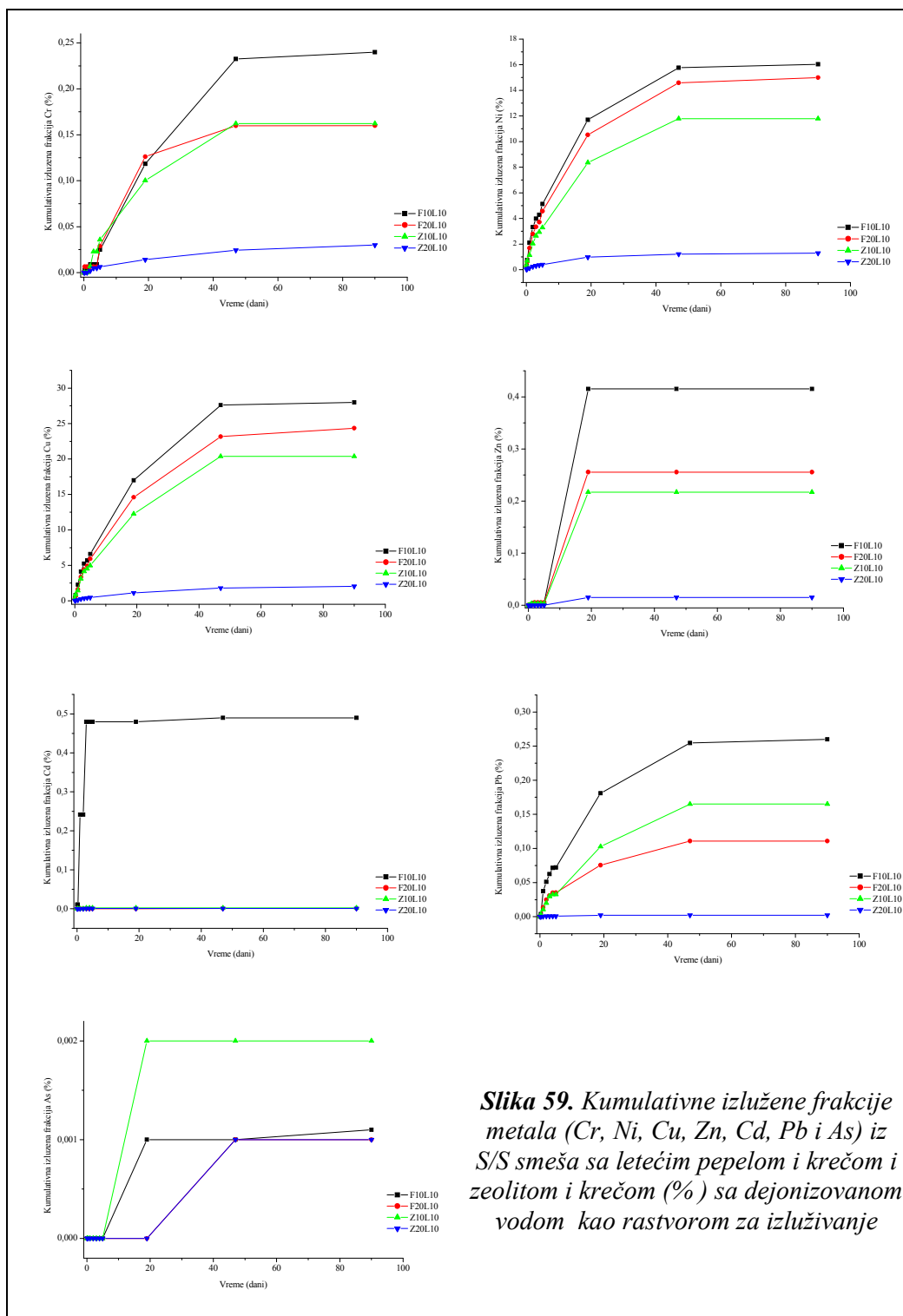
- od 0,16 % do 0,24 % za hrom,
- od 14 % do 16 % za nikal,
- od 24 % do 27 % za bakar,
- od 0,25 % do 0,41 % za cink,
- od 1E-03 % do 0,49 % za kadmijum,
- od 0,11 % do 0,26 % za olovo, i
- od 1E-03 % do 0,001 za arsen.

Efikasnija je bila smeša sa 20 % letećeg pepela i 10 % kreča, od smeše sa 10 % letećeg pepela i 10 % kreča, sa manjim procentom izluženih metala. Izuzev nikla i bakra, procenat izluženih metala nije prelazio 0,25 %. Ovaj tretman je vrlo efikasan bio za Cr, Zn, Pb, a najefikasniji u imobilizaciji Cd i As.

U poređenju izluženih koncentracija sa važećim nacionalnim Pravilnikom (*Sl. glasnik SRS 31/82*), možemo zaključiti da su koncentracije Cr, Zn, As i Cd ispod MDK za I/II klasu, za obe smeše. U III/IV klasu spada Pb za smešu sa 20 % letećeg pepela i 10 % kreča, a Cu i Ni za obe smeše prelaze granične koncentracije.

Na osnovu ICPDR direktive (2002), koncentracije Ni, Cu i Pb spadaju u V klasu, ali zato koncentracije Cr, As i Cd spadaju u II klasu. Izlužene koncentracije Zn za smešu sa 10 % letećeg pepela i 10 % kreča spadaju u IV klasu, a za smešu sa 20 % letećeg pepela i 10 % kreča Zn spada u III klasu. Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala poredimo sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (*2003/33/EC*), sa aspekta As i Cd obe smeše spadaju u inertan otpad, a smeša sa 20 % letećeg pepela i 10 % kreča spada u inertan otpad i sa aspekta Zn. Obe smeše se

moгу klasifikovati kao opasan otpad u pogledu koncentracija Cu i Ni, dok se sa aspekta ostalih metala klasifikuju kao neopasan otpad.



Slika 59. Kumulativne izlužene frakcije metala (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb i As) iz S/S smeša sa letećim pepelom i krečom i zeolitom i krečom (%) sa dejonizovanom vodom kao rastvorom za izluživanje

Dermatas i Meng (2003) su pokazali značajnu imobilizaciju hroma iz zemljišta sa dodatkom kreča i letećeg pepela. Zaključili su da se leteći pepeo u ovoj smeši ponaša kao redukujući agens, i da Cr^{6+} prelazi u Cr^{3+} , pa se tako efikasno imobilizuje jer je u prisustvu kreča visoka vrednost pH, pa Cr^{3+} gradi nerastvorne hidrokside.

Singh i Pant (2006) su pokazali efikasnu imobilizaciju Pb, Cd, Zn i Cr u smešama sa cementom i letećim pepelom. Takođe su zaključili da se otpad koji sadrži arsen vrlo dobro imobilizuje sa dodatkom cementa, letećeg pepela i kalcijum – hidroksida, što rezultuje formiranju kalcita koji zatvara pore na solidifikovanom uzorku i omogućava formiranje kalcijum arsenita, gde se kalcijum iz cementa ili kreča ponaša kao vezivno sredstvo.

Kumulativna izlužena frakcija metala iz smeša sa zeolitom i krečom (slika 59), kretala se u opsegu:

- od 0,03 % do 0,16 % za hrom,
- od 1,3 % do 11 % za nikal,
- od 2,0 % do 20 % za bakar,
- od 0,015 % do 0,22 % za cink,
- od 5,4E-04 % do 0,002 % za kadmijum,
- od 0,002 % do 0,16 % za olovo, i
- od 1E-03 % do 0,002 % za arsen.

Ukoliko kumulativnu izluženu frakciju metala posmatramo kao kriterijum efikasnosti, možemo doći do zaključka da je imobilizacija metala sa zeolitom i krečom u smeši bila vrlo uspešna za Cr, Zn, Cd, Pb i As, bez obzira na udeo zeolita. Sa povećanjem udela zeolita, tretman je vrlo efikasan i za Ni i Cu. Efikasnijom za imobilizaciju metala, se pokazala smeša sa 20% zeolita i 10% kreča, sa maksimalnom vrednošću od 2% izluženih metala nakon izluživanja od 90 dana.

Kumulativne izlužene koncentracije Cr, Zn, As i Cd ne prelaze MDK vrednosti za I/II klasu po aktuelnom nacionalnom Pravilniku (*Sl. glasnik SRS 31/82*) za obe smeše, a koncentracije Pb za smešu sa 20% zeolita i 10% kreča takođe. Koncentracije Ni i Cu, kao i u slučaju sa letećim pepelom, prelaze granične vrednosti. U poređenju sa ICPDR direktivom (1998), koncentracije Cu i Ni spadaju u V klasu, Cr, As i Cd u II klasu za obe smeše. Izlužene koncentracije zn za smešu sa 10% zeolita i 10% kreča spadaju u III klasu, a Pb u V klasu. Smeša sa 20% zeolita se pokazala efikasnijom u imobilizaciji ovih metala, pa na osnovu koncentracija Zn spada u II klasu, a Pb u III klasu. Na osnovu pravilnika za otpadne materije koje je ustanovila Evropska Unija (2003/33/EC), obe smeše se mogu smatrati inertnim otpadom sa aspekta koncentracija Zn, As, Cd i Cr, a smeša sa 20% zeolita i 10% kreča i sa aspekta koncentracija Pb. Ova smeša se kategoriše kao neopasan otpad u pogledu koncentracija Ni i Cu, a smeša sa 10% zeolita i 10% kreča se sa aspekta koncentracija ovih metala svrstava u opasan otpad.

Srednji difuzioni koeficijenti iz S/S smeša sa letećim pepelom i krečom i zeolitom i krečom prikazani su u tabeli 35. Pojedinačni difuzioni koeficijenti su se kretali od $E-08 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (umereno mobilni) do $E-18 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (imobilisani) (*Nathwani i Phillips, 1980*). U smešama sedimenta i letećeg pepela i kreča na osnovu srednjih vrednosti koeficijenata difuzije sledeći niz ukazuje na efikasnost imobilizacije: $Pb > Cr > Zn > Cd > As > Cu > Ni$. Efikasnijom u imobilizaciji metala pokazala se smeša sa 20 % letećeg pepela i 10 % kreča sa nižim vrednostima koeficijenta difuzije.

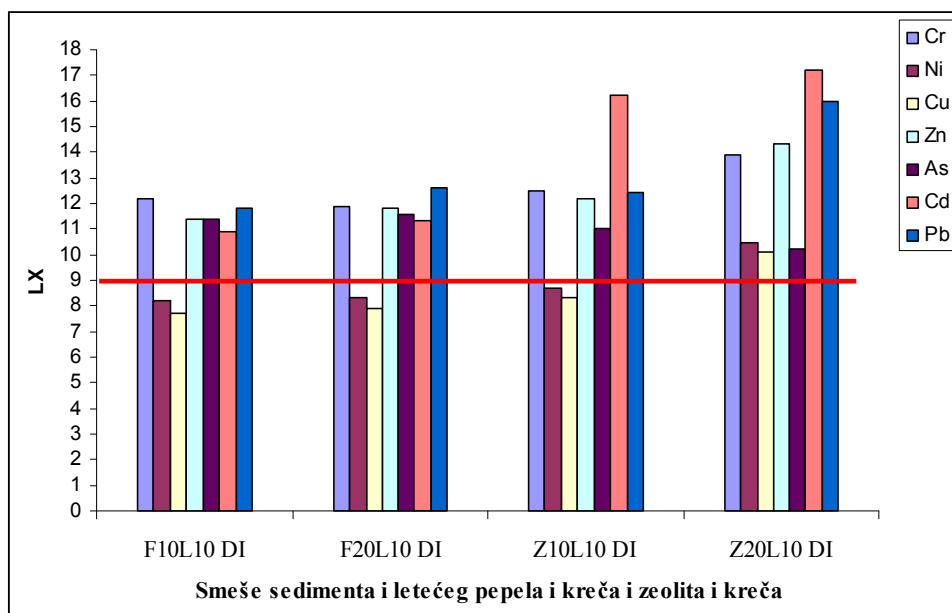
U smešama zeolita i kreča na osnovu vrednosti koeficijenata difuzije sledeći niz ukazuje na efikasnost imobilizacije: $Cd > Pb > Zn > Cr > As > Cu > Ni$. Kao i u

prethodnom slučaju, efikasnija u imobilizaciji metala bila je smeša sa 20% zeolita i 10 % kreča. Sudeći po koeficijentima difuzije imobilizacija metala je efikasnija u smešama sa zeolitom i krečom nego sa letećim pepelom i krečom.

Tabela 35. Srednji difuzioni koeficijenti \overline{De} (cm^2s^{-1}) metala u S/S smešama letećeg pepela i kreča i zeolita i kreča

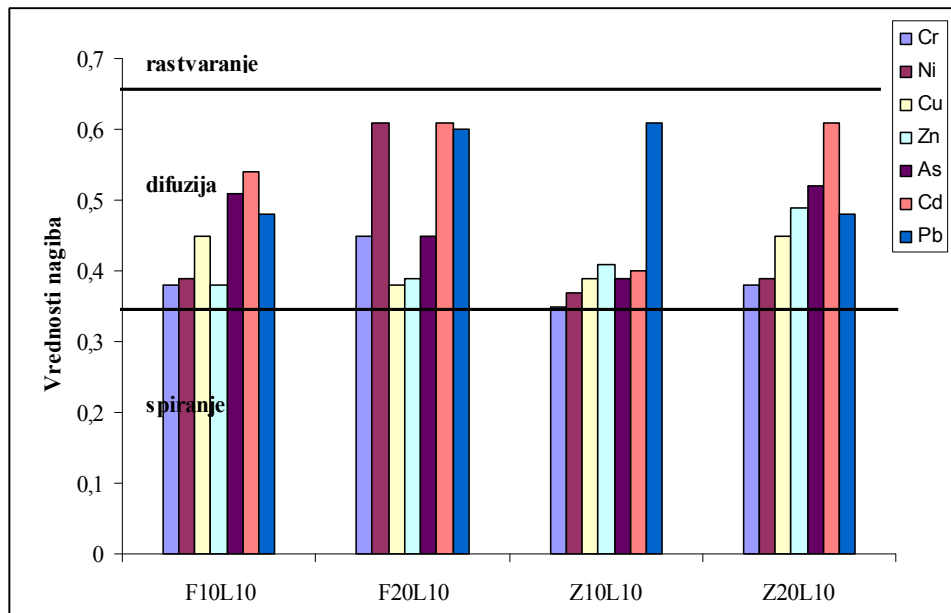
		\overline{De} cm^2s^{-1}			
		F10L10	F20L10	Z10L10	Z20L10
DI	Cr	5,9E-12	1,1E-13	3,5E-13	1,5E-14
	Ni	5,8E-09	9,6E-09	1,7E-09	3,3E-11
	Cu	1,7E-08	2,1E-08	5,5E-09	7,2E-11
	Zn	4,0E-12	5,4E-12	6,3E-13	5,7E-15
	As	3,9E-12	4,4E-12	9,2E-12	9,6E-12
	Cd	1,8E-11	5,0E-12	7,0E-17	6,6E-18
	Pb	1,5E-12	2,7E-13	3,6E-13	9,7E-17

Na slici 60. su prikazani indeksi izluživanja za ove smeše. Ukoliko koristimo LX (*Environment Canada, 1991*) kao kriterijum za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada, jedino se uzorak sa 20% zeolita može kontrolisano upotrebljavati jer su vrednosti LX za sve metale iznad 9. Smeša sa 10% zeolita i 10% kreča se mora odložiti na deponiju zbog LX vrednosti za Ni i Cu (8,7 i 8,3). Za smeše sa letećim pepelom i krečom se na osnovu ovog kriterijuma tretman može smatrati neuspešnim jer su LX vrednosti za Cu za obe smeše ispod 8 (7,7 i 7,9).



Slika 60. Srednji indeksi izluživanja (\overline{LX}) u smeši sedimenta letećeg pepela i kreča i zeolita i kreča; (—) LX kriterijum za efikasnost tretmana

Dugoročni mehanizam izluživanja metala kao i za prethodne smeše određen je pomoću difuzionog modela *de Groot i van der Sloot* (1992). Na osnovu vrednosti nagiba zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena (slika 61), možemo zaključiti da je dominantan mehanizam izluživanja iz ovih S/S smeša difuzija.



Slika 61. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše sedimenta i letećeg pepela i kreča i zeolita i kreča

TCLP test (*SW-846, 1984; USEPA, 1996*) je izveden i na ovim smešama i koncentracije metala su ispod graničnih vrednosti regulisanih ovim testom i za smeše letećeg pepela i kreča i zeolita i kreča.

Standardni nemački test izluživanja DIN 38414-4 takođe je izveden, a rezultati su prikazani u tabeli 36.

Koncentracije metala ni za jednu smešu nisu bile iznad LAGA Z2-vrednosti, koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (*LAGA, 1986*), tako da se na osnovu ovog kriterijuma mogu koristiti u građevinarstvu. Ako primenimo kriterijum koji propisuje Evropska Unija (*2003/33/EC*), sve smeše se mogu smatrati inertnim otpadom.

Na osnovu ovih rezultata, može se zaključiti da je tretman sa zeolitom i krečom efikasniji od letećeg pepela i kreča za imobilizaciju metala. Smeša sa 20 % zeolita i 10 % kreča se pokazala kao najefikasnija, jer zadovoljava skoro sve ispitivane kriterijume. Ono o čemu se mora voditi računa je upravo zagađivanje površinskih, a kasnije i podzemnih voda, pri odlaganju ovih smeša na deponije.

Tabela 36. Izluživanje metala u DIN 3841-4 testu

Parametar	pH	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
F10L10	10,1	0,03	0,23	0,30	<0,001	<0,001	<0,001
F20L10	10,5	0,02	0,19	0,28	<0,001	<0,001	<0,001
Z10L10	9,8	<0,001	0,37	0,51	<0,001	<0,001	<0,001
Z20L10	9,9	<0,001	0,17	0,21	<0,001	<0,001	<0,001
Vrednosti LAGA Z2*	7,0- 12,5	1	1	2	4	0,05	1
A*		0,5	0,4	2	4	0,04	0,5
B*	≥6	10-70	10-40	50-100	50-200	1-5	10-50

*Z2 gornja preporučljiva vrednost korišćenja; A maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao inertnog L/S=10 (L/kg); B maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao neopasnog L/S=10(L/kg) (LAGA, 1996; 2003/33/EC)

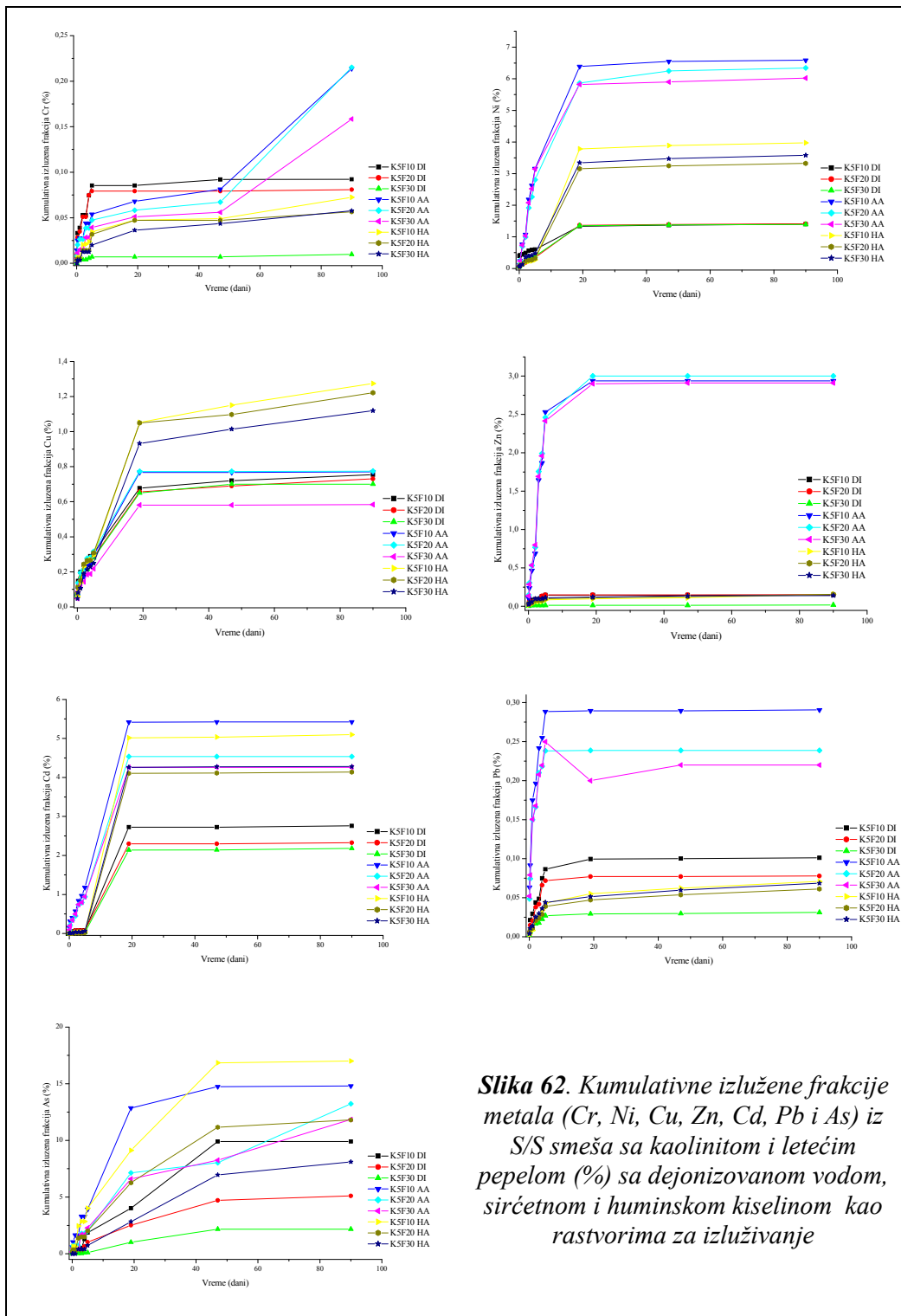
5.3.11. Tretman kontaminiranog sedimenta sa kaolinitom i letećim pepelom

Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa kaolinitom i letećim pepelom nakon 90 dana kada je kao rastvor za izluživanje korišćena dejonizovana voda kretala se u opsegu (slika 62):

- od 0,01 % do 0,09 % za hrom,
- od 1,3 % do 1,4 % za nikal,
- od 0,70 % do 0,75 % za bakar,
- od 0,02 % do 0,15 % za cink,
- od 2,2 % do 2,7 % za kadmijum,
- od 0,03 % do 0,10 % za olovo, i
- od 2,2 % do 9,9 % za arsen.

Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa kaolinitom i letećim pepelom nakon 90 dana kada je kao rastvor za izluživanje korišćena sirćetna kiselina kretala se u opsegu (slika 62):

- 0,15 % do 0,21 % za hrom,
- od 6,0 % do 6,7 % za nikal,
- od 0,58 % do 0,77 % za bakar,
- od 2,9 % do 3,0 % za cink,
- od 4,2 % do 5,4 % za kadmijum,
- od 0,22 % do 0,29 % za olovo, i
- od 11 % do 14 % za arsen.



Slika 62. Kumulativne izlužene frakcije metala (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb i As) iz S/S smeša sa kaolinitom i letećim pepelom (%) sa dejonizovanom vodom, sirćetnom i huminskom kiselinom kao rastvorima za izluživanje

Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa kaolinitom i letećim pepelom nakon 90 dana kada je kao rastvor za izluživanje korišćena huminska kiselina kretala se u opsegu (slika 62):

- od 0,05 % do 0,07 % za hrom,
- od 3,3 % do 3,9 % za nikal,
- od 1,1 % do 1,2 % za bakar,
- od 0,14 % do 0,16 % za cink,
- od 4,1 % do 5,1 % za kadmijum,
- od 0,06 % do 0,07 % za olovo, i
- od 8,1 % do 17 % za arsen.

Ako kumulativnu izluženu frakciju metala posmatramo kao kriterijum efikasnosti tretmana, možemo zaključiti da je tretman sa kaolinitom i krečom najefikasniji za Cr, Zn i Pb, sa manje od 1% izlužene frakcije u sva tri korišćena rastvora za izluživanje. Takođe, možemo zaključiti da sa porastom udela letećeg pepela se smanjuje i procenat izluženih metala. Do ovakvog zaključka su došli i drugi autori. *Moon i Dermatas* (2006) su pokazali da se u smeši sa 5 % kaolinita i 25 % letećeg pepela značajno smanjilo izluživanje olova u odnosu na mešavinu zemljišta sa samim kaolinitom (izluživanje je bilo manje od 6 %). Oni ovo smanjenje u izluživanju objašnjavaju formiranjem produkata pozolanske reakcije, kao što su hidrati kalcijum silikata (CSH) i kalcijum aluminata (CAH). *Ricou – Hoefffer et al.* (2001) su istakli da formiranje CSH, kao rezultat tretmana sa letećim pepelom, igra vrlo važnu ulogu u uklanjanju i stabilizaciji katjon metala.

Ako poredimo izlužene koncentracije metala sa aktuelnim nacionalnim Pravilnikom (*Sl. glasnik SRS 31/82*), koncentracije Cr, Zn i Pb za sve smeše su ispod MDK vrednosti za I/II klasu. Koncentracije Cd za sve smeše su ispod MDK za III/IV klasu, a ovo isto važi i za koncentracije Cu i As za smešu sa 30 % letećeg pepela i 5 % kaolinita. Koncentracije Ni su u svim mešama preko graničnih vrednosti.

Ukoliko poredimo kumulativne izlužene koncentracije metala iz ovih smeša sa ICPDR direktivom (2002) , možemo zaključiti da koncentracije Cr i Zn spadaju u II klasu, a Ni i Cd u V klasu za sve smeše. Koncentracije Cu, As i Pb iz smeša sa 10 i 20 % letećeg pepela i 5 % kaolinita spadaju u V klasu, a za smešu sa 30 % letećeg pepela i 5 % kaolinita u IV klasu.

Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala poredimo sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (*2003/33/EC*), u rastvoru dejonizovane vode sve tri smeše se mogu smatrati inertnim otpadom sa aspekta koncentracija Cr i Zn, a smeša sa 30 % letećeg pepela i 5 % kaolinita i sa aspekta koncentracija Cu. Sve ostale smeše u pogledu koncentracija svih ostalih metala se mogu kategorisati kao neopasan otpad. U rastvoru sirćetne kiseline, Sve smeše su opasan otpad u ogledu koncentracija Ni i Cd, a u pogledu svih ostalih metala neopasan otpad. U rastvoru huminske kiseline, situacija je malo drugačija, pa pored koncentracija Ni i Cd opasnim se mogu smatrati i koncentracije As. Ipak, sve smeše spadaju u inertan otpad u pogledu koncentracija Zn, a smeše sa 20 i 30 % letećeg pepela i 5 % kaolinita i u pogledu koncentracija Cu.

Srednji difuzioni koeficijenti su se kretali u opsegu (tabela 37):

- od $3,2E-10 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $3,2E-13 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u dejonizovanoj vodi,
- od $3,5 E-09 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $1,6E-12 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u sirćetnoj kiselini,
- od $5,0E-09 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $8,5E-13 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u huminskoj kiselini.

Tabela 37. Srednji difuzioni koeficijenti \overline{De} (cm^2s^{-1}) u S/S smešama sa kaolinitom i letećim pepelom

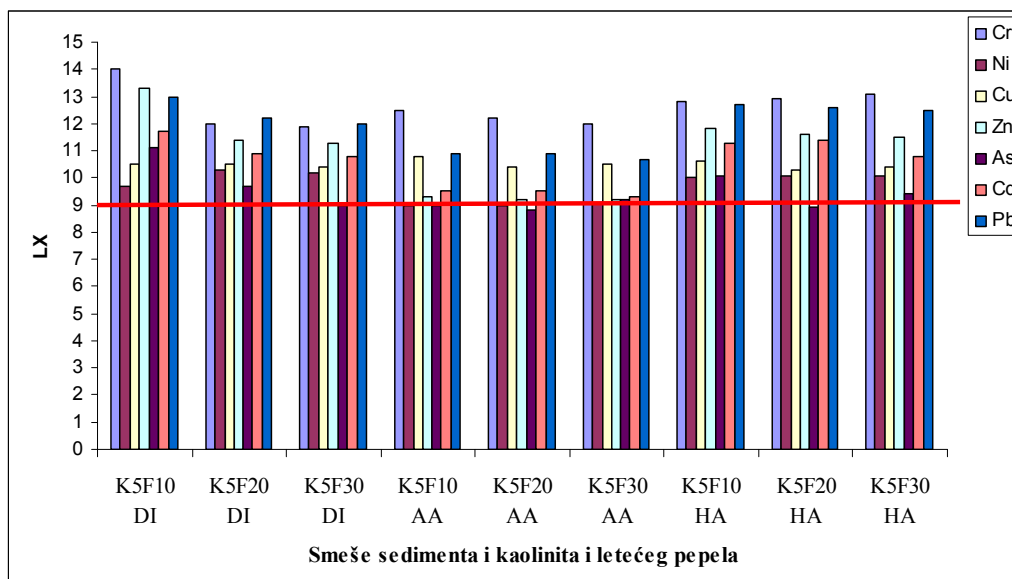
		\overline{De} cm^2s^{-1}		
		K5F10	K5F20	K5F30
DI	Cr	2,3E-12	2,9E-12	3,5E-12
	Ni	3,2E-10	7,0E-11	9,2E-11
	Cu	4,8E-11	5,7E-11	6,2E-11
	Zn	1,2E-13	2,0E-11	2,1E-11
	As	6,1E-11	6,1E-11	8,0E-11
	Cd	3,6E-11	4,6E-11	6,8E-11
	Pb	2,9E-13	3,1E-13	3,2E-13
AA pH 3,25	Cr	6,1E-13	1,1E-12	1,6E-12
	Ni	3,5E-09	4,1E-09	4,1E-09
	Cu	2,5E-11	5,8E-11	6,6E-11
	Zn	2,0E-09	2,2E-09	2,2E-09
	As	2,2E-09	2,5E-09	8,8E-09
	Cd	4,8E-10	5,2E-10	8,1E-10
	Pb	2,9E-11	2,9E-11	4,3E-11
HA 20 mg TOC l ⁻¹	Cr	4,2E-13	5,0E-13	5,6E-13
	Ni	1,8E-10	2,3E-10	2,6E-10
	Cu	3,8E-11	4,0E-11	4,9E-11
	Zn	3,2E-12	5,1E-12	7,4E-12
	As	5,0E-09	5,9E-09	8,9E-09
	Cd	1,4E-10	1,5E-10	2,3E-10
	Pb	6,8E-13	6,9E-13	8,5E-13

Može se primetiti da sa povećanjem udela letećeg pepela se smanjuje vrednost koeficijenta difuzije, u sva tri rastvora. Prema ovim koeficijentima može se zaključiti da je tretman bio najefikasniji za Cr, Zn i Pb. Pojedinačni difuzioni koeficijenti su se kretali od E-09 $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ (umereno mobilni) do E-13 $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ (imobilisani) (Nathwani i Phillips, 1980). Slične vrednosti za olovo dobili su i Moon i Dermatas (2006), za smešu sa 5% kaolinita i 25% letećeg pepela dobili su De vrednost od $6,8\text{E}-10 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, što ukazuje da su dobijene vrednosti u skladu sa literaturnim podacima.

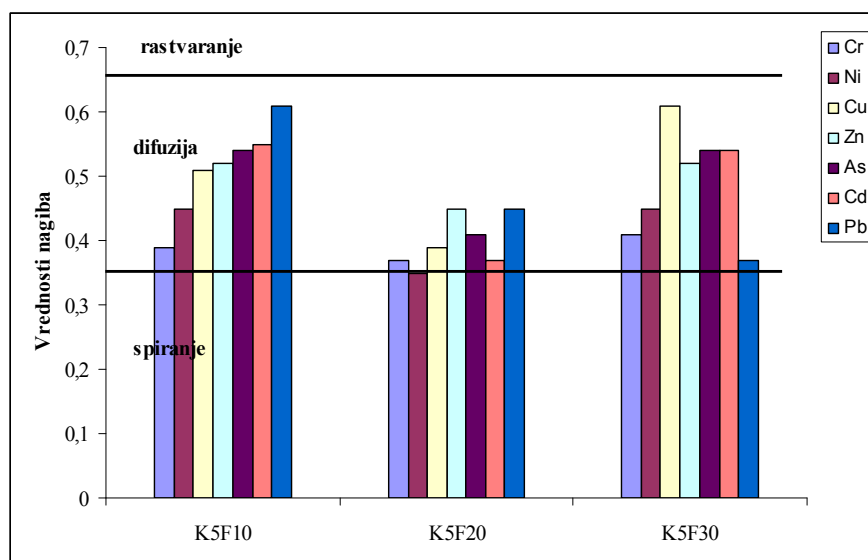
Ukoliko koristimo LX (Environment Canada, 1991) kao kriterijum za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada, sve smeše se mogu kontrolisano koristiti (slika 63), osim smeše sa 20 % letećeg pepela i 5 % kaolinita, jer je LX vrednost za Ni ove smeše u rastvoru sirćetne i huminske kiseline 8,8, i 8,9 respektivno te se ona može odlagati na deponiju.

Dugoročni mehanizam izluživanja metala kao i za prethodne smeše određen je pomoću difuzionog modela *de Groot i van der Sloom* (1992). Vrednosti nagiba iz zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena prikazane su na slici 64. Vrednosti nagiba kriva (0,35-0,61) zavisnosti kumulativne izlužene količine metala (mg m^{-2}) i vremena izluživanja ukazuju da je dominantan mehanizam izluživanja difuzija. Ovo je u skladu sa literaturnim podacima – Moon i Dermatas (2006) su za smešu sa 25 % letećeg pepela i 5 % kaolinita dobili vrednost nagiba od 0,43 što ukazuje da je dominantan mehanizam izluživanja difuzija.

Koncentracije metala nakon TCLP testa (SW-846, 1984; USEPA, 1996) su se kretale u opsegu ispod graničnih vrednosti.



Slika 63. Srednji indeksi izluživanja (\overline{LX}) u smeši sedimenta i kaolinita i letećeg pepela; (—) LX kriterijum za efikasnost tretmana



Slika 64. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše sedimenta i kaolinita i letećeg pepela

Standardni nemački test izluživanja DIN 38414-4 je izveden na ovim smešama, a rezultati su prikazani u tabeli 38. Može se zaključiti, na osnovu LAGA Z2-vrednosti, koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (LAGA, 1986), da su koncentracije metala u smešama ispod graničnih vrednosti. Isti zaključak se može izvesti i na osnovu kriterijuma za deponovanje koje propisuje Evropska unija (2003/33/EC), na osnovu kog sve smeše mogu biti klasifikovane kao inertan otpad.

Tabela 38. Izluživanje metala u DIN 3841-4 testu

Parametar	pH	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
K5F10	9,2	0,02	0,92	1,23	0,31	0,02	0,02
K5F20	9,3	0,03	0,61	0,83	0,29	0,03	0,02
K5F30	9,3	0,07	0,53	0,77	0,21	0,02	0,03
Vrednosti LAGA Z2*	7,0- 12,5	1	1	2	4	0,05	1
A*		0,5	0,4	2	4	0,04	0,5
B*	≥6	10-70	10-40	50-100	50-200	1-5	10-50

*Z2 gornja preporučljiva vrednost korišćenja; A maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao inertnog L/S=10 (L/kg); B maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao neopasnog L/S=10(L/kg) (LAGA, 1996; 2003/33/EC)

Na osnovu rezultata, može se zaključiti da je u tretmanu sa letećim pepelom i kaolinitom, najefikasnija smeša sa 30 % letećeg pepela i 5 % kaolinita. Ipak, ni ova smeša ne zadovoljava sve ispitivane kriterijume, pa se tako na osnovu pravilnika Evropske Unije (2003/33/EC) kada su korištene sirćetna i huminska kiselina kao rastvori za izluživanje ova smeša može smatrati opasnim otpadom u pogledu koncentracija Ni i Cd.

5.3.12. Tretman kontaminiranog sedimenta sa zeolitom i letećim pepelom

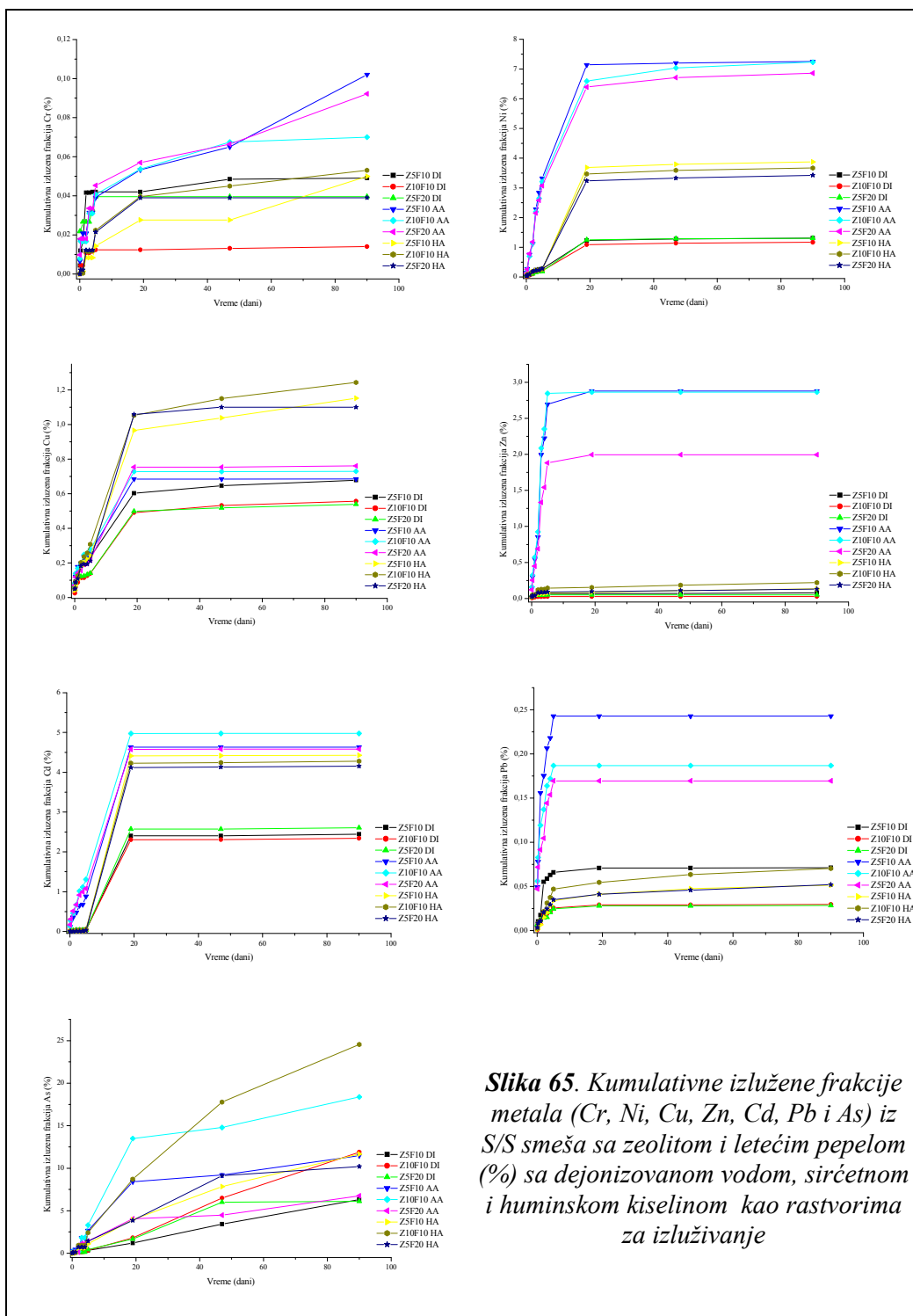
Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa zeolitom i letećim pepelom nakon 90 dana kada je kao rastvor za izluživanje korišćena dejonizovana voda kretala se u opsegu (slika 65):

- od 0,01 % do 0,05 % za hrom,
- od 1,2 % do 1,3 % za nikal,
- od 0,53 % do 0,67 % za bakar,
- od 0,02 % do 0,07 % za cink,
- od 2,3 % do 2,6 % za kadmijum,
- od 0,02 % do 0,07 % za olovo, i
- od 6,1 % do 11 % za arsen.

Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa zeolitom i letećim pepelom nakon 90 dana kada je kao rastvor za izluživanje korišćena sirćetna kiselina kretala se u opsegu (slika 65):

- od 0,07 % do 0,10 % za hrom,
- od 6,8 % do 7,2 % za nikal,
- od 0,68 % do 0,76 % za bakar,
- od 1,9 % do 2,8 % za cink,

- od 4,6 % do 4,9 % za kadmijum,
- od 0,16 % do 0,24 % za olovo, i
- od 6,7 % do 11 % za arsen.



Slika 65. Kumulativne izlužene frakcije metala (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb i As) iz S/S smeša sa zeolitom i letećim pepelom (%) sa dejonizovanom vodom, sirćetnom i huminskom kiselinom kao rastvorima za izluživanje

Kumulativna izlužena frakcija metala iz S/S smeša sa zeolitom i letećim pepelom nakon 90 dana kada je kao rastvor za izluživanje korišćena huminska kiselina kretala se u opsegu (slika 65):

- od 0,04 % do 0,05 % za hrom,
- od 3,4 % do 3,8 % za nikal,
- od 1,1 % do 1,2 % za bakar,
- od 0,13 % do 0,21 % za cink,
- od 4,1 % do 4,4 % za kadmijum,
- od 0,05 % do 0,07 % za olovo, i
- od 10 % do 24 % za arsen.

Generalno se može zaključiti da je smeša sa 5% zeolita i 20% letećeg pepela bila najefikasnija u uklanjanju metala, odnosno smanjenja njihovog izluživanja, ako kumulativnu izluženu frakciju metala posmatramo kao kriterijum efikasnosti tretmana. Ovaj tretman bio je najefikasniji za Cr, Cu, Zn i Pb, čiji procenat izluživanja nije bio veći od 1,1%.

U sve tri smeše kumulativne koncentracije pojedinih izluženih metala (Zn i Cr) iz S/S smeša su I/II klasa prema aktuelnom nacionalnom Pravilniku (*Sl. glasnik SRS 31/82*). Izlužene koncentracije sledećih Cu su III/IV klasa prema aktuelnom nacionalnom Pravilniku (*Sl. glasnik SRS 31/82*) i Pb za smeše sa 5% zeolita i 20% letećeg pepela i 10% zeolita i 10% letećeg pepela. Spram kriterijuma ICPDR direktive (2002), koncentracije Ni, As, Cd i Pb izlužene iz ovih smeša spadaju u V klasu, Cu u IV klasu, a Cr u II klasu za sve smeše. Koncentracije izluženog Zn iz smeše sa 5 % zeolita i 10 % kreča svrstavaju ovu smešu u II klasu, a ostale dve smeše spadaju u II klasu. Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala poredimo sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (2003/33/EC), dolazimo do sledećeg zaključka: u rastvoru dejonizovane vode sve smeše sa aspekta koncentracije Cr i Zn se mogu smatrati inertnim otpadom. Smeša sa 30% letećeg pepela i 5% kreča se može smatrati inertnim otpadom i u slučaju koncentracija bakra, dok koncentracije ostalih metala ove smeše svrstavaju u neopasan otpad. U rastvoru sirćetne kiseline, sve smeše su opasan otpad sa aspekta koncentracija Ni i Cd, a kalsifikuju se kao neopasne na osnovu koncentracija ostalih metala. U rastvoru huminske kiseline je vrlo slična situacija kao u rastvoru sirćetne kiseline, smeše se mogu smatrati opasnim otpadom sa aspekta koncentracija Ni i Cd, ali ovaj put i inertnim otpadom u pogledu koncentracija Cr i Zn. Koncentracije Cu, As i Pb klasifikuju ove smeše u neopasan otpad.

Srednji koeficijenti difuzije za smeše zeolita i letećeg pepela su se kretali opsegu (tabela 39):

- od $1,6E-10 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $2,8E-13 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u dejonizovanoj vodi,
- od $2,7E-09 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $9,0E-13 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u sirćetnoj kiselini,
- od $1,2E-10 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $8,1E-14 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ u huminskoj kiselini.

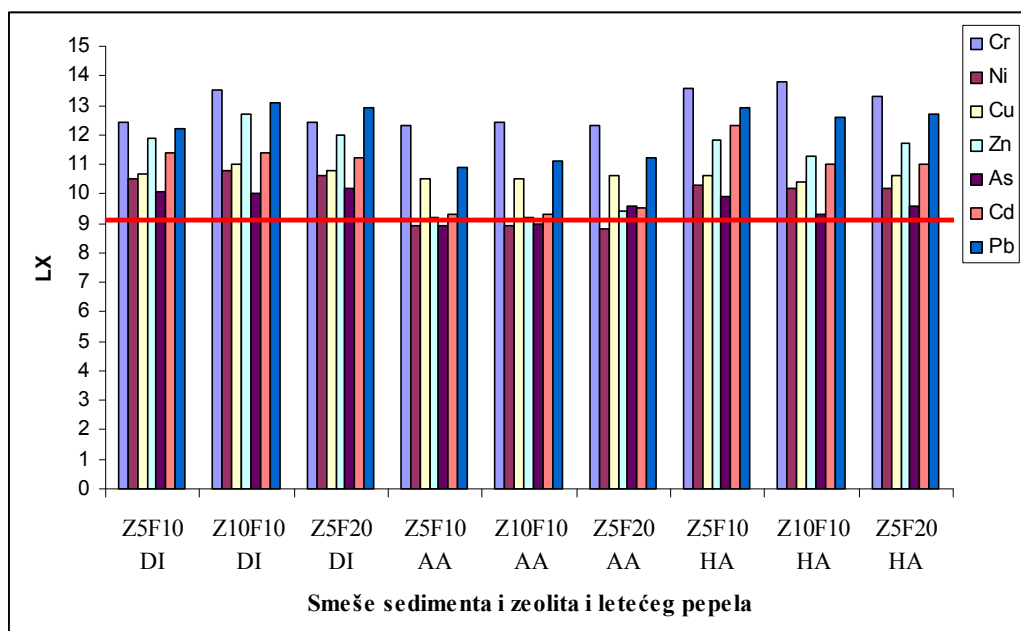
Prema *Nathwaniju i Phillipsu* (1980), metali iz S/S smeša sa zeolitom i letećim pepelom se mogu smatrati umereno mobilnim ($E-09 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) do praktično imobilisani ($E-14 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$). A sudeći po ovom parametru, tretman je bio najefikasniji za Cr, Zn i Pb.

Prema Kanadskoj agenciji za zaštitu životne sredine (*Environment Canada, 1991*) LX vrednosti se mogu uzeti kao kriterijum za korišćenje i odlaganje S/S tretiranog otpada. Na osnovu slike 66, u rastvoru dejonizovane vode i huminske kiseline sve smeše su pogodne za kontrolisanu upotrebu, dok u rastvoru sirćetne

kiseline, LX vrednosti za Ni su 8,9, 8,9 i 8,8 za sve tri smeše respektivno, tako da se u tom slučaju one mogu odlagati na deponiju.

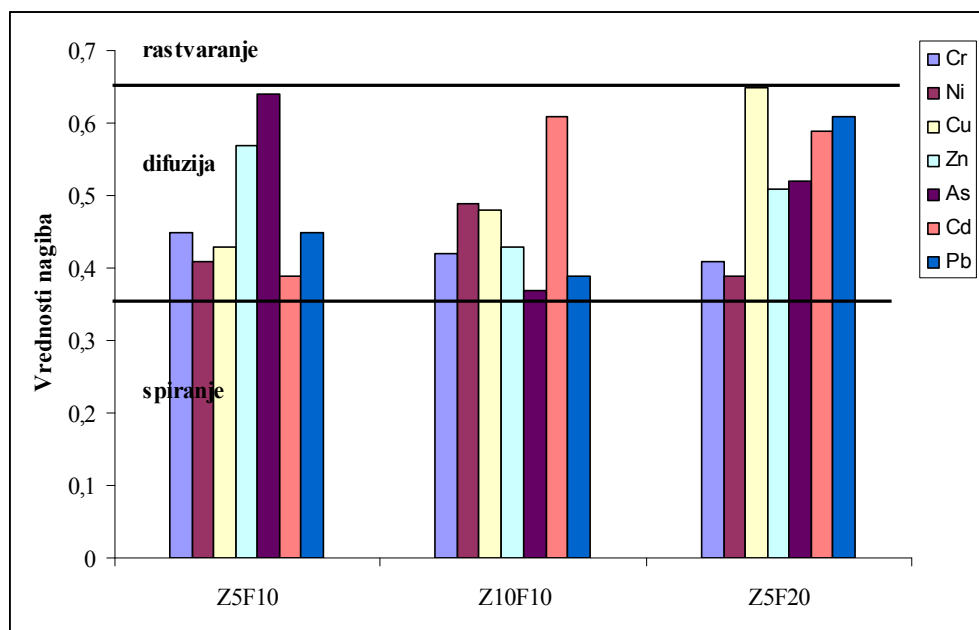
Tabela 39. Srednji difuzioni koeficijenti \overline{De} (cm^2s^{-1}) metala u S/S smešama sa zeolitom i letećim pepelom

		\overline{De} cm^2s^{-1}		
		Z5F10	Z10F10	Z5F20
DI	Cr	1,0E-12	1,2E-12	2,0E-12
	Ni	4,8E-11	5,0E-11	5,2E-11
	Cu	3,2E-11	4,2E-11	4,7E-11
	Zn	2,5E-12	3,1E-12	3,7E-12
	As	1,6E-10	4,3E-10	4,9E-10
	Cd	4,7E-11	5,4E-11	5,5E-11
	Pb	2,2E-12	2,8E-13	2,8E-13
AA pH 3,25	Cr	8,8E-13	8,8E-13	9,0E-13
	Ni	3,8E-09	4,0E-09	4,6E-09
	Cu	4,3E-11	4,7E-11	5,3E-11
	Zn	2,7E-09	3,0E-09	3,3E-09
	As	3,0E-09	4,6E-09	9,6E-10
	Cd	7,3E-10	8,8E-10	9,0E-10
	Pb	3,0E-11	3,9E-11	4,0E-11
HA 20 mg TOC l ⁻¹	Cr	7,2E-14	7,6E-14	8,1E-14
	Ni	1,2E-10	1,3E-10	1,8E-10
	Cu	3,8E-11	5,9E-11	6,3E-11
	Zn	3,6E-12	3,9E-12	4,5E-12
	As	8,4E-10	8,6E-10	9,0E-10
	Cd	1,3E-10	1,6E-10	1,6E-10
	Pb	4,4E-13	8,7E-13	8,9E-13



Slika 66. Srednji indeksi izluživanja (\overline{LX}) u smeši sedimenta i zeolita i letećeg pepela; (—) LX kriterijum za efikasnost tretmana

Mehanizam koji kontroliše izluživanje metala iz S/S smeša određuje se modelom difuzione teorije koji su razvili *Groot i van der Sloot* (1992). Ukoliko poredimo vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala (mg m^{-2}) i vremena (slika 67) dolazimo do zaključka da je dominantan mehanizam izluživanja difuzija, kao što je bilo i očekivano.



Slika 67. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše sedimenta i zeolita i letećeg pepela

Koncentracije metala u smešama su se kretale u opsegu ispod graničnih vrednosti regulisanih TCLP testom (*SW-846, 1984; USEPA, 1996*).

Rezultati standardnog nemačkog testa izluživanja DIN 38414-4 su prikazani u tabeli 40. Materijali u kojima su koncentracije metala iznad LAGA Z2-vrednosti, koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (*LAGA, 1986*), ne mogu se koristiti već moraju biti na odgovarajući način deponovani ili podvrgnuti dodatnom tretmanu kako bi se smanjilo oslobađanje polutanata. U tabeli se vidi da samo smeša sa 5% zeolita i 10% letećeg pepela prelazi ovaj kriterijum u pogledu koncentracije Ni.

Što se tiče kriterijuma za deponovanje koje propisuje Evropska unija (*2003/33/EC*), vrednosti koncentracije metala za sve smeše klasifikuju ove smeše kao inertan otpad.

Smeša sa 5% zeolita i 20% letećeg pepela pokazala se kao najefikasnija u ovom S/S tretamnu. Ipak, kada su u pitanju koncentracije Ni i Cd u rastvorima sirćetne kiseline, i ova smeša predstavlja opasan otpad.

Tabela 40. Izluživanje metala u DIN 3841-4 testu

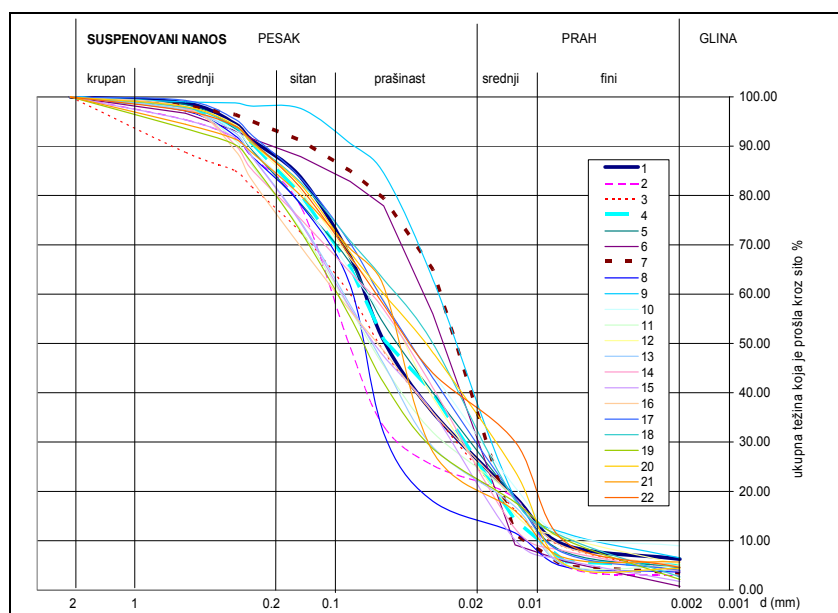
Parametar	pH	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
Z5F10	10,2	0,06	1,32	1,51	0,28	0,02	0,06
Z10F10	10,4	0,02	1,06	0,78	0,45	0,02	0,03
Z5F20	10,8	0,02	0,79	0,60	0,34	0,02	0,04
Vrednosti LAGA Z2*	7,0- 12,5	1	1	2	4	0,05	1
A*		0,5	0,4	2	4	0,04	0,5
B*	≥6	10-70	10-40	50-100	50-200	1-5	10-50

*Z2 gornja preporučljiva vrednost korišćenja; A maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao inertnog L/S=10 (L/kg); B maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao neopasnog L/S=10(L/kg) (LAGA, 1996; 2003/33/EC)

5.4. KVALITET SEDIMENTA KRIVAJE

5.4.1. Karakteristike sedimenta

Suva materija sedimenta izmerena u uzorcima kretala se u opsegu 14-56%. Organska materija se kretala u opsegu od 2,6-26,2%. Na slici 68 i tabeli u Prilogu P-2 su predstavljeni rezultati određivanja granulometrijskog sastava sedimenta vodotoka Krivaja. Uzorci su uzeti duž toka Krivaje, na 22 lokacije. Mineralni deo frakcije manje od 2 μm se kreće od 0,76-8,9% suve mase sedimenta, a frakcije 2 – 63 μm od 14,3-61,5% suve mase sedimenta. Generalno se može zaključiti da je sediment vrlo bogat finim organskim muljem (frakcija manja od 63 μm), i da duž toka nema značajne razlike u količini ove frakcije.



Slika 68. Rezultati određivanja granulometrijskog sastava sedimenta Krivaje

Ovi podaci (veličina čestica sedimenta (udeo frakcije gline – ispod 2 μm) i sadržaj organske materije) upotrebljeni su za korekciju analitički određenih koncentracija polutanata kako bi se mogla izvršiti klasifikacija sedimenta prema holandskom zakonodavstvu jer su kriterijumi kvaliteta dati za standardni sediment sa 10 % organske materije i 25 % gline.

5.4.2. Pseudo-ukupni sadržaj metala

Pseudo-ukupni sadržaj metala u početnom uzorku sedimenta prikazan je u tabeli 43 i upoređen sa holandskom regulativom (*Ministry of Transport and Public Works, 1994; Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate-General for Environmental Protection, 2000*). Kao što je ranije napomenuto, Holandska regulativa obuhvata dve numeričke vrednosti: ciljnu i interventnu. Ciljna

vrednost je niža vrednost, osnovna koncentracija ispod koje se zna ili predpostavlja da element/jedinjenje ne utiču na prirodne osobine sedimenta. Interventna vrednost je viša vrednost, maksimalna tolerantna koncentracija iznad koje se zahteva remedijacija. Rezultati prikazani u tabeli 41 ukazuju da je zagađeni sediment 4 klase sa aspekta koncentracije bakra i 4+ klase u odnosu na koncentraciju cinka. Kako se kvalitet sedimenta određuje na osnovu parametra koji je bio u najlošijoj, najvećoj kategoriji, kako to predviđa DHV model, sediment Krivaje, kao i sediment Velikog Bačkog Kanala, se može svrstati u 4+ kategoriju, odnosno u ekstremno zagađen sediment i neophodna mu je remedijacija.

Tabela 41. Rezultati analize pseudo-ukupnog sadržaja metala sa klasifikacijom prema holandskoj evaluacionoj šemi (Ministry of Transport and Public Works, 1994; Vierde Nota Waterhuishouding, Ministerie V&W, 1998)

Metali	mg/kg				Klasifikacija po parametru
	Merena vrednost	Korigovana vrednost	Referentna vrednost	Interventna vrednost	
Kadmijum (Cd)	1,93	1,57	0,8	12	2
Hrom (Cr)	29,22	53,85	100	380	1
Bakar (Cu)	170,2	191,5	36	190	4
Olovo (Pb)	408,1	487,7	85	530	2
Nikal (Ni)	11,51	33,22	35	210	1
Cink (Zn)	832,3	1217	140	720	4+

Klasa 0 – prirodni fon sedimenta, klasa 1 – neznatno zagađen sediment, klasa 2 – umereno zagađenje, klasa 3 – teško zagađen sediment; klasa 4 (4⁺) – ekstremno zagađen sediment

Pseudo-ukupna koncentracija metala u početnom uzorku sedimenta smanjivala se sledećim redom Zn > Pb > Cu > Cr > Ni > Cd, što ne mora da znači da je takav redosled i sa aspekta njihove mobilnosti u sedimentu. Mobilnost, toksičnost, odnosno biodostupnost sedimenta varira u zavisnosti od toga za koju su fazu u sedimentu metali vezani.

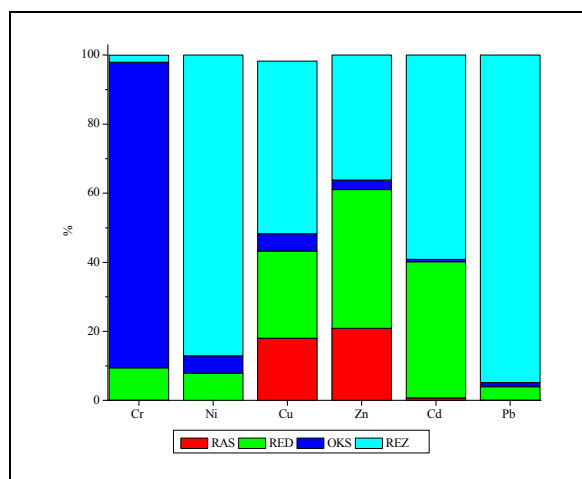
Poređenjem sa kanadskim preporukama za kvalitet sedimenta i zaštitu akvatičnog života (CCME, 1995), sadržaj Pb je bio dosta iznad nivoa verovatnog efekta (PEL), kada se smatra da je verovatan negativan efekat usled prisustva povećanih koncentracija određenog metala. Kanadske preporuke samo ukazuju da je verovatan negativan efekat, ali su prihvaćene bez dodatnih korekcija i za razliku od holandskih ne ukazuju na dalji način manipulacije sedimentom.

Kao što je već više puta napomenuto, korišćenje ukupnih i pseudo-ukupnih koncentracija metala u sedimentu kao mera njegove toksičnosti i sposobnosti da se bioakumulira je vrlo nezahvalno jer različiti sedimenti pokazuju različit stepen biodostupnosti za isti ukupni sadržaj metala. Podaci o ukupnom ili pseudo-ukupnom sadržaju teških metala ne pružaju jasnu sliku o njihovom mogućem poreklu, niti o načinu njihovog vezivanja za sediment. U sedimentima sa prirodnim sadržajem metala može se ispoljiti toksično dejstvo ukoliko vladaju fizičko-hemijski uslovi u kojima su metali lakše ratvorljivi ili ukoliko su metali vezani za faze iz kojih se mogu lako osloboditi. Povišeni sadržaj metala ne mora za posledicu da ima i povišeno toksično dejstvo, ukoliko su metali geohemijskog porekla. Da bi se upotpunila slika o toksičnosti metala u sedimentu primenjena je metoda sekvencijalne ekstrakcije metala da bi se stekao uvid u njihovo particionisanje po fazama.

5.5. PROCENA DOSTUPNOSTI METALA U POČETNOM SEDIMENTU I SEDIMENTU NAKON SOLIDIFIKACIJE/STABILIZACIJE

5.5.1. Polazni sediment

Ukupna koncentracija metala u sedimentu sledi ovaj redosled: Zn > Pb > Cu > Cr > Ni > Cd. Mobilnost, toksičnost, odnosno biodostupnost sedimenta varira u zavisnosti od toga za koju su fazu u sedimentu vezani metali. Mobilnost metala procenjena je na osnovu modifikovane BCR sekvencijalne procedure (Jamali et al., 2009). Rezultati dobijeni ovom procedurom za polazni sediment prikazani su na slici 69.



Slika 69. Rezultat sekvencijalne ekstrakcione procedure u početnom sedimentu Krivaje

Prema Kodu Procene Rizika (Jain, 2004), u polaznom sedimentu Krivaje cink i bakar pokazuju umereno visok rizik (18% i 21% respektivno), dok ostali metali ne predstavljaju rizik po akvatične sisteme sa karbonatnom frakcijom manjom od 1%.

Raspodela metala prema njihovom udelu u ostalim frakcijama je sledeći:

- u redukovanoj fazi Zn > Cd > Cu > Cr > Ni > Pb,
- u oksidovanoj fazi Cr > Cu > Ni > Zn > Pb > Cd, i
- u rezidualnoj fazi Pb > Ni > Cd > Cu > Zn > Cr.

Ni, Cd i Pb pokazuju sličan trend i u najvećem procentu se nalaze u rezidualnoj fazi. Ipak, pored rezidualne frakcije, Cd se nalazi u značajnom procentu i u redukovanoj fazi (39%), što se može zaključiti i za Cu (25%) i Zn (40%), što ukazuje da se ovi metali mogu ponašati umereno mobilno, odnosno se mogu osloboditi pri promeni oksido-redukcionih uslova. Cr se u najvećem procentu nalazi u oksidovanoj fazi (88%). Ovo dokazuje da hrom pokazuje visok afinitet vezivanja za organsku materiju i sulfide što bi moglo predstavljati značajan problem u slučaju oksidacije sedimenta, jer može doći do oslobađanja hroma u vodu. Generalno mobilnost metala opada u sledećem nizu: Zn > Cu > Cd > Cr > Pb > Ni. Naravno da

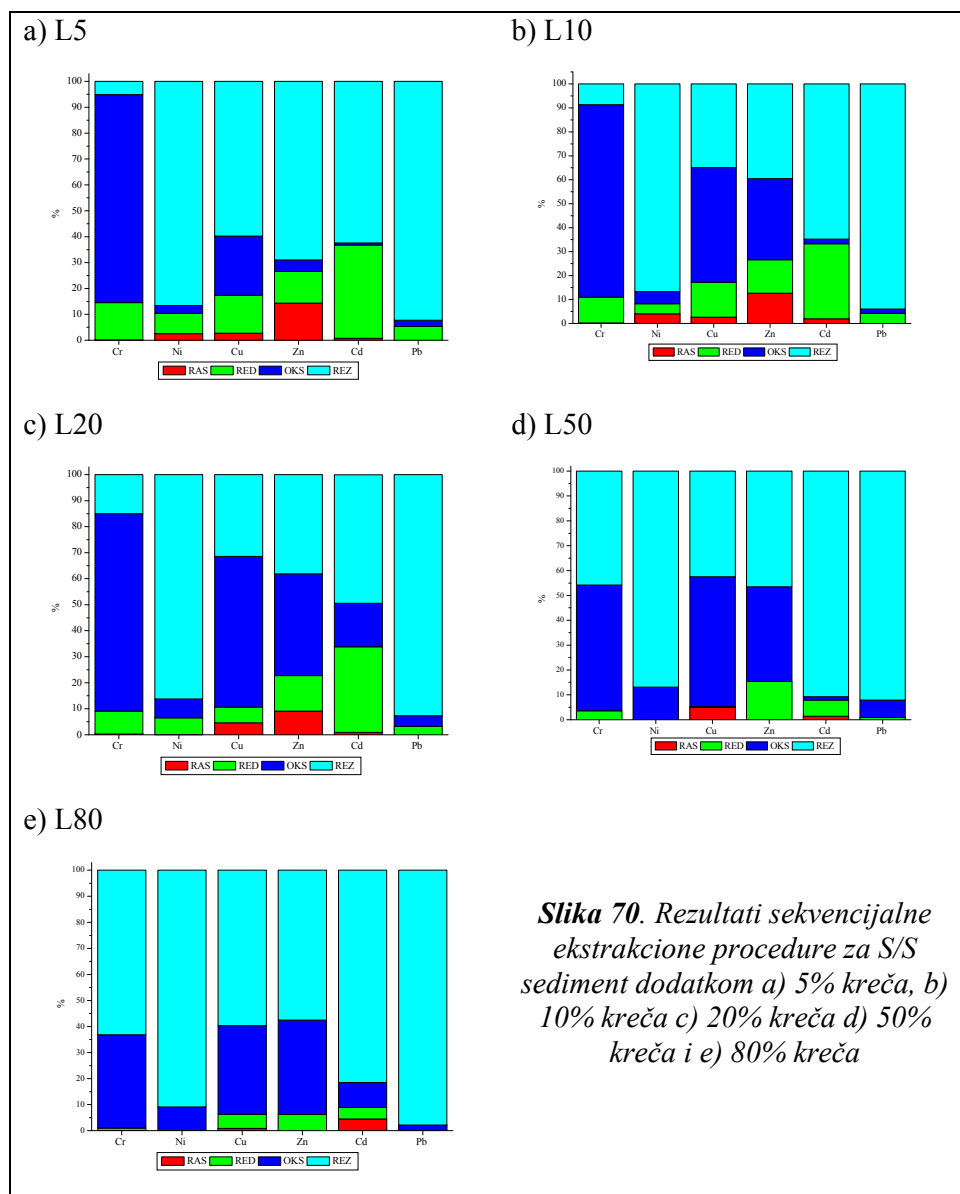
posebnu pažnju treba obratiti na Cu i Zn koji se u značajnom procentu nalaze vezani u karbonatnoj frakciji pa mogu predstavljati umeren rizik po akvatičnu sredinu.

5.5.2. Sediment nakon solidifikacije/stabilizacije

Sekvencijalna ekstrakciona procedura primenjena je i na solidifikovane smeše sedimenta i imobilizacionih agenasa, nakon „starenja“ od 28 dana.

5.5.2.1. Smeše sedimenta i kreča

Slika 70 prikazuje raspodelu metala prema fazama u smešama sedimenta i kreča.



Slika 70. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure za S/S sediment dodatkom a) 5% kreča, b) 10% kreča c) 20% kreča d) 50% kreča i e) 80% kreča

Može se primetiti značajno smanjenje mobilnosti metala sa povećanjem udela kreča u smeši.

- Već sa dodatkom 5% kreča, Cu i Zn koji su predstavljali umeren rizik u uzorku polaznog sedimenta, smanjuju svoj udeo u karbonatnoj frakciji, Cu je vezan 2% a Zn 14 % za prvu, najmobilniju fazu.
- Cr u smešama sa 5, 10, 20 i 50% kreča pokazuje jak afinitet vezivanja za oksidovanu fazu, odnosno za organske materije i sulfide, iz čega se može zaključiti da je Cr ostao vezan u istoj fazi kao i u polaznom sedimentu bez obzira na dodatak kreča.
- Tek sa dodatkom 80% kreča hrom većim delom prelazi u rezidualnu frakciju.
- Ni i Pb pokazuju sličan trend u ponašanju i već sa udelom 5% kreča, oni su najvećim procentom vezani za rezidualnu frakciju, isto kao i u uzorku početnog sedimenta.
- Cd je u smešama sa 5, 10 i 20% kreča najvećim udelom vezan u redukovanoj fazi (36, 31 i 32%), nepromenjeno u odnosu na polazni sediment. Sa dodatkom 50 i 80% kreča, prelazi većim udelom u rezidualnu frakciju.

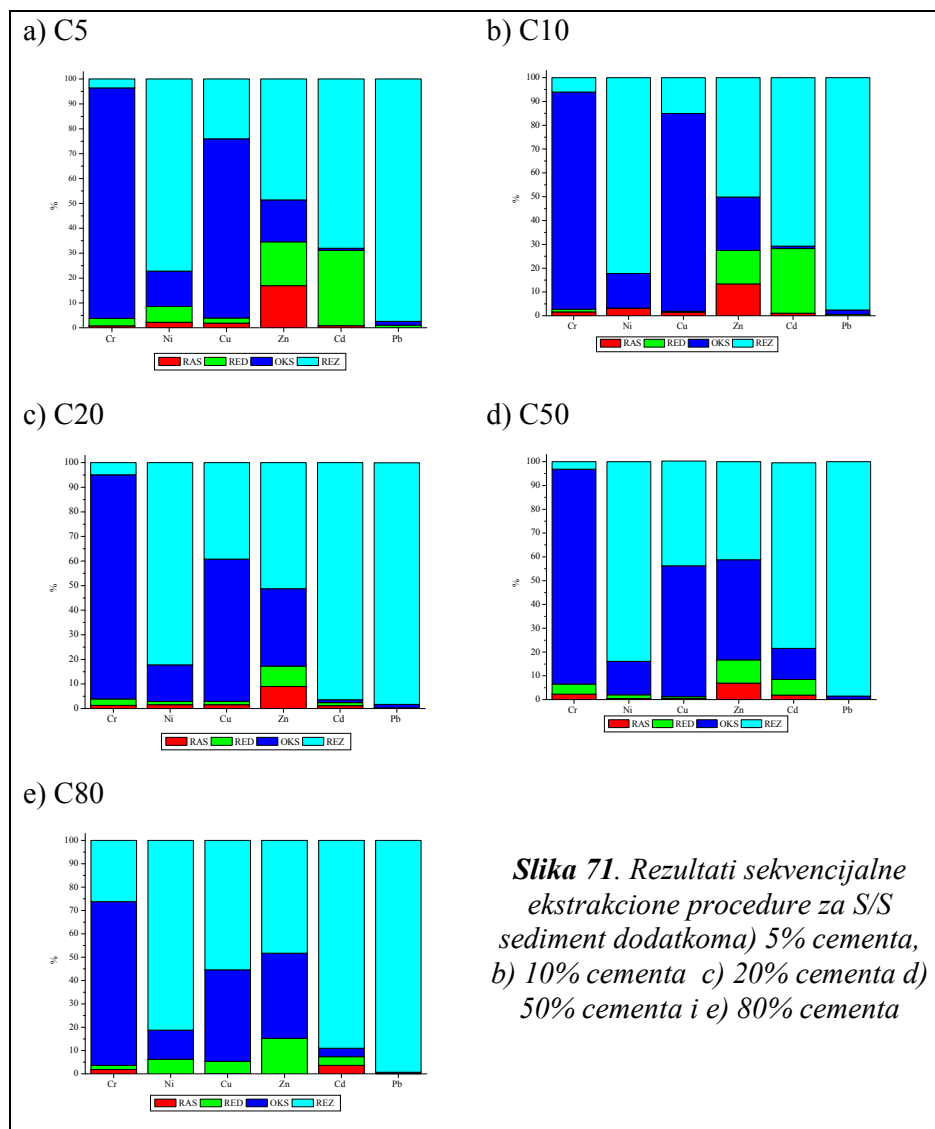
Mobilnost metala u smešama sa krečom opada, u sledećem nizu: Cd > Cu > Zn > Cr > Ni > Pb.

5.5.2.2. Smeše sedimenta i cementa

Slika 71 prikazuje raspodelu metala prema fazama u smešama sedimenta i cementa.

Sa slike se prvenstveno može zaključiti znatno smanjenje mobilnosti metala sa porastom udela cementa u smešama.

- Ni i Pb, kao i polaznom sedimentu se u svih pet smeša nalaze u najvećem procentu vezani za mineralnu frakciju, pa tako i praktično imobilisani za akvatične organizme.
- Vrlo je slično ponašanje kadmijuma, koji se smeši sa 5 % cementa pokazuje isto ponašanje kao i u polaznom sedimentu, ali sa porastom udela cementa skoro potpuno prelazi u rezidualnu frakciju.
- Zn koji je u polaznom sedimentu predstavljao najveći rizik, sa 21% zastupljenosti u prvoj, rastvorljivoj frakciji, u smešama sa 5 i 10% cementa, se ponaša vrlo slično, sa 18, odnosno 15% udela u prvoj frakciji.
- Ipak, sa porastom procenta cementa u smešama, opada i zastupljenost Zn u karbonatnoj frakciji.
- Cu, koji u polaznom sedimentu pokazuje slično ponašanje kao i Zn, u smešama sa cementom je najvećim udelom vezan za organske materije i sulfide, a sa porastom udela cementa, raste i udeo Cu u rezidualnoj fazi.



Slika 71. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure za S/S sediment dodatkom a) 5% cementa, b) 10% cementa c) 20% cementa d) 50% cementa i e) 80% cementa

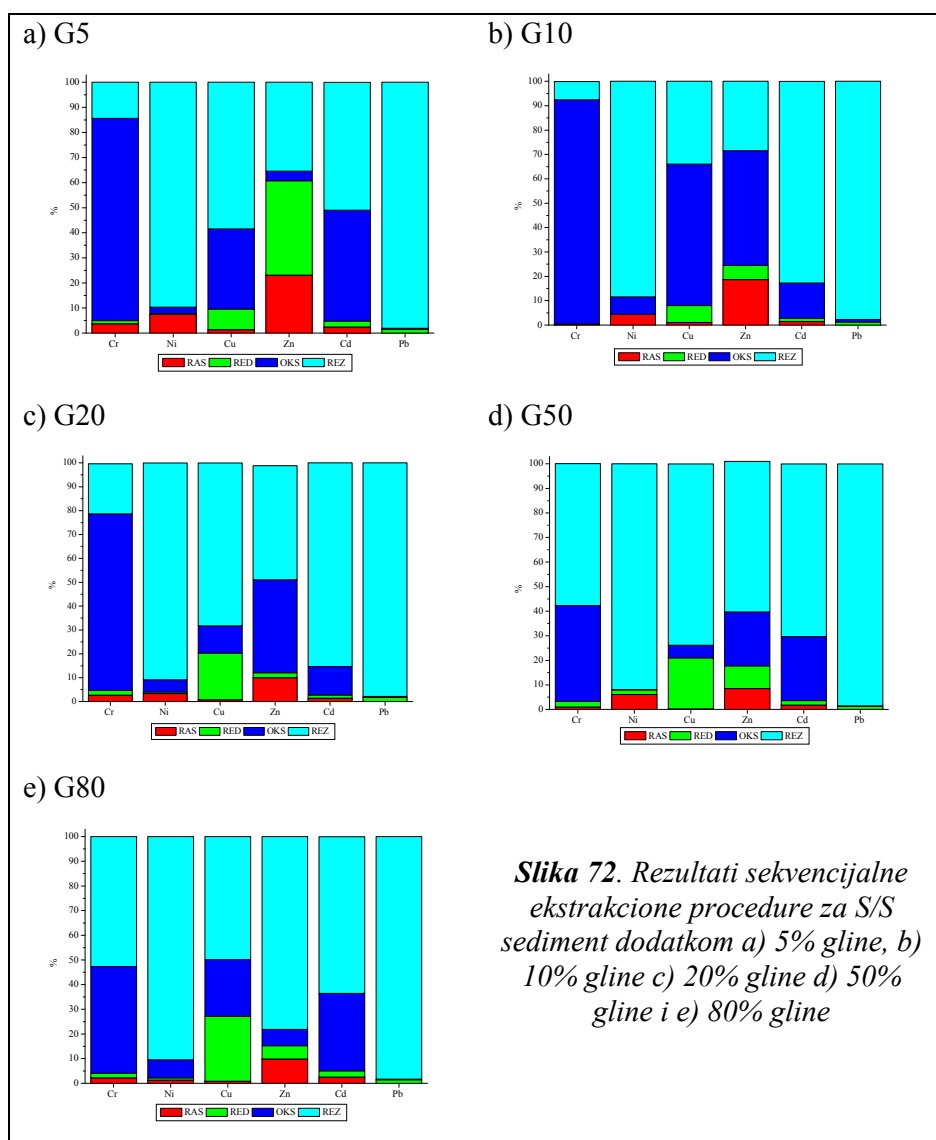
5.5.2.3. Smeše sedimenta i gline

Na slici 72 je predstavljena raspodela metala po fazama posle sekvencijalne ekstrakcione procedure u smešama sedimenta i gline.

Sa slike se može zaključiti, kao i u prethodnim smešama, da mobilnost metala opada sa porastom udela gline u smeši.

- Ni i Pb, kao i u uzorku pozanog sedimenta se najvećim udelom nalaze u rezidualnoj frakciji, i ne predstavljaju rizik po okolinu.
- Cd iz redukovane faze u kojoj se nalazi u polaznom sedimentu, sa povećanjem udela gline prelazi takođe u rezidualnu frakciju.
- Cr u smešama sa 5, 10 i 20% gline pokazuje isti afinitet vezivanja za organsku materiju kao i u polaznom sedimentu, ali sa dodatkom 50 i 80% gline, mu se povećava udeo u rezidualnoj frakciji.

- Cu u svim smešama sa glinom, sudeći po KPR (*Jain, 2004*), za razliku od polaznog sedimenta ne predstavlja rizik po akvatičnu sredinu, jer je zastupljen u karbonatnoj frakciji sa manje od 2%.
- Zn sa druge strane, u smešama sa 5 i 10% gline skoro je u jednakom procentu vezan za karbonatnu frakciju kao i u polaznom sedimentu (21 i 18%). Sa povećanjem udela gline ovaj procenat se smanjuje, ali je i u smeši sa 80 % gline ipak prisutan 10% u rastvorljivoj frakciji.



Na osnovu rezultata sekvencijalne procedure u tretiranim uzorcima, može se zaključiti da se značajno smanjio udeo cinka i bakra u prvoj, karbonatnoj fazi koja je ujedno i najproblematičnija jer je najlakše dostupna i najmobilnija.

U smešama sa krečom najefikasnijim su se pokazale smeše sa 5 i 10% kreča gde se cink nalazi u rezidualnoj fazi 68%, odnosno 69%, a bakar 59%, odnosno 54%.

U smešama sa 5, 10, 20 i 80% cementa cink se nalazi u rezidualnoj fazi, a u smeši sa 50 % cementa u oksidovanoj fazi. Bakar se u svim smešama nalazi u oksidovanoj fazi, sem u smeši sa 80% cementa gde se nalazi u rezidualnoj (55%).

U smešama sa glinom dominantan je udeo cinka i bakra u rezidualnoj fazi, što ga praktično čini nedostupnim za akvatične sisteme (Zn 35-58%, Cu 58-73%).

5.6. TRETMAN KONTAMINIRANOG SEDIMENTA KRIVAJE

5.6.1. Tretman kontaminiranog sedimenta sa krečom

Kao što je već napomenuto, u radu je korišćen kalcijum-oksidi koji ima nekoliko prednosti u odnosu na kalcijum-hidroksid (*Dermatas et al., 2004*): njegova toplota hidratacije rezultuje u većoj brzini reakcije, ne postoji dovoljno podataka o S/S tretmanu na bazi kalcijum-oksida kako za zemljište tako i za sediment i ekonomska prednost u odnosu na cement i kalcijum-hidroksid.

Kumulativne izlužene frakcije metala posle S/S tretmana sa krečom prikazane su na slici 73 kao funkcija vremena izluživanja.

Kumulativni procenti izluženih metala nakon 90 dana kretali su se u opsegu:

- od 0,21 % do 0,85 % za hrom,
- od 0,16 % do 8,2 % za nikal,
- od 5,2 % do 18 % za bakar,
- od 0,09 % do 0,2 % za cink,
- od 4E-04 % do 0,002 % za kadmijum, i
- od 0,003 % do 0,03 % za olovo.

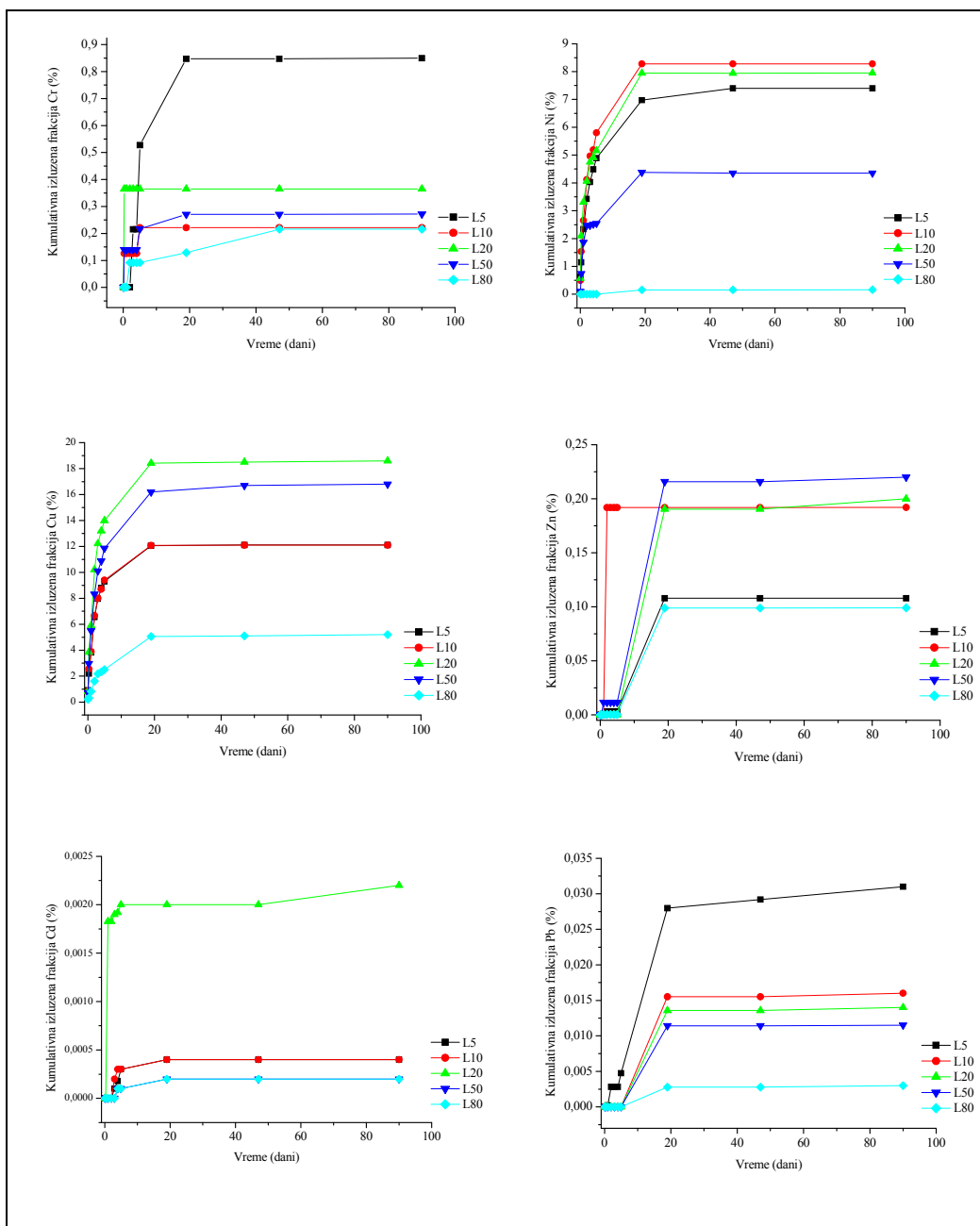
Može se zaključiti da se sa porastom udela kreča smanjivao i procenat kumulativno izluženih metala, što je u skladu sa literaturnim podacima (*Jing et al., 2004; Dermatas et al., 2006; Kundu i Gupta, 2008*).

Efikasnost imobilizacije metala u smešama sedimenta i kreča može se tumačiti alkalnom prirodom S/S agensa i stvaranjem precipitata metala (*Jing et al., 2004*). S obzirom na alkalnu prirodu S/S matriksa, bakar se nalazi kao hidratizirani metal, metal hidroksid i kalcijum-metal jedinjenje. $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ i $\text{Cu}(\text{OH})_2$, mogu reagovati sa kalcijumom pri čemu nastaju kompleksna jedinjenja u S/S matriksu.

Kumulativne izlužene koncentracije metala iz S/S smeša sa krečom spadaju u I/II klasu aktuelnom nacionalnom Pravilniku o opasnim materijama u vodama (*Sl. glasnik SRS 31/82*) sa aspekta koncentracija Cr, Zn, Cd i Pb. Koncentracije Ni i Cu za smešu sa 80% kreča ne prelaze MDK vrednosti za III/IV klasu ovog pravilnika. S

Sa aspekta ICPDR direktive (2002), sve smeše sa krečom su se pokazale kao vrlo efikasne u imobilizaciji Cr, Zn, Cd i Pb jer su kumulativne izlužene koncentracije ovih metala ispod graničnih vrednosti za II klasu. Smeše sa 5, 10, 20 i 50% kreča nisu bile efikasne u imobilizaciji Ni i Cu, i sa aspekta izluženih koncentracija ovih metala one spadaju u V klasu. Izlužene koncentracije ova dva metala iz smeše sa 80% kreča spadaju u II (Ni) i IV (Cu) klasu.

Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala poredimo sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (2003/33/EC), dolazimo do zaključka da se sve smeše mogu smatrati inertnim otpadom u pogledu koncentracija Cr, Zn, Cd i Pb, a smeša sa 80% kreča i u pogledu koncentracija Ni. Ostale smeše u pogledu koncentracija Ni i Cu predstavljaju neopasan otpad po ovoj klasifikaciji.



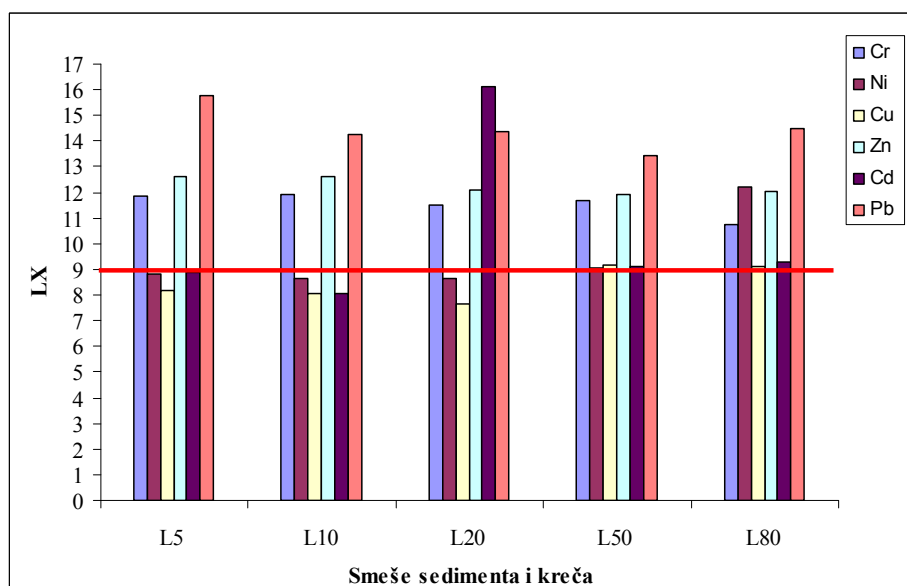
Slika 73. Kumulativne izlužene frakcije metala (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb) iz S/S smeša sa krečom (%) sa dejonizovanom vodom kao rastvorom za izluživanje

ANS 16.1 model izluživanja koristi Fikovu difuzionu teoriju i obezbeđuje brzinu difuzije koja može da omogući procenu efikasnosti S/S tretmana (ANS, 1986; Dermatas i Meng, 2003; Dermatas et al., 2004; Moon et al., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008) na osnovu određivanja koeficijenta difuzije (De) i indeksa izluživanja (LX) prema jednačinama (1) i (2).

Srednje vrednosti koeficijenta difuzije (\overline{De}) i \overline{LX} vrednosti (definisane jednačinama 1 i 2) izračunate su i prikazane u tabeli 42 i na slici 74. Srednje vrednosti koeficijenta difuzije (\overline{De}) su se kretale od $1,6E-09 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $5,2E-15 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Tabela 42. Srednji difuzioni koeficijenti \overline{De} (cm^2s^{-1}) metala iz S/S smeša sa krečom

	\overline{De} cm^2s^{-1}				
	L5	L10	L20	L50	L80
Cr	1,1E-12	1,2E-12	3,2E-12	3,9E-12	4,8E-12
Ni	1,6E-09	2,3E-09	2,4E-09	8,2E-10	5,9E-13
Cu	4,9E-09	5,4E-09	6,3E-09	6,3E-11	7,7E-11
Zn	2,6E-13	3,3E-13	3,6E-13	4,2E-13	9,0E-13
Cd	1,3E-09	1,8E-09	2,9E-10	5,1E-11	5,9E-11
Pb	1,7E-12	2,7E-12	4,4E-13	4,8E-15	5,2E-15



Slika 74. Srednji indeksi izluživanja (\overline{LX}) u smešama sedimenta i kreča; (—) LX kriterijum za efikasnost tretmana

Prema *Nathwaniju i Phillipsu* (1980), koeficijenti difuzije metala iz S/S smeša se generalno kreću od vrednosti za veoma mobilne metale, (oko $\text{E-05 cm}^2 \text{s}^{-1}$) do $\text{E-15 cm}^2\text{s}^{-1}$ (praktično imobilisani metali u S/S smešama). Na osnovu toga se može zaključiti da su metali u smešama sa malim udelom kreča umereno mobilni (koeficijenti difuzije od E-09 do $\text{E-11 cm}^2 \text{s}^{-1}$). Sa porastom udela kreča u smeši njihova mobilnost opada i oni su praktično imobilisani u smeši sa 50 i 80% kreča (koeficijenti difuzije od E-11 do $\text{E-15 cm}^2 \text{s}^{-1}$). Uočava se znatno smanjenje mobilnosti metala u smešama sa 50 i 80% kreča.

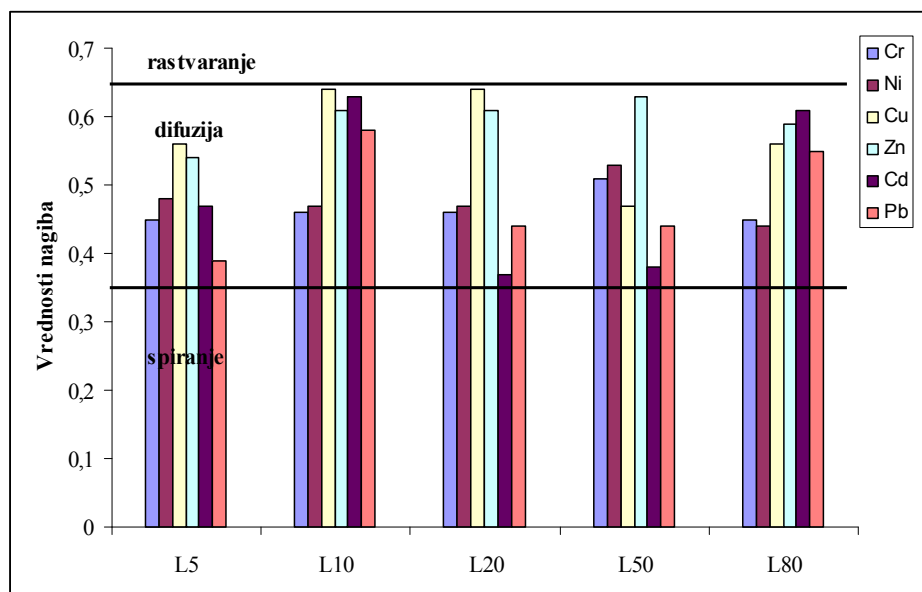
Prema Kanadskoj agenciji za zaštitu životne sredine (*Environment Canada, 1991*) LX vrednosti se mogu uzeti kao kriterijum za korišćenje i odlaganje S/S tretiranog otpada. Za LX vrednosti iznad 9, tretman se smatra efikasnim i S/S tretiran otpad adekvatan za "kontrolisanu upotrebu", na primer rehabilitaciju kamenoloma, zatvaranje laguna, kao osnova za puteve. Za LX vrednosti između 8 i 9, S/S tretiran otpad može se odlagati u sanitarne deponije. S/S otpad sa vrednostima manjim od 8 smatra se neadekvatnim za odlaganje (*Environment Canada, 1991; Dermatas i Meng, 2003; Dermatas et al., 2004; Moon et al., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007;*

Kundu i Gupta, 2008). Po ovom kriterijumu, smeše sa 50 i 80% kreča su pogodne za kontrolisanu upotrebu, jer su LX vrednosti za sve metale iznad 9. Smeše sa 5 i 10% kreča su pogodne za kontrolisanu upotrebu sa aspekta LX vrednosti za Cr, Zn i Pb, a spram LX vrednosti za Cu, Ni i Cd, ove smeše se mogu odlagati na deponije. Smeša sa 50% kreča se takođe može odlagati na deponije na osnovu LX vrednosti za Ni i Cu.

Mehanizam koji kontroliše izluživanje metala iz S/S smeša određuje se modelom difuzione teorije koji su razvili Groot i van der Sloot (1992). Tri mehanizma (de Groot i van der Sloot, 1992; NEN 7341, 1992; NEN 7345, 1994) koji potencijalno kontrolišu izluživanje metala (spiranje, difuzija, i rastvaranje) se mogu odrediti na osnovu procene nagiba krive zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena u jednačini (3). Prema vrednosti nagiba iz zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala B_t (mg m^{-2}) i vremena može se odrediti mehanizam izluživanja (ANS, 1986; NEN 7341, 1992; NEN 7345, 1994):

- manje od 0,35 površinsko spiranje
- 0,35-0,65 difuzija
- veće od 0,65 rastvaranje

Ukoliko poredimo vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala (mg m^{-2}) i vremena (slika 75) vidimo da je u svim slučajevima dominantan mehanizam difuzije, što je u skladu i sa literaturnim podacima kada je primenjen S/S tretman sa krečom (Côté et al., 1987; Andrés et al., 1995; Dermatas i Meng, 2003; Dermatas et al., 2004; Moon et al., 2004; Malviya i Chaudhary, 2006; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008) jer su se vrednosti nagiba za tretirane uzorke kretale u opsegu od 0,38 do 0,64.



Slika 75. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše sedimenta i kreča

TCLP test se koristi za procenu da li je solidifikacioni/stabilizacioni proces efikasan za tretiranje otpada u smislu smanjenja mobilnosti i toksičnosti

kontaminanata. S jedne strane, rezultati TCLP testa koriste se za kategorizaciju otpada u pogledu njegovih hazardnih karakteristika, a sem toga na osnovu dobijenih rezultata procenjuje se da li je otpad pogodan za deponovanje poređenjem sa graničnim vrednostima prema LDR (Land Disposal Restriction) programu. Rezultati TCLP testa pokazali su da su sve smeše bile ispod graničnih vrednosti.

Standardni nemački test izluživanja DIN 38414-4 takođe je izveden na ovim smešama, a rezultati su prikazani u tabeli 43.

Tabela 43. Izluživanje metala u DIN 3841-4 testu

Parametar	pH	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
L5	9,5	0,003	0,08	0,21	<0,001	<0,001	<0,001
L10	9,1	0,002	0,06	0,16	<0,001	<0,001	<0,001
L20	9,2	<0,001	0,05	0,20	<0,001	<0,001	<0,001
L50	10,9	0,003	0,02	0,10	<0,001	<0,001	<0,001
L80	12,1	0,005	0,01	0,03	<0,001	<0,001	<0,001
Vrednosti LAGA Z2*	7,0-12,5	1	1	2	4	0,05	1
A*		0,5	0,4	2	4	0,04	0,5
B*	≥6	10-70	10-40	50-100	50-200	1-5	10-50

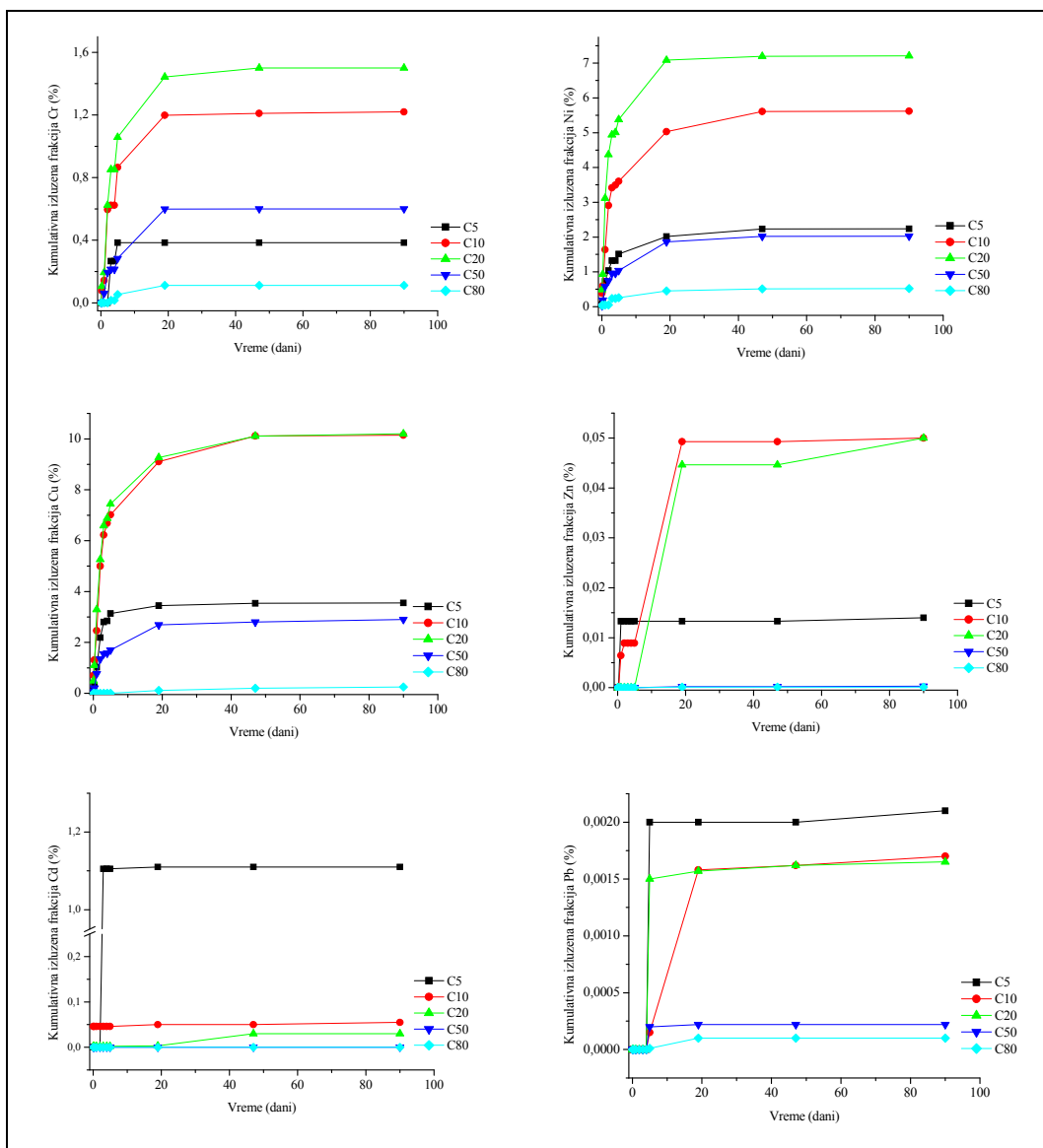
*Z2 gornja preporučljiva vrednost korišćenja; A maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao inertnog L/S=10 (L/kg); B maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao nehazardnog L/S=10(L/kg) (LAGA, 1996; 2003/33/EC)

Smeše u kojima su koncentracije metala iznad LAGA Z2-vrednosti, koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (Länderarbeitsgemeinschaft Abfal, LAGA) (LAGA, 1996), ne mogu se koristiti već moraju biti na odgovarajući način deponovani ili podvrgnuti dodatnom tretmanu kako bi se smanjilo oslobađanje polutanata. Iz tabele se vidi da sve smeše zadovoljavaju ove kriterijume. Što se tiče kriterijuma za deponovanje koje propisuje Evropska unija (2003/33/EC) na osnovu vrednosti koncentracije metala smeše sedimenta i kreča se mogu klasifikovati kao inertan otpad.

Na osnovu ovih rezultata, moglo bi se zaključiti da su smeše sa krečom vrlo efikasne u imobilizaciji metala iz sedimenta, ali treba voditi računa da tek smeše sa 50 i 80 % kreča ispunjavaju sve ispitivane kriterijume. Tretman ovog sedimenta sa krečom, bi u tom slučaju, bio sa ekonomskog aspekta vrlo neisplativ, jer je potrebno utrošiti velike količine kreča za stabilizaciju metala.

5.6.2. Tretman kontaminiranog sedimenta sa cementom

Kumulativne izlužene frakcije metala posle S/S tretmana sa cementom prikazane su na slici 76 kao funkcija vremena izluživanja.



Slika 76. Kumulativne izlužene frakcije metala (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb) iz S/S smeša sa cementom (%) sa dejonizovanom vodom kao rastvorom za izluživanje

Kumulativni procenti izluženih metala kretali su se u opsegu:

- od 0,11% do 1,5% za hrom,
- od 0,52% do 7,2% za nikal,
- od 0,25% do 10% za bakar,
- od 1E-04% do 0,05% za cink,
- od 2E-04% do 1,1% za kadmijum,
- od 1E-04% do 0,002% za olovo.

Prilikom S/S tretmana sa cementom sa porastom udela cementa smanjivao se procenat metala izluženih iz S/S smeša, odnosno u smeši sa 80% cementa postignuti su najbolji rezultati, što je u skladu sa literaturnim podacima (*Viguri et al., 2001; Jing et al., 2004; 2006; Malliou et al., 2007; Prica, 2008*). Ukoliko kao kriterijum efikasnosti tretmana koristimo kumulativnu izluženu frakciju, onda možemo zaključiti da je tretman bio najuspešniji za Zn, Cd i Pb sa manje od 0,1 % izluženih metala. Ipak, tretman se može smatrati vrlo uspešnim i za ostale metale, u smeši sa 80% cementa, jer je kumulativna izlužena frakcija metala u ovoj smeši manja od 0,6%.

Sa povećanjem pH vrednosti Pb gradi nerastvorne hidroksidne precipitate. S obzirom na alkalnu prirodu matriksa cementa olakšana je njegova imobilizacija u vidu ovih precipitata. *Gougar et al. (1996)* su ukazali da Pb^{2+} zamenjuje kalcijum u etringitu, ali ne u C-S-H strukturi gde se olovo imobilizuje precipitacijom kao hidroksid ili karbonat. Imobilizacija olova je usled brze precipitacije jedinjenja olova na površini koloidnih materijala tokom hidratacije cementa (*Cocke, 1990; Jing et al., 2004*).

Zn takođe gradi hidrokside u alkalnim uslovima, a u matriksu cementa gradi kompleksna hidratizovana jedinjenja (*Ecke et al., 2002; Todorovic et al., 2003*). I pored toga što je na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure primećeno da se cink nalazi u izmenljivoj, karbonatnoj frakciji (21%) imobilizacija tretmanom sa cementom je značajna pri većem udelu cementa.

Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala poredimo sa aktuelnim nacionalnim Pravilnikom (*Sl. glasnik SRS 31/82*), izlužene koncentracije Cr, Zn, Cd i Pb za sve smeše su ispod MDK metala za I/II klasu. Ovo takođe važi i za koncentracije Ni u smeši sa 80% cementa. U ostalim smešama Ni spada u III/IV klasu, kao i koncentracije Cu iz smeše sa 80% cementa.

Na osnovu ICPDR direktive (2002), izlužene koncentracije Cr, Zn, Cd i Pb spadaju u II klasu za sve smeše. Koncentracije Ni i Cu iz smeša sa 5, 10 i 20 % cementa spadaju u V klasu, dok iz smeša 50 odnosno 80 % kreča spadaju u III klasu sa aspekta Ni i IV klasu sa aspekta Cu.

Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala poredimo sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (*2003/33/EC*), sve smeše se mogu smatrati inertnim otpadom u pogledu koncentracije Zn, Cd i Pb, a smeša sa 80 % cementa i pogledu koncentracije ostalih metala. Smeše sa 5, 10, 20 i 50% cementa sa aspekta koncentracije Cr, Ni i Cu se klasifikuju kao neopasan otpad.

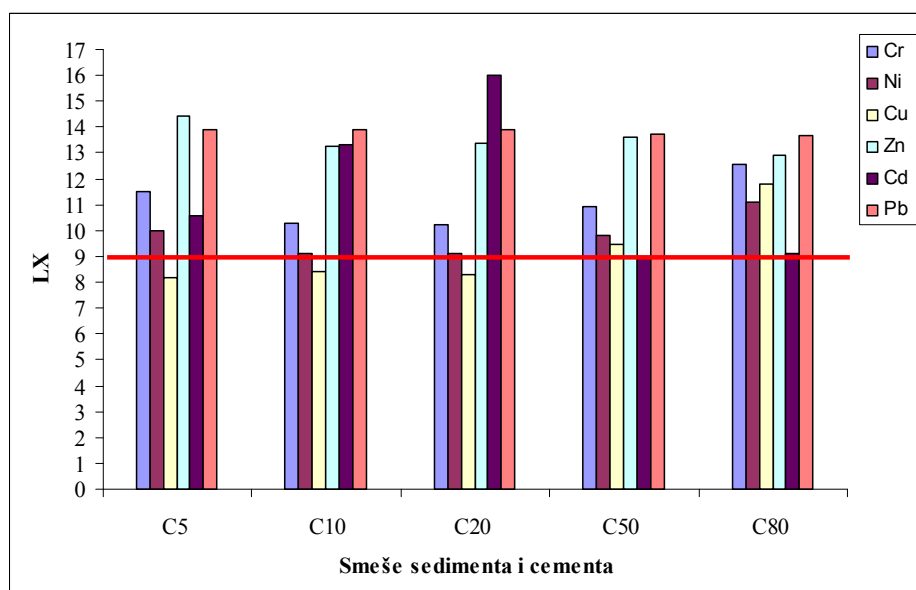
Srednje vrednosti difuzionih koeficijenata i indeksa izluživanja (LX) su prikazani u tabeli 44 i na slici 77. Srednje vrednosti koeficijenata difuzije (\overline{De}) su se kretale u opsegu od $3,0E-09 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $1,2E-15 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Kao i u prethodnom slučaju, smeša sa 80% cementa se pokazala najefikasnijom po ovom kriterijumu, sa vrednostima koeficijenata difuzije od $1,5E-12$ do $1,2E-15 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Prema kriterijumima koje su postavili *Nathwani i Philips (1980)*, metali u ovoj smeši, se mogu smatrati praktično imobilisanim. uočljivo je i smanjenje mobilnost metala sa porastom udela cementa u smeši, pa se tako u smeši sa 5 % cementa nalaze umereno mobilni metali sa koeficijentima difuzije u rang E-09 cm^2s^{-1} .

Ukoliko koristimo LX (*Environment Canada, 1991*) kao kriterijum za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada, tretman kontaminiranog sedimenta sa cementom smatra se efikasnim u slučaju smeša sa 50 i 80% cementa u pogledu svih metala, odnosno, smeše su pogodne je za dalju, kontrolisanu upotrebu. Smeše sa 5, 10 i 20 % cementa su sa aspekta LX vrednosti za Cu pogodne za odlaganje na deponije, a u pogledu ostalih metala i ove smešu možemo smatrati pogodnim za dalju upotrebu. Vrednosti LX mogu ukazati i na tip fiksacije, na primer ukoliko su vrednosti $11.0 <$

$LX < 12.5$ metali su stabilizovani fizičkom interakcijom sa hidratacionim proizvodima cementa (Malviya i Chaudhary, 2006). Ovo je slučaj uglavnom u smešama sa većim udelom cementa pri fiksaciji hroma, a u smeši sa 80 % cementa i u slučaju Ni i Cu.

Tabela 44. Srednji difuzioni koeficijenti \overline{De} (cm^2s^{-1}) metala iz S/S smeša sa cementom

	\overline{De} cm^2s^{-1}				
	C5	C10	C20	C50	C80
Cr	3,2E-11	5,1E-11	5,9E-11	6,2E-11	2,7E-13
Ni	1,1E-10	7,5E-10	8,5E-10	1,5E-11	7,6E-12
Cu	3,0E-09	4,1E-09	4,8E-09	3,6E-10	1,5E-12
Zn	3,8E-10	5,8E-14	6,2E-14	7,5E-14	1,2E-15
Cd	2,6E-10	5,0E-10	9,2E-10	8,2E-11	2,9E-12
Pb	1,2E-12	1,2E-12	1,2E-13	1,8E-14	2,1E-14

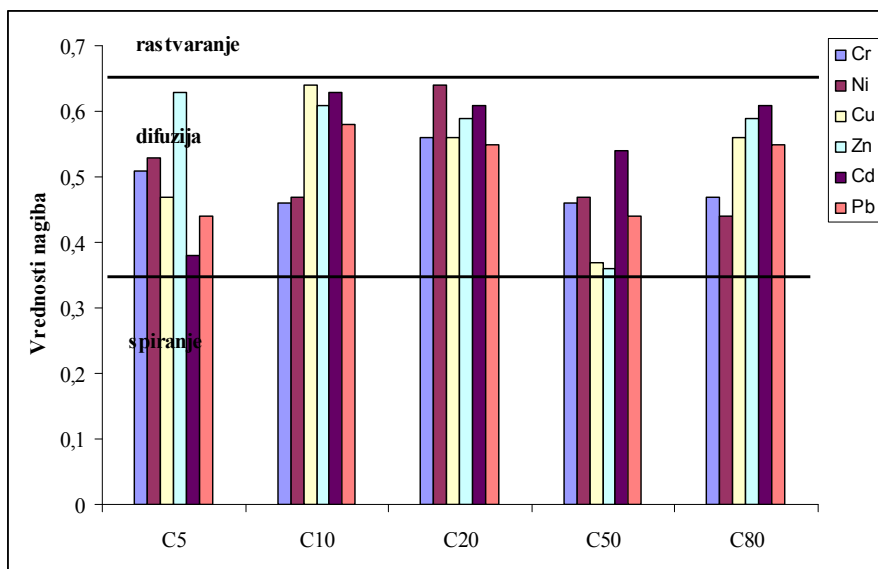


Slika 77. Srednji indeksi izluživanja (\overline{LX}) u smešama sedimenta i cementa; (—) LX kriterijum za efikasnost tretmana

Vrednosti nagiba iz zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena su prikazani na slici 78. Generalno se može zaključiti da je glavni mehanizam izluživanja u ovim smešama difuzija, jer se vrednosti nagiba kreću od 0,37 do 0,64 za sve metale. Ovaj mehanizam u smešama sa cementom je literaturno pokazan za olovo (Moon i Dermatas, 2006) ali i za ostale metale (Dermatas i Meng, 2003; Malviya i Chaundary, 2006).

Koncentracije metala dobijene TCLP testom (SW-846, 1984; USEPA, 1996) su se kretale u opsegu ispod graničnih vrednosti.

Standardni nemački test izluživanja DIN 38414-4 takođe je izveden na ovim smešama, a rezultati su prikazani u tabeli 45.



Slika 78. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše sedimenta i cementa

Tabela 45. Izluživanje metala u DIN 3841-4 testu

Parametar	pH	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
C5	8,8	0,003	0,02	0,07	<0,001	<0,001	<0,001
C10	8,9	0,002	0,03	0,08	<0,001	<0,001	<0,001
C20	8,9	0,002	0,07	0,19	<0,001	<0,001	<0,001
C50	9,5	<0,001	0,03	0,07	<0,001	<0,001	<0,001
C80	11,2	<0,001	0,002	0,05	<0,001	<0,001	<0,001
Vrednosti LAGA Z2*	7,0-12,5	1	1	2	4	0,05	1
A*		0,5	0,4	2	4	0,04	0,5
B*	≥6	10-70	10-40	50-100	50-200	1-5	10-50

*Z2 gornja preporučljiva vrednost korišćenja; A maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao inertnog L/S=10 (L/kg); B maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao neopasnog L/S=10(L/kg) (LAGA, 1996; 2003/33/EC)

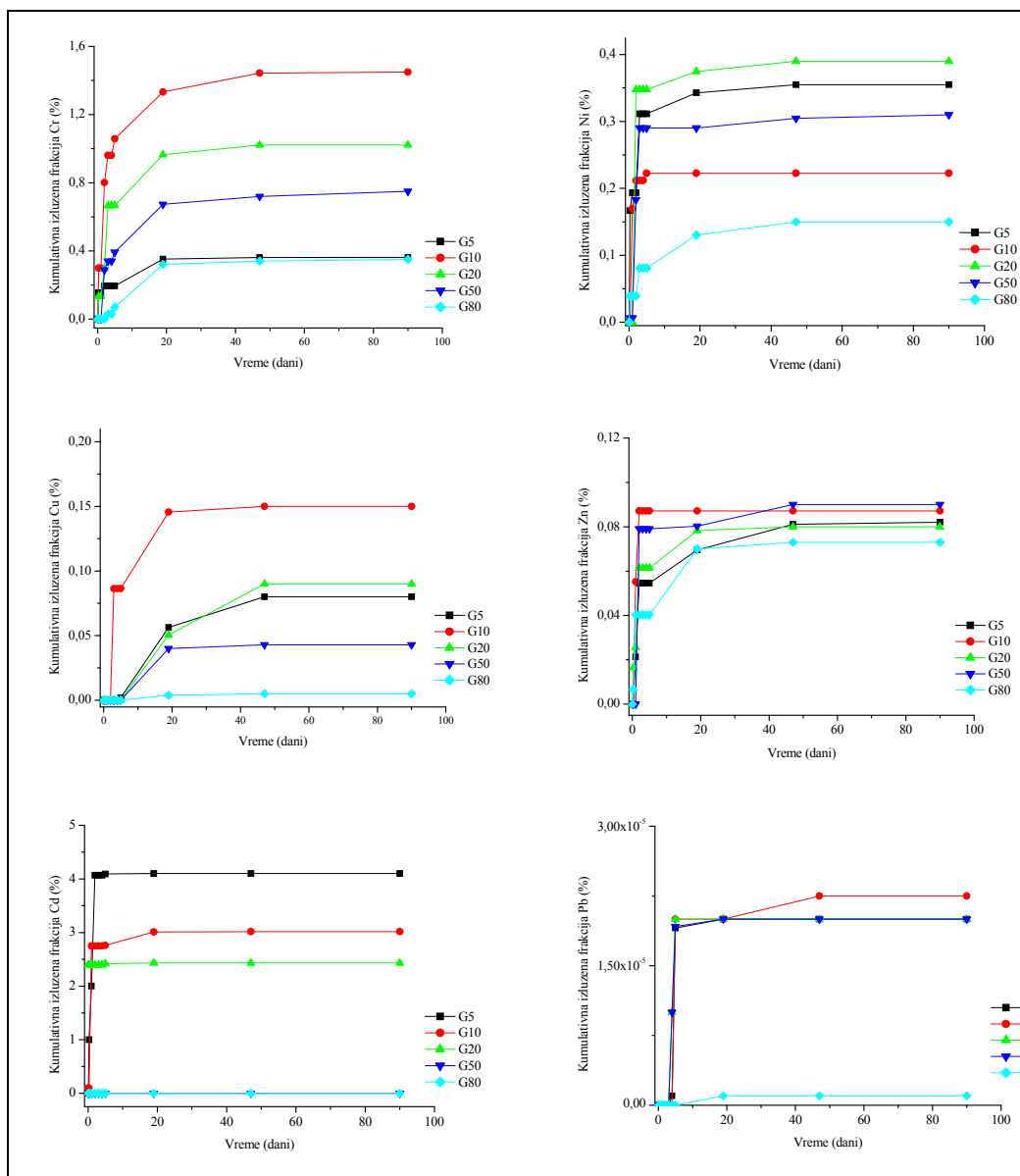
Na osnovu LAGA kriterijuma koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (LAGA, 1986), može se zaključiti da sve smeše sa cementom zadovoljavaju propisane vrednosti. Što se tiče kriterijuma za deponovanje koje propisuje Evropska

unija (2003/33/EC), vrednosti koncentracija za sve metale svrstavaju ove smeše u inertan otpad.

Kao i u slučaju kreča, sa ekonomskog aspekta, treba voditi računa da tek smeše sa 50 i 80% cementa ispunjavaju sve ispitivane kriterijume.

5.6.3. Tretman kontaminiranog sedimenta sa glinom

Kumulativne izlužene frakcije metala posle S/S tretmana sa glinom prikazane su na slici 79 kao funkcija vremena izluživanja.



Slika 79. Kumulativne izlužene frakcije metala (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb) iz S/S smeša sa glinom (%) sa dejonizovanom vodom kao rastvorom za izluživanje

Kumulativni izluženi procenti metala nakon 90 dana kretali su se u opsegu:

- od 0,35% do 1,4% za hrom,
- od 0,15% do 0,39% za nikal,
- od 0,005% do 0,15% za bakar,
- od 0,073% do 0,09% za cink,
- od 1,5E-04% do 4,1% za kadmijum,
- od 1,0E-06% do 2,2E-05% za olovo.

Ukoliko kao kriterijum efikasnosti tretmana posmatramo procenat izluženih metala onda je tretman sa glinom najefikasniji za Zn, Cd i Pb. Kumulativni procenat izluženih metala opada sa porastom udela gline u smešama. Do takvog zaključka su došli i drugi autori (*Chiang i dr., 2001; Mulligan i dr., 2001; Prica, 2008*).

Ako kumulativne izlužene koncentracije metala iz smeša sa glinom poredimo sa aktuelnim nacionalnim Pravilnikom (*Sl. glasnik SRS 31/82*), dolazimo do zaključka da sve koncentracije metala u smešama zadovoljavaju MDK metala za I/II klasu.

Sa aspekta ICPDR direktive (2002) izlužene koncentracije svih metala su bile ispod graničnih vrednosti za II klasu, što čini ove smeše vrlo efikasnim u imobilizaciji metala.

Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala poredimo sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (*2003/33/EC*), sve smeše gline i sedimenta se mogu smatrati inertnim otpadom.

Srednje vrednosti difuzionih koeficijenata i indeksa izluživanja (LX) su prikazani u tabeli 46 i na slici 80.

Tabela 46. Srednji difuzioni koeficijenti \overline{De} (cm^2s^{-1}) metala iz S/S smeša sa glinom

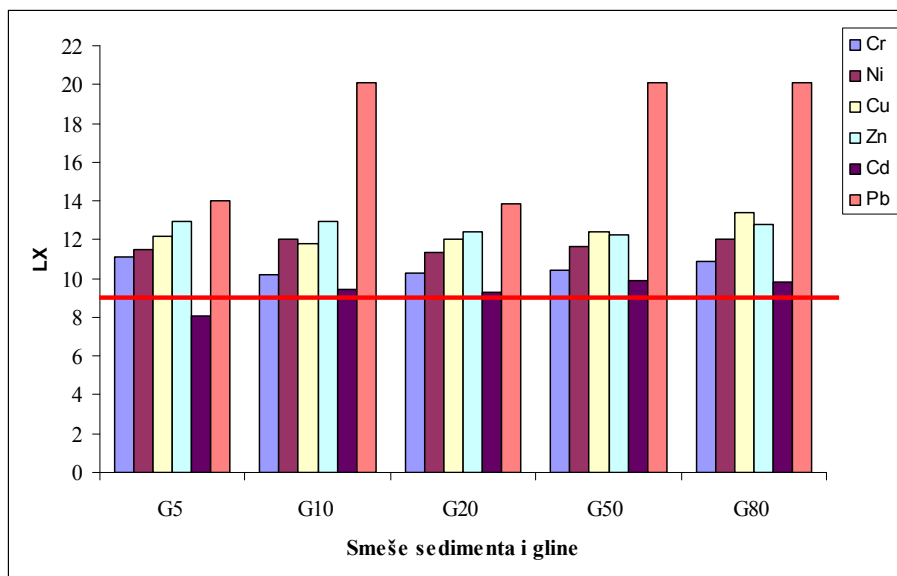
	\overline{De} cm^2s^{-1}				
	G5	G10	G20	G50	G80
Cr	6,1E-11	6,8E-11	6,8E-11	1,4E-12	2,2E-12
Ni	1,5E-12	2,0E-12	4,3E-12	5,2E-12	6,0E-12
Cu	7,1E-12	7,5E-12	1,2E-13	3,7E-13	3,8E-14
Zn	1,2E-13	2,1E-13	3,6E-13	5,3E-13	5,5E-13
Cd	1,0E-10	3,5E-10	4,4E-10	5,3E-10	5,5E-10
Pb	1,0E-14	2,0E-15	5,3E-15	6,6E-21	7,4E-21

Srednje vrednosti koeficijenata difuzije za tretirani sediment su se kretale u opsegu od 1,0E-10 cm^2s^{-1} do 7,4E-21 cm^2s^{-1} , što ukazuje da su metali u smešama sa glinom vrlo slabo mobilni, odnosno, potpuno imobilisani (*Nathwani i Philips, 1980*). Ovo pogotovo važi za Pb (7,4E-21 cm^2s^{-1}).

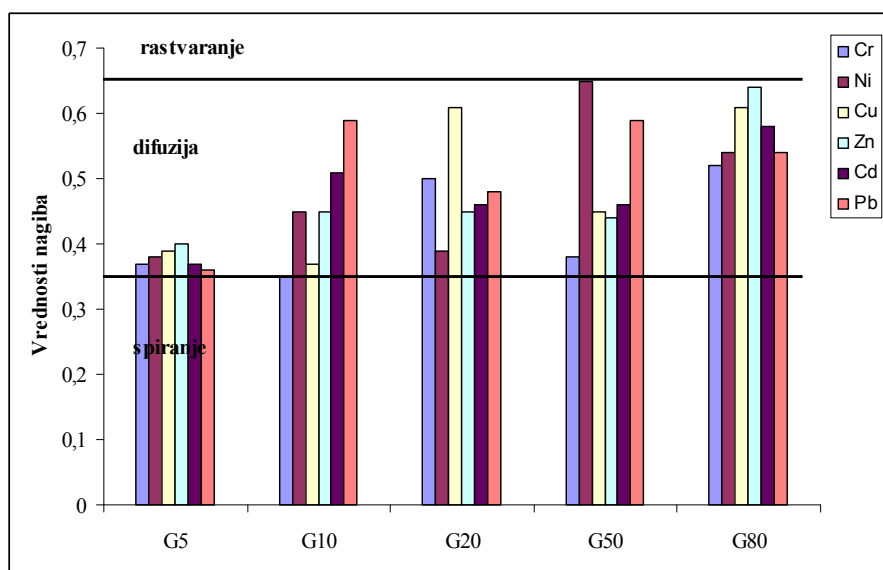
Ukoliko koristimo LX (*Environment Canada, 1991*) kao kriterijum za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada, smeše sa 10, 20, 50 i 80% gline se mogu kontrolisano upotrebljavati, jer se LX vrednosti za ove smeše kreću od 9,3 do 20. Jedino smeša sa 5% gline sa LX vrednosti za Cd 8,1 ne zadovoljava ovaj kriterijum, ali se može bezbedno odlagati na deponije.

Mehanizam koji kontroliše izluživanje metala iz S/S smeša određuje se modelom difuzione teorije koji su razvili *Groot i van der Sloot* (1992). Vrednosti nagiba iz zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena su prikazani na slici 81. U svim smešama gline i sedimenta dominantan mehanizam izluživanja je

difuzija, sa vrednostima nagiba od 0,35 do 0,64. Ovo je u skladu sa rezultatima prethodnih istraživanja (Prica, 2008).



Slika 80. Srednji indeksi izluživanja (\overline{LX}) u smešama sedimenta i gline; (→) LX kriterijum za efikasnost tretmana



Slika 81. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše sedimenta i gline

Koncentracije metala dobijene TCLP testom (SW-846, 1984; USEPA, 1996) su se kretale u opsegu ispod graničnih vrednosti.

Standardni nemački test izluživanja DIN 38414-4 takođe je izveden na ovim smešama, a rezultati su prikazani u tabeli 47.

Tabela 47. Izluživanje metala u DIN 3841-4 testu

Parametar	pH	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)
G5	8,1	0,002	0,005	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
G10	8,1	0,002	0,003	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
G20	8,2	0,002	0,003	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
G50	8,5	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
G80	8,5	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Vrednosti LAGA Z2*	7,0-12,5	1	1	2	4	0,05	1
A*		0,5	0,4	2	4	0,04	0,5
B*	≥6	10-70	10-40	50-100	50-200	1-5	10-50

*Z2 gornja preporučljiva vrednost korišćenja; A maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao inertnog L/S=10 (L/kg); B maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao neopasnog L/S=10(L/kg) (LAGA, 1996; 2003/33/EC)

Materijali u kojima su koncentracije metala iznad LAGA Z2-vrednosti, koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (*LAGA, 1986*), ne mogu se koristiti već moraju biti na odgovarajući način deponovani ili podvrgnuti dodatnom tretmanu kako bi se smanjilo oslobađanje polutanata. Iz tabele se vidi da koncentracije metala ne prelaze ovu vrednost ni za jednu smešu. Takođe, ako rezultate uporedimo sa pravilnikom EU (*2003/33/EC*), možemo zaključiti da se sve smeše mogu klasifikovati kao inertan otpad.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je proces imobilizacije metala pomoću gline najefikasniji proces koji se svim ispitivanim kriterijumima izluživanja pokazao kao dobar imobilizacioni agens. Potrebno je istaknuti da se korišćenjem gline dobija kompaktni materijal kojim se dalje može bezbedno rukovati i upotrebljavati na ekonomski isplativ način, za razliku od prethodno ispitanih agenasa.

5.7. POREĐENJE MOBILNOSTI METALA U TRETIRANOM SEDIMENTU

Izvršeno je poređenje mobilnosti metala u tretiranom sedimentu Krivaje i Velikog Bačkog Kanala, da bi se ispitaio uticaj visokih i niskih koncentracija metala u sedimentu i upotrebljenih imobilizacionih agenasa.

Upoređivanjem dobijenih rezultata o redosledu mobilnosti metala koji su prikazani u tabeli 48 i 49, u odnosu na primenjene imobilizacione agense, zaključeno je da u većini slučajeva Ni, Cd i Zn u redosledu mobilnosti menjaju svoje mesta na skali mobilnosti ka levo u odnosu na početni sediment, tj. povećava im se mobilnost u odnosu na ostale analizirane metale, bez obzira na upotrebljeni agens za imobilizaciju. Ovo se može tvrditi i za niske i za visoke koncentracije ovih metala. Od ovog pravila učeni su izuzeci za Zn u tretiranom sedimentu Velikog Bačkog kanala, koji smanjuje svoj redosled mobilnosti u odnosu na polazni sediment u smeši sa 5% zeolita, 10% montmorilonita, 5 i 10% zeolita, 30% kaolinita i 10% kreča i 30 % montmorilonita i 10% kreča. U sedimentu Krivaje, ovo se može uočiti za smeše sa 50 i 80 % kreča i znatno smanjenjen redosled mobilnosti u smeši sa 80% cementa. Smanjenje redosleda mobilnosti Ni u tretiranom sedimentu Velikog Bačkog kanala se uočava samo kod smeše sa 5% kaolinita i 10% letećeg pepela u odnosu na polazni sediment i Cd takođe pokazuju smanjenje redosleda mobilnosti samo u nekoliko smeša: sa 20 % cementa, 5, 10 i 20% letećeg pepela, 5 i 10% zeolita, u smešama sa kaolinitom i krečom i zeolitom i letećim pepelom. U sedimentu Krivaje ovakvo ponašanje se može uočiti u blago baznoj sredini: u smešama sa 5 i 10% kreča i 10 % cementa.

Tabela 48. Poređenje mobilnosti metala u tretiranom sedimentu Krivaje

Smanjenje mobilnosti	Uzorak	Smeše sedimenta i:
Zn > Cu > Cd > Cr > Pb > Ni	polazni sediment	
Zn > Cu > Ni > Cd > Cr > Pb	L5	kreča
Zn > Cu > Ni > Cd > Cr > Pb	L10	
Zn > Cu > Cd > Ni > Cr > Pb	L20	
Cu > Cd > Zn > Cr > Ni > Pb	L50	
Cd > Cu > Zn > Cr > Ni > Pb	L80	
Zn > Cu > Cd > Ni > Cr > Pb	C5	cementa
Zn > Cu > Ni > Cd > Cr > Pb	C10	
Zn > Cu > Cd > Cr > Ni > Pb	C20	
Zn > Cd > Cr > Cu > Ni > Pb	C50	
Cd > Cr > Cu > Ni > Zn > Pb	C80	
Zn > Ni > Cd > Cr > Cu > Pb	G5	gline
Zn > Ni > Cd > Cu > Cr > Pb	G10	
Zn > Ni > Cd > Cr > Cu > Pb	G20	
Zn > Ni > Cd > Cr > Cu > Pb	G50	
Zn > Cd > Ni > Cr > Cu > Pb	G80	

Tabela 49. Poređenje mobilnosti metala u tretiranom sedimentu Velikog Bačkog Kanala

Smanjenje mobilnosti	Uzorak	Smeša sedimenta i:
Cd > Zn > Ni > Cu > Pb > Cr	polazni sediment	
Zn > Cd > Ni > Cu > Pb > Cr	L5	kreča
Cd > Zn > Ni > Cu > Pb > Cr	L10	
Zn > Cd > Ni > Cu > Cr > Pb	L50	
Cd > Zn > Ni > Cu > Pb > Cr	C5	cementa
Cd > Zn > Ni > Cu > Cr > Pb	C10	
Zn > Ni > Cu > Cr > Cd > Pb	C20	
Ni > Cd > Zn > Cu > Cr > Pb	F5	letećeg pepela
Zn > Cd > Ni > Cr > Cu > Pb	F10	
Zn > Ni > Cd > Cr > Cu > Pb	F20	
Zn > Ni > Cr > Cd > Cu > Pb	F30	
Zn > Cd > Ni > Cu > Cr > Pb	K5	kaolinita
Zn > Cd > Ni > Cu > Cr > Pb	K10	
Cd > Zn > Ni > Cu > Cr > Pb	K20	
Cd > Zn > Ni > Cu > Cr > Pb	K30	
Cd > Zn > Ni > Cu > Cr > Pb	M5	
Cd > Ni > Zn > Cu > Cr > Pb	M10	montmorilonita
Cd > Zn > Ni > Cr > Cu > Pb	M20	
Cd > Zn > Ni > Cr > Cu > Pb	M30	
Ni > Cd > Zn > Cu > Cr > Pb	Z5	zeolita
Ni > Cd > Zn > Cu > Cr > Pb	Z10	
Cd > Zn > Ni > Cu > Cr > Pb	Z20	
Zn > Cd > Ni > Cu > Cr > Pb	Z30	
Cd > Zn > Ni > Cu > Cr > Pb	K5L10	kaolinita i kreča
Zn > Cd > Ni > Cu > Cr > Pb	K10L10	
Ni > Cd > Zn > Cu > Cr > Pb	K20L10	
Ni > Cd > Cu > Zn > Cr > Pb	K30L10	
Cd > Ni > Zn > Cu > Cr > Pb	M5L10	montmorilonita i kreča
Cd > Ni > Zn > Cu > Cr > Pb	M10L10	
Cd > Zn > Ni > Cu > Cr > Pb	M20L10	
Cd > Ni > Cu > Zn > Cr > Pb	M30L10	
Ni > Cd > Zn > Cu > Cr > Pb	C5L10	cementa i kreča
Cd > Zn > Ni > Cu > Cr > Pb	F10L10	letećeg pepela i kreča
Cd > Zn > Ni > Cu > Cr > Pb	F20L10	
Cd > Zn > Ni > Cu > Pb > Cr	Z10L10	zeolita i kreča
Cd > Zn > Ni > Cu > Pb > Cr	Z20L10	
Cd > Zn > Cr > Ni > Cu > Pb	K5F10	kaolinita i letećeg pepela
Zn > Cd > Ni > Cu > Cr > Pb	K5F20	
Cd > Zn > Ni > Cu > Cr > Pb	K5F30	
Ni > Zn > Cd > Cu > Cr > Pb	Z5F10	zeolita i letećeg pepela
Ni > Cd > Zn > Cu > Cr > Pb	Z10F10	
Ni > Zn > Cd > Cu > Cr > Pb	Z5F20	

Pb i Cu pokazuju generalno smanjenje redosleda mobilnosti u odnosu na početni sediment, bez obzira da li su u pitanju niske ili visoke koncentracije ovih metala. Cu u slučaju smeša sa 30 % kaolinita i 10 % kreča i 30 % montmorilonita i 10 % kreča pokazuje povećanje redosleda mobilnosti. U sedimentu Krivaje Cu i Cr pokazuju povećanje redosleda mobilnosti u smeši sa 80 % cementa.

Manje značajno je pomeranje redosleda mobilnosti Cr u levo u ovom nizu, jer su su razlike u mobilnosti Pb i Cr u tretiranom sedimentu Velikog Bačkog Kanala zanemarljivo male.

6. ZAKLJUČAK

U radu je ispitivana potencijalna mobilnost i biodostupnost metala iz kontaminiranog sedimenta pre i nakon njegove remedijacije primenom tehnike S/S (solifidifikacije/stabilizacije) sa različitim imobilizacionim agensima (kreč, cement, leteći pepeo, kaolinit, montmorilonit, zeolit). Da bi se ispitao uticaj visokih i niskih koncentracija metala u kontaminiranom sedimentu i upotrebljenih imobilizacionih agenasa odabran je sediment Velikog Bačkog kanala (visoko konaminiran sediment) i Krivaje (sa nižim sadržajem metala). Na osnovu rezultata sekvencijalne ekstrakcione procedure određen je potencijalni rizik metala za okolinu za netretirani i tretirani sediment. Određena je i efikasnost različitih imobilizacionih agenasa u S/S tretmanu za metale u sedimentu i dominantan mehanizam izluživanja iz tretiranih smeša.

Poređenje rezultata dobijenih različitim metodama (pseudo – ukupni sadržaj metala i sekvencionalna ekstrakciona procedura) za procenu kvaliteta sedimenta pokazalo je da nije dovoljan samo jedan pristup u oceni njegovog kvaliteta i procene rizika za životnu sredinu. Pseudo – ukupne koncentracije metala u sedimentu Velikog Bačkog kanala prema holandskoj regulativi, svrstavaju ovaj sediment u 4 klasu sa aspekta koncentracije hroma, bakra, cinka, arsena i kadmijuma, a u 4+ klasu sa aspekta koncentracija nikla i olova, odnosno ovaj sediment se smatra neprihvatljivog kvaliteta i zahteva remedijaciju. Sediment Krivaje svrstava se u 4 klasu sa aspekta koncentracije bakra, a u 4+ klasu u pogledu koncentracija cinka i zahteva remedijaciju. Upoređivanjem rezultata sa rezultatima sekvencijalne ekstrakcije metala, može se primetiti da se olovo i arsen nalaze u rezidualnoj fazi, odnosno da su skoro potpuno imobilisani i nedostupni za živi svet, pa tako predstavljaju najmanju opasnost za životnu sredinu. Na osnovu rezultata sekvencijalne ekstrakcije mobilnost metala opada u sledećem nizu za sediment Velikog Bačkog kanala: $Cd > Zn > Ni > Cu > Pb > Cr$, a za sediment Krivaje: $Zn > Cu > Cd > Cr > Pb > Ni$.

Poređenje redosleda mobilnosti metala u tretiranom sedimentu zaključeno je da u većini slučajeva Ni, Cd i Zn u redosledu mobilnosti menjaju svoje mesto na skali mobilnosti ka levo u odnosu na početni sediment, tj. povećava im se mobilnost u odnosu na ostale analizirane metale, bez obzira na upotrebljeni agens za imobilizaciju. Ovo se može tvrditi i za niske i za visoke koncentracije ovih metala. Od ovog pravila uočeni su izuzeci za Zn u tretiranom sedimentu Velikog Bačkog kanala, koji smanjuje svoj redosled mobilnosti u odnosu na polazni sediment u smeši sa 5 % zeolita, 10 % montmorilonita, 5 i 10% zeolita, 30% kaolinita i 10% kreča i 30% montmorilonita i 10% kreča. U sedimentu Krivaje, ovo se može uočiti za smeše sa 50 i 80% kreča i znatno smanjenjen redosled mobilnosti u smeši sa 80% cementa. Smanjenje redosleda mobilnosti Ni u tretiranom sedimentu Velikog Bačkog kanala se uočava samo kod smeše sa 5 % kaolinita i 10 % letećeg pepela u odnosu na polazni sediment. Cd takođe pokazuje smanjenje redosleda mobilnosti samo u nekoliko smeša: sa 20% cementa, 5, 10 i 20% letećeg pepela, 5 i 10% zeolita, u smešama sa kaolinitom i krečom i zeolitom i letećim pepelom. U sedimentu Krivaje ovakvo ponašanje se može uočiti u blago baznoj sredini: u smešama sa 5 i 10% kreča i 10 % cementa. Manje značajno je pomeranje redosleda mobilnosti Cr u levo u ovom nizu, jer su su razlike u mobilnosti Pb i Cr u tretiranom sedimentu Velikog Bačkog Kanala zanemarljivo male.

Rezultati S/S tretmana za sedimenta sa **krečom** ukazuju da sa porastom udela kreča u smeši mobilnost metala opada. Bez obzira na koncentraciju metala u sedimentu tek nakon 50% udela kreča u smeši zadovoljeni su svi kriterijumi i S/S sediment se može kontrolisano upotrebljavati, bez rizika za životnu sredinu. Dominantan mehanizam izluživanja metala iz S/S smeša sa krečom je difuzija jer su se vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne oslobođene frakcije metala (mg m^{-2}) i vremena za tretirane uzorke kretale u opsegu od 0,35 do 0,65. Rezultati TCLP testa su zadovoljavajući za sve smeše, dok na osnovu DIN testa sve smeše spadaju u inertan otpad, a u slučaju hroma (kod visoko kontaminiranog sedimenta) u neopasan otpad.

U S/S tretiranim smešama sa **cementom** se može uočiti smanjenje mobilnosti metala sa povećanjem procenta dodatog cementa. Glavni mehanizam izluživanja u ovim smešama difuzija, jer se vrednosti nagiba kreću od 0,35 do 0,65 za sve metale. Za sve smeše sedimenta i cementa koncentracija metala je bila ispod graničnih vrednosti regulisanih TCLP testom. Na osnovu DIN testa, sve smeše sa cementom se mogu svrstati u inertan otpad.

Kobinacijom imobilizacionih agenasa **kreča i cementa** povećava se efikasnost tretmana. U ovom slučaju primetno je znatno povećanje udela metala u rezidualnoj frakciji u odnosu na polazni sediment. Ukoliko kao kriterijum efikasnosti posmatramo procenat izluženih metala onda je tretman sa krečom i cementom vrlo efikasan za sve metale u svim ispitivanim rastvorima (dejonizovana voda, sirćetna kiselina (pH 3,25) i huminska kiselina ($\text{TOC } 20 \text{ mg l}^{-1}$)). Tretman sedimenta se cementom i krečom u smeši je znatno efikasniji, jer su se u manjem procentu oslobađali metali nego iz smeša sa cementom i krečom korištenim pojedinačno. Dominantan mehanizam izluživanja je difuzija, osim za Ni gde kao mehanizam preovladava spiranje sa površine. Koncentracije metala posle TCLP testa u smeši sedimenta, kreča i cementa su bile ispod graničnih vrednosti. Na osnovu DIN testa može se zaključiti da koncentracije svih metala zadovoljavaju LAGA kriterijume, pa se ova smeša može koristiti u građevinske svrhe, a prema direktivi Evropske Unije (2003/33/EC), predstavlja inertan otpad.

U S/S smešama sa **letećim pepelom** lako je uočljiv prelaz gotovo svih metala u rezidualnu frakciju, ali se redosled smanjenja mobilnosti ne menja puno u odnosu na polazni sediment. Izračunati koeficijenti difuzije ukazuju da ne postoji neka značajna razlika u korištenim rastvorima za izluživanje (dejonizovana voda, sirćetna kiselina (pH 3,25) i huminska kiselina ($\text{TOC } 20 \text{ mg l}^{-1}$)). Odnosno, prema *Nathwani i Philips* (1980), metali se mogu smatrati praktično imobilisanim sa koeficijentima difuzije većim od $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, osim u slučaju Ni u rastvorima sirćetne kiseline u smešama sa 5, 10 i 20 % letećeg pepela koji se može smatrati umereno mobilnim sa koeficijentom difuzije ($4,0\text{E}-09$, $4,5\text{E}-09$ i $4,9\text{E}-09 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ respektivno). Sa aspekta LX vrednosti sve smeše su pogodne za kontrolisanu upotrebu sa indeksima izluživanja u opsegu od 9 do 14,8. Dominantan mehanizam izluživanja je difuzija, osim u smeši sa 5 % letećeg pepela kada u slučaju Cr, Ni i Cu dolazi do spiranja sa površine. Ako uporedimo izlužene frakcije metala u dejonizovanoj vodi i sirćetnoj kiselini, ne postoji značajna razlika u izluživanju, osim u slučaju nikla (0,79 % u DI, 6,7% u AA), što može značiti samo da su smeše stabilizovane i otporne na rastvaranje u kiselim uslovima. Slična situacija se javlja i kada je u pitanju rastvor huminskih kiselina, gde nijedan metal nije pokazao znatno veće izluživanje nego u dejonizovanoj vodi. Za sve smeše sedimenta i letećeg pepela koncentracija metala u TCLP testu je ispod graničnih vrednosti. Na osnovu rezultata DIN 3841 – 4 testa se može zaključiti da je smeša sa 30% letećeg

pepela najefikasnija, jer izlužene koncentracije nijednog metala ne prelaze granične vrednosti za inertan otpad.

U tretmanu sedimenta sa **letećim pepelom i krečom** u poređenju sa uzorkom polaznog sedimenta, došlo je do prelaska gotovo svih metala u rezidualnu fazu. Posebnu pažnju treba obratiti na Cd i Zn jer bez obzira na njihov visoki udeo u rezidualnoj frakciji, ipak su značajnim delom vezani i u karbonatnoj frakciji (14% Zn i 29% Cd) što ih svrstava u kategoriju umerenog rizika po životnu sredinu. Efikasnija je bila smeša sa 20% letećeg pepela i 10% kreča, od smeše sa 10 % letećeg pepela i 10 % kreča, sa manjim procentom izluženih metala. Ove smeše se generalno mogu smatrati manje efikasnim od smeša sa letećim pepelom, zbog izlužene frakcije Cu i Ni. Dominantan mehanizam izluživanja iz ovih smeša je difuzija. TCLP test je ukazao da su koncentracije metala ispod graničnih vrednosti regulisanih ovim testom. Rezultati DIN testa pokazuju da koncentracije metala ni za jednu smešu nisu bile iznad LAGA Z2-vrednosti, a ako primenimo kriterijum koji propisuje Evropska Unija (2003/33/EC), obe smeše se mogu smatrati inertnim otpadom.

U S/S tretiranim smešama sa **kaolinitom**, možemo zaključiti da dodatak ovog agensa sa aspekta sekvencijalne ekstrakcione procedure nije tako efikasan kao tretman sa krečom, cementom i letećim pepelom. U ovom slučaju treba posebno obratiti pažnju na metale iz ovih smeša koji su ostali vezani za karbonatnu frakciju, ali i za redukovanu i oksidovanu fazu, te bi moglo doći do njihovog oslobađanja promenom pH ili oksido – redukcionijskih uslova. Ako efikasnost tretmana posmatramo sa aspekta LX vrednosti, tretman se može smatrati potpuno uspešnim u slučaju smeše sa 30% kaolinita jer su srednje LX vrednosti za ovu smešu veće od 9 u pogledu svih metala i u sva tri rastvora za izluživanje. Stoga jedino ova smeša može imati kontrolisanu upotrebu. U smešama sa kaolinitom glavni mehanizam izluživanja je difuzija, a u smeši sa 5% kaolinita je mehanizam izluživanja spiranje sa površine, kao i u slučaju Ni u smeši sa 10% kaolinita. Sve smeše sedimenta i kaolinita zadovoljavaju kriterijume regulisane TCLP testom u pogledu koncentracije metala. DIN testom je utvrđeno da se na osnovu LAGA kriterijuma sve smeše mogu smatrati neadekvatnim sa aspekta koncentracija Ni i Cd. Na osnovu vrednosti koje za otpad propisuje Evropska Unija (2003/33/EC), može se doći do istog zaključka.

U tretmanu sedimenta sa **kaolinitom i krečom** u smeši u rezultatima sekvencijalne ekstrakcije se može zaključiti da povećanjem udela kaolinita, mobilnost Zn i Cd se znatno smanjuje, ali Ni se i sa dodatkom 30% kaolinita nalazi 23% u karbonatnoj frakciji, pa tako i dalje predstavlja umeren rizik po okolinu. S obzirom da se Ni u polaznom sedimentu nalazi 30% u karbonatnoj frakciji, može se samo zaključiti da smeša kaolinita i kreča ne utiče puno na njegovu mobilnost. Kada bi kao kriterijum efikasnosti koristili procenat izluživanja metala, onda se može zaključiti da je tretman sa kaolinitom i krečom vrlo efikasan, bez obzira na rastvor koji se koristi za izluživanje. Tretman kontaminiranog sedimenta sa kaolinitom i krečom sa aspekta LX vrednosti smatra se efikasnim u slučaju smeše sa 30% kaolinita i 10% kreča, jer su za sve ispitivane metale LX vrednosti veće od 9 u sva tri rastvora za izluživanje. Takođe, dominantan mehanizam izluživanja iz svih tretiranih smeša bio je difuzija. Smeše kaolinita i kreča su se pokazale efikasnijim od smeša sa kaolinitom pojedinačno. Koncentracija metala u svim smešama kaolinita i kreča i sedimenta je ispod graničnih vrednosti propisanih TCLP testom. Na osnovu DIN testa utvrđeno je da samo smeša sa 30 % kaolinita i 10 % kreča se može koristiti u građevinske svrhe jer zadovoljava sve propisane kriterijume. Ipak, čak i ova smeša u poređenju sa kriterijumima za deponovanje koje propisuje Evropska unija (2003/33/EC), spada u neopasan otpad a ne u inertan, zbog koncentracija Ni koje prelaze granične vrednosti.

Pri tretmanu sedimenta sa **kaolinitom i letećem pepelom** može se zaključiti da Cd predstavlja poseban problem, jer se za razliku od polaznog sedimenta, najvećim udelom nalazi u rastvorljivoj, karbonatnoj frakciji, i predstavlja visok rizik po okolinu. Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala poredimo sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (2003/33/EC), u rastvoru dejonizovane vode sve tri smeše se mogu smatrati inertnim otpadom sa aspekta koncentracija Cr i Zn, a smeša sa 30% letećeg pepela i 5% kaolinita i sa aspekta koncentracija Cu. Sve ostale smeše u pogledu koncentracija svih ostalih metala se mogu kategorisati kao neopasan otpad. U rastvoru sirćetne kiseline, sve smeše su opasan otpad u pogledu koncentracija Ni i Cd, a u pogledu svih ostalih metala neopasan otpad. U rastvoru huminske kiseline pored koncentracija Ni i Cd opasnim se mogu smatrati i koncentracije As. Ipak, sve smeše spadaju u inertan otpad u pogledu koncentracija Zn, a smeše sa 20 i 30% letećeg pepela i 5% kaolinita i u pogledu koncentracija Cu. Takođe, povećanjem udela letećeg pepela se smanjuje vrednost koeficijenta difuzije, u sva tri rastvora. Prema ovim koeficijentima može se zaključiti da je tretman bio najefikasniji za Cr, Zn i Pb. Za ove smeše su dobijeni znatno bolji rezultati od upotrebe kaolinita pojedinačno. Ukoliko koristimo LX kao kriterijum za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada, sve smeše se mogu kontrolisano koristiti, osim smeše sa 20% letećeg pepela i 5% kaolinita, jer je LX vrednost za Ni ove smeše u rastvoru sirćetne i huminske kiseline 8,8, i 8,9 respektivno te se ona može odložiti na deponiju. I u ovim smešama, takođe, dominantan mehanizam izluživanja bio je difuzija. Koncentracije metala nakon TCLP testa su se kretale u opsegu ispod graničnih vrednosti. Rezultati DIN testa su pokazali da su koncentracije metala u smešama ispod LAGA graničnih vrednosti. Isti zaključak se može izvesti i na osnovu kriterijuma za deponovanje koje propisuje Evropska unija (2003/33/EC), na osnovu kog sve smeše mogu biti klasifikovane kao inertan otpad.

U tretmanu sa **montmorilonitom**, možemo uočiti da sa povećanjem udela montmorilonita u smeši gotovo svi metali prelaze u oksidovanu ili rezidualnu formu, a u smeši sa 30 % montmorilonita se može uočiti najveće smanjenje mobilnosti. Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala poredimo sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (2003/33/EC), u rastvoru dejonizovane vode, smeša sa 30% montmorilonita se može smatrati inertnim otpadom u slučaju koncentracija Cr, Cu, Zn i As, a neopasnim sa aspekta ostalih metala. U rastvoru sirćetne kiseline, inertnim otpadom se može smatrati samo smeša sa 30 % montmorilonita sa aspekta koncentracije Cu. Ova smeša se u slučaju koncentracija ostalih metala može smatrati neopasnim otpadom. U rastvoru huminske kiseline, sve smeše spadaju u inertni otpad u slučaju cinka, a smeša sa 30% montmorilonita i sa aspekta Cr i As. Sa aspekta koncentracija ostalih metala, sve smeše spadaju u neopasan otpad, jedino koncentracije Ni za smeša sa 5 i 10% montmorilonita svrstavaju ove dve smeše u opasan otpad. Koeficijenti difuzije su najniži kada je korišćena dejonizovana voda kao rastvor za izluživanje, a najefikasnija smeša bila je smeša sa 30% montmorilonita sa koeficijentima difuzije od $1,3E-12 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ do $3,4E-14 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, što ukazuje da su metali unutar smeše praktično imobilisani. Sa aspekta LX vrednosti jedino smeša sa 30% montmorilonita se može smatrati pogodnom za dalju upotrebu, bez obzira na korišćeni rastvor za izluživanje, jer se srednji indeksi izluživanja kreću u opsegu od 9,1 do 13,6. Glavni mehanizam izluživanja je bio difuzija, za sve četiri ispitivane smeše. TCLP testom je utvrđeno da nijedna smeša sedimenta i montmorilonita ne prelazi granične vrednosti. Na osnovu DIN testa utvrđeno je da jedino smeša sa 30 % montmorilonita zadovoljava kriterijume u pogledu koncentracije svih metala i može biti primenjena kao građevinski materijal.

Takođe, smeša sa 30% montmorilonita spada u inertan otpad sem u slučaju Ni i Cd kada predstavlja neopasan otpad.

Prilikom S/S tretmana sa **montmorilonitom i krečom** u smeši, na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure se može zaključiti da je procenat ekstrahovanih mobilnih metala znatno smanjen. Generalno se može uočiti smanjenje mobilnosti metala sa porastom udela montmorilonita u smešama. Dominantan mehanizam izluživanja je difuzija, jer se vrednosti nagiba za sve metala kreću od 0,35 do 0,65. Za sve smeše sedimenta i montmorilonita i kreča koncentracije metala su ispod graničnih vrednosti regulisanih TCLP testom. Na osnovu DIN testa može se zaključiti da je najefikasnija bila smeša sa 30% montmorilonita i 10% kreča i može se smatrati inertnim otpadom u pogledu koncentracije svih metala. Ove smeše se mogu smatrati dosta efikasnijim od smeša samog montmorilonita sa sedimentom.

Prilikom S/S tretmana sa **zeolitom** sekvencijalnom ekstrakcionom procedurom je utvrđeno da se mobilnost metala neznatno menja u odnosu na početni sediment, ali da se u smeši sa 30 % zeolita može uočiti najveće smanjenje mobilnosti. Ukoliko kao kriterijum efikasnosti posmatramo procenat izluženih metala onda je tretman sa zeolitom najefikasniji za hrom, bakar i olovo, sa procentom izluživanja u sva tri rastvora manjim od 1% za smešu sa 30% zeolita. Sa povećanjem udela zeolita, smanjuje se i procenat izluženih metala u sva tri rastvora za izluživanje. Ukoliko koristimo LX vrednosti kao kriterijum za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada, tretman kontaminiranog sedimenta sa zeolitom sa ovog aspekta smatra se efikasnim u slučaju smeša sa 10, 20 i 30 % zeolita, jer su za sve ispitivane metale LX vrednosti veće od 9 u sva tri rastvora za izluživanje. Dominantan mehanizam izluživanja za sve smeše bio je difuzija. TCLP test ukazuje da je za sve smeše koncentracija metala je ispod graničnih vrednosti. Rezultati DIN testa pokazuju da ispitivani sediment sa 20 i 30% zeolita ne prelazi granične vrednosti ni za jedan metal, u pogledu LAGA kriterijuma, a takođe smeše sa 20 i 30% zeolita se mogu smatrati inertnim otpadom.

U smešama sa **zeolitom i krečom** rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure ukazuju na smanjenje mobilnosti metala u odnosu na polazni sediment. Zn, Cd i Pb su već sa dodatkom 10% letećeg pepela i 10% kreča u najvećem udelu u rezidualnoj fazi, pa ne predstavljaju značajan rizik po okolinu. Ipak, pažnju treba obratiti na Cd koji se u karbonatnoj frakciji nalazi 31% vezan pa može predstavljati visok rizik po okolinu. Ukoliko kumulativnu izluženu frakciju metala posmatramo kao kriterijum efikasnosti, možemo doći do zaključka da je imobilizacija metala sa zeolitom i krečom u smeši bila vrlo uspešna za Cr, Zn, Cd, Pb i As, bez obzira na udeo zeolita. Sa povećanjem udela zeolita, tretman je vrlo efikasan i za Ni i Cu. Sudeći po koeficijentima difuzije imobilizacija metala je efikasnija u smešama sa zeolitom i krečom nego sa letećim pepelom i krečom. Sa aspekta LX vrednosti jedino se uzorak sa 20% zeolita može kontrolisano upotrebljavati jer su vrednosti LX za sve metale iznad 9. Smeša sa 10% zeolita i 10% kreča se mora odložiti na deponiju zbog LX vrednosti za Ni i Cu (8,7 i 8,3). Difuzija se pokazala kao dominantan mehanizam izluživanja iz ovih smeša. TCLP test je izveden i na ovim smešama i koncentracije metala su ispod graničnih vrednosti regulisanih ovim testom i za smeše zeolita i kreča. Na osnovu DIN testa može se zaključiti da su koncentracije metala su ispod graničnih vrednosti regulisanih ovim testom. Rezultati DIN testa pokazuju da koncentracije metala ni za jednu smešu nisu bile iznad LAGA Z2-vrednosti, a ako primenimo kriterijum koji propisuje Evropska Unija (2003/33/EC), obe smeše se mogu smatrati inertnim otpadom.

U S/S tretiranim smešama sa **zeolitom i letećim pepelom**, Cu i Pb se u ovim smešama u najvećem udelu nalaze vezani za rezidualnu frakciju, što ih čini

nedostupnim za živi svet. Metali su najmanje mobilni su smeši sa 10% letećeg pepela i 10% zeolita. Generalno se može zaključiti da je smeša sa 5% zeolita i 20% letećeg pepela bila najefikasnija u uklanjanju metala, odnosno smanjenja njihovog izluživanja, ako kumulativnu izluženu frakciju metala posmatramo kao kriterijum efikasnosti tretmana. Ovaj tretman bio je najefikasniji za Cr, Cu, Zn i Pb, čiji procenat izluživanja nije bio veći od 1,1%. Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala poredimo sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (2003/33/EC), dolazimo do sledećeg zaključka: u rastvoru dejonizovane vode sve smeše sa aspekta koncentracije Cr i Zn se mogu smatrati inertnim otpadom. Smeša sa 30% letećeg pepela i 5% kreča se može smatrati inertnim otpadom i u slučaju koncentracija bakra, dok koncentracije ostalih metala ove smeše svrstavaju u neopasan otpad. U rastvoru sirćetne kiseline, sve smeše su opasan otpad sa aspekta koncentracija Ni i Cd, a klasifikuju se kao neopasne na osnovu koncentracija ostalih metala. U rastvoru huminske kiseline je vrlo slična situacija kao u rastvoru sirćetne kiseline, smeše se mogu smatrati opasnim otpadom sa aspekta koncentracija Ni i Cd, ali ovaj put i inertnim otpadom u pogledu koncentracija Cr i Zn. Koncentracije Cu, As i Pb klasifikuju ove smeše u neopasan otpad. Metali iz S/S smeša sa zeolitom i letećim pepelom se mogu smatrati umereno mobilnim ($E-09 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) do praktično imobilisanim ($E-14 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$). A sudeći po ovom parametru, tretman je bio najefikasniji za Cr, Zn i Pb. Sa aspekta LX vrednosti u rastvoru dejonizovane vode i huminske kiseline sve smeše su pogodne za kontrolisanu upotrebu, dok u rastvoru sirćetne kiseline, LX vrednosti za Ni su 8,9, 8,9 i 8,8 za sve tri smeše respektivno, tako da se u tom slučaju one mogu odlagati na deponiju. Dominantan mehanizam izluživanja i za ove smeše bila je difuzija. Koncentracije metala u smešama su se kretale u opsegu ispod graničnih vrednosti regulisanih TCLP testom. Na osnovu DIN testa samo smeša sa 5% zeolita i 10% letećeg pepela prelazi LAGA kriterijum u pogledu koncentracije Ni. Što se tiče kriterijuma za deponovanje koje propisuje Evropska unija (2003/33/EC), vrednosti koncentracije metala za sve smeše klasifikuju ove smeše kao inertan otpad. Smeša sa 5% zeolita i 20% letećeg pepela pokazala se kao najefikasnija u ovom S/S tretmanu. Ipak, kada su u pitanju koncentracije Ni i Cd u rastvorima sirćetne kiseline, i ova smeša predstavlja opasan otpad. U prilogu prikazani su rezultati poređenja efikasnosti diskutovanih S/S tretmana.

U sprovedenom istraživanju je po prvi put je za pojedine smeše sedimenta i imobilizacionih agenasa (zeolit i kreč, leteći pepeo i kreč, zeolit i leteći pepeo) primenjen semi-dinamički test izluživanja kako u osnovnom tako i u modifikovanom obliku (kada je kao rastvor za izluživanje korišćen rastvor huminskih kiselina i rastvor pH 3,25). Korišćenjem ovog testa omogućeno je dobijanje podataka o dugoročnom izluživanju, tj. ponašanju metala u prirodnim uslovima ali i u uslovima koji oponašaju akcidentne situacije (kisele kiše, visoko organsko opterećenje, itd.). Dobijeni podaci su neprocenjivi sa aspekta ekonomski i ekološki prihvatljivog upravljanja sedimentom.

Iako su ispitivani metali distribuirani u različitim frakcijama u sedimentu, primenjeni su isti tretmani remedijacije, iako se dosada smatralo da određene remedijacione tretmane treba primenjivati prema osobinama distribucije metala u sedimentu. U literaturi nema dovoljno podataka o ponašanju smeše metala različito distribuiranih u sedimentu tokom remedijacionih tretmana, kao i o efikasnosti tretmana u celini. Primenom istog remedijacionog, tj. imobilizacionog tretmana na sediment kontaminiran metalima sa istim remedijacionim agensima postignut je visok ekološki i ekonomski benefit, što i jeste osnovni cilj svakog remedijacionog tretmana.

Na osnovu napred izvedenih zaključaka, optimalni agensi za imobilizaciju metala u sedimentu su smeša cementa i kreča (5% cementa i 10% kreča), smeša montmorilonita i kreča (30% montmorilonita i 10% kreča), leteći pepeo (30%) i zeolit (30%). U ovim smešama dominantan mehanizam izluživanja je difuzija, a ove smeše se mogu smatrati inertnim otpadom po svim ispitivanim kriterijumima. Ovi rezultati se mogu upotrebiti za projektovanje i izgradnju pilot postrojenja na kome bi se ispitala efikasnost ovih agenasa za remedijaciju sedimenta u realnim uslovima.

7. LITERATURA

1. ANON (2008), Analiza vode i sedimenta vodotoka Krivaja, PMF, Novi Sad
2. ANON (2002), Technical Report of the International Commission for the Protection of the Danube River, ICPDR
3. Abollino, O., Giacomino, A., Malandrino, M. i Mentasti, E. (2008) Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite, *Applied Clay Science* 38, 277-236.
4. Aboul-Kassim, T.A.T. i Simoneit, B.R.T., (2001) *The Handbook of Environmental Chemistry: Pollutant/Solid Phase Interactions Mechanism, Chemistry and Modeling*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 5(E).
5. Adenot, F., Maxoin, C., Tognazzi, C. (2001). Barrier performance of cements and concretes in nuclear waste repositories. EUR, 19780.
6. AFNOR (1992). NF X 31-210 standard, Waste – Leaching of waste.
7. Akcay, H., Oguz, A. and Karapire, C. (2003). Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Mendersans Gediz River sediments. *Water Research* 37 (17), 4086-4094.
8. Alloway, B.J. (Ed.), (1995). *Heavy Metals in Soils*, 2nd Edition. Blackie Academic and Professional, London.
9. Alvarez-Ayuso E., Garcia-Sanchez, A. (2003) Removal of heavy metals from wastewaters by Na-exchanged bentonites, *Clays Clay Miner* 51, 475-480.
10. Andrés, A., Ortiz, I., Viguri, J. and Irabien, A. (1995). Long-term behaviour of toxic metals in stabilized steel foundry dust. *Journal of Hazardous Materials* 40, 31-42.
11. ANS (American National Standard) ANSI/ANS-16.1. (1986). American National Standard for the Measurement of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes by a Short-Term Tests Procedure. ANSI/ANS-16.1. American National Standards Institute, New York, NY.
12. Aranda, C.B.A. (2008) *Leaching tests comparison for solidified and stabilized contaminated sediments*, Master thesis, Faculty of Mathematics and natural Sciences, University of Oslo.
13. Asavapisit, S., Fowler, G., Cheeseman, C.R., (1997). Solution chemistry during cement hydration in the presence of metal hydroxide wastes. *Cement and Concrete Research* 27, 1249–1260.
14. ASTM (2001) Standard Test Method for Leaching Solid Waste in a Column Apparatus, ASTM D 4874, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA
15. Atkins, M., Bennett, D.G. (1992). A thermodynamic model for blended cements. *Cement and Concrete Research* 22, 497–502.
16. Bhattacharyya K.G. and Gupta, S.S (2007) Influence of Acid Activation of Kaolinite and Montmorillonite on Adsorptive Removal of Cd(II) from Water, *Industrial and Engineering Chemical Research* 46, 3734-3742
17. Bhattacharyya K.G. and Gupta, S.S (2008) Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* 140, 114-131.
18. Bhattacharyya, K.G. and Gupta, S.S. (2006), Adsorption of chromium(VI) from water by clays. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (21), 7232-7240.

-
19. Blasco, J., Saenz, V., Gomez-Parra, A. (2000). Heavy-metal fluxes at the sediment– water interface of three coastal ecosystems from south-west of the Iberian Peninsula. *Science of the Total Environment* **247**, 189– 199.
 20. Bone, B.D., Barnard, L.H., Boardman, D.I., Carey, P.J., Hills, C.D., Jones, H.M., MacLeod, C.L. i Tryer, M. (2004) *Rewiew of scientific literature on the use of stabilisation/solidication for treatment of contaminated soil, solid waste and sludges*, Science Report, Environment Agency, Bristol.
 21. Bonen, D., Sarkar, S.L., (1995). The effects of simulated environmental attack on immobilisation of heavy metals doped in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials* **40**, 321–335.
 22. Caetano, M., Madureira, M-J, Vale, C. (2002). Metal remobilisation during resuspension of anoxic contaminated sediment: short-term laboratory study. *Water, Air and Soil Pollution* **143** (1–4), 23–40.
 23. Caille, N., Tiffreau, C., Leyval, C., Morel, J.L. (2003). Solubility of metals in an anoxic sediment during prolonged aeration. *Science of the Total Environment* **301**, 239–50.
 24. Calmano, W., Förstner, U., Kersten, M. (1986). Metal associations in a anoxic sediments and changes following upland disposal. *Toxicological and Environmental Chemistry* **12**, 313-321.
 25. Calmano, W., Hong, J., Förstner, U. (1993) Binding and mobilisation of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Science and Technology* **28** (8 – 9), 223– 35.
 26. Cannell, B.S., Eghmy, T.T., Krzow, J.E. (2000). Heavy metal stabilisation in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate. *Waste Management* **20**, 135–148.
 27. Caplat, C., Texier, H., Barillier, D., Lelievre, C. (2005). Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments: the case of Port-en-Bessin. *Marine Pollution Bulletin* **50**, 504–511.
 28. Cartledge, F.K., Butler, L.D., Chaslani, D. (1990). Immobilisation mechanisms in stabilisation/solidification of Cd and Pb salts using Portland cement fixing agents. *Environmental Science and Technology* **24**, 867–873.
 29. CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment) (1995). Protocol for the derivation of Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. CCME EPC-98E. Prepared by Environment Canada, Guideline Division, Technical Secretariat of the CCME Task Group on Water Quality Guidelines, Ottawa [Reprinted in Canadian environmental quality guidelines, Chapter 6, Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999, Winipeg], 1995.
 30. Chartier, M., Mercier, M., Blais, J.F. (2001). Partitioning of trace metals before and after biological removal of metals from sediments. *Water Research* **35** (6), 1435–1444.
 31. Chen, C.Y., Stemberger, R.S., Klaue, B., Blum, J.D., Pickhardt, P.C., Folt, C.L. (2000). Accumulation of heavy metals in food web components across a gradient of lakes. *Limnological Oceanography* **45**, 1525–1536.
 32. Chen, Q.Y., Hills, C.D., Tyrer, M. (2007). Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials* **147**, 817–825.
 33. Chen, Q.Y., Tyrer, M., Hills, C.D., Yang, X.M., Carey, P. (2008). Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste Management* **29**, 390-403.

-
34. Cheng, K.Y., Bishop, P.L. (1992). Sorption, important in stabilised/solidified waste forms. *Hazardous Waste and Hazardous Materials* **9**, 289–296.
 35. Chlopecka, A., Adriano, D.C. (1996) Mimicked in-situ stabilization of metals cropped soil: bioavailability and chemical form of zinc, *Environmental Science Tehnology* **30**, 229-234.
 36. Christensen, E. R., (1998) Metals, acid-volatile sulfides, organics, and particle distributions of contaminated sediments, *Water Science and Technology* **37**, 149-157.
 37. Chrysochoou, M., Dermatas, D. (2006). Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study. *Journal of Hazardous Materials* **136**, 20–33.
 38. Cocke, D.L., Ortego, J.D., McWhinney, H. (1989). A model for lead retardation of cement setting. *Cement and Concrete Research* **19**, 156–159.
 39. Conell, D.W., Miller, G.J. (1984); *Chemistry and Ecotoxicology of pollution*, John Wiley and Sons, Inc., Canada.
 40. Conner, J., (1990), *Chemical Fixation And Solidification Of Hazardous Wastes*, van Nostrand Reinhold, New York.
 41. Conner, J.R., Hoeffner, S.L. (1998). The history of stabilisation/solidification technology. *Critical reviews in Environmental Science and Technology* **28**, 325–396.
 42. Côté, P.L., Constable, T.W., Moreira, A. (1987). An evaluation of cement based waste forms using the results of approximately two years of dynamic leaching. *Nuclear Chemistry and Waste Management* **17**, 129–168.
 43. Dalmacija, B. (urednik) (1997) *Priprema vode za piće u svetlu novih standarda i normativa*, Prirodno – matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad
 44. Dalmacija, B. i Agbaba J. (urednici) (2008) *Zagađujuće materije u vodenom ekosistemu i remedijacioni procesi*, Prirodno – matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad
 45. Davis, R., Cocke, D., Batchelor, B., Ortego, D., Baroetta, Y. (1990). Lead and chromium leaching from Portland cement. Physical and chemical aspects. *Journal of Hazardous Materials* **24** (2-3), 292.
 46. de Groot, G.J., van der Sloot, H.A. (1992). Determination of leaching characteristics of waste materials leading to environmental product certification, in: Gilliam, T.M., Wiles C.C. (Eds.), *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes*, ASTMSTP 1123, vol. 2, American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA, 149–170.
 47. de Groote, J., Dumon, G., Vangheluwe, M., Jansen, C. (1998). Environmental monitoring of dredging operations in the Belgian nearshore zone. *Terra et Aqua* **70**, 21– 5.
 48. Debroy, M. and Dara, S.S. (1994) Immobilization of zins and lead from wastes using simple and fiber – reinforced lime pozzolana mixtures, *Journal of Environmental Science and Health*, **A29**, 339-345
 49. Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. (1985) *An introduction to the rock-forming minerals*, England: ELBS Longman, Essex
 50. Delaune, R.D., Smith, C.J. (1985). Release of nutrients and metals following oxidation of freshwater and saline sediment. *Journal of Environmental Quality* **14** (2), 164– 169.

-
51. Dermatas, D. i Meng, X. (2003) Utilisation of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils, *Engineering Geology* **70**, 377-394.
 52. Dermatas, D. Meng, X. in: Gilliam, T.M., Wiles, C.C. (Eds.) (1996). *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes*, vol. 3, ASTM STP 1240, ASTM, PA, 501.
 53. Dermatas, D., Moon, D.H., Menounou, N., Meng, X. i Hires, R. (2004) An evaluation of arsenic release from monolithic solids using a modified semi-dynamic leaching test, *Journal of Hazardous Materials* **B116**, 25-38.
 54. Di Toro, D. M., Mahony, J. D., Hansen, D. J., Scott, K. J., Hicks, M. B., Mayr, S. M. i Redmond, M. S., (1990) Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid-volatile sulfide, *Environmental Toxicological Chemistry* **9**, 1487-1502.
 55. Dias, W.P.S., (2000). Reduction of concrete sorptivity with age through carbonation. *Cement and Concrete Research* **30**, 1255–1261.
 56. DIN 38414-4, (1984) *Teil 4: Schlamm und Sedimente, Gruppe S., Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser S4*, Beuth Verlag, Berlin.
 57. Dutré, V., Kestens, C., Schaep, J., i Vandecasteele, C., (1998) *Study of the remediation of a site contaminated with arsenic*, *Science of the Total Environment* **220**, 185–194.
 58. Dutré, V., Vandecasteele, C. (1995). Solidification/stabilization of hazardous arsenic containing waste from a copper refining process. *Journal of Hazardous Materials* **40**, 55–68.
 59. Dutré, V., Vandecasteele, C. (1996). An evaluation of the solidification/stabilization of industrial arsenic containing waste using extraction and semi-dynamic leach tests. *Waste Management* **16**, 625–631.
 60. Dutré, V., Vandecasteele, C. (1998). Immobilization of arsenic in waste solidified using cement and lime. *Environmental Science and Technology* **32**, 2782–2787.
 61. Dweck, J., da Silva, P.E.F., Aderne, R.S. (2003). Evaluating cement hydration by non-conventional DTA – an application to waste solidification. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **71** (3), 821–827.
 62. Dweck, O., Buchler, P.M. (2000). Hydration of Portland cement blended with calcium carbonate. *Thermochimica Acta* **346**, 105–113.
 63. Ecke, H. Menad, N., Lagerkvist, A. (2002). Treatment-oriented characterization of dry scrubber residue from municipal solid waste incineration. *Journal of Material Cycles and Waste Management* **4**, 117–126.
 64. Eggleton, J., Thomas. K.V. (2004). A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International* **30**, 973– 980.
 65. Elsokkary, L.H., Muller, G. (1990). Assessment and speciation of chromium, nickel, lead and chromium in the sediments of the river Nile. Egypt. *Science of the Total Environment* **97/98**, 455–63.
 66. EN 12457/1 (2002). Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. One stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction).
 67. EN 12457/2 (2002). Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction).

-
68. EN 12457/3 (2002). Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. Two stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg and 8 l/kg for materials with a high solid content and with a particle size below 4 mm (without or with size reduction).
 69. Environment Canada (1991). Proposed Evaluation Protocol for Cement-Based Solidified Wastes, Environmental Protection Series, Report No. EPS 3/HA/9.
 70. Evans, G., Howarth, R.J. and Nombela, M. A. (2003). Metals in the sediments of Ensenada de San Simon (inner Ria de Vigo), Galicia, NW Spain. *Applied Geochemistry* **18**, 973-996.
 71. Fan, W., Wang, W-X., Chen, J., Li, X., Yen, Y-F. (2002). Cu, Ni and Pb speciation in surface sediments from a contaminated bay of northern China. *Marine Pollution Bulletin* **44**, 816– 32.
 72. Fang, T., Li, X., Zhang, G. (2005). Acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals in the sediment cores of the Pearl River Estuary, South China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **61**, 420-431.
 73. Francingues, N.R., Palermo, M.R., Lee, C.R., Peddicord, R.K. (1985). Management strategy for disposal of dredged material: contaminant testing and controls. US Army Corps of Engineers. Miscellaneous Paper D-85-1
 74. Genc-Fuhrman, H., Mikkelsen, P.S., Ledin, A. (2007). Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents. *Water Research* **41**, 591 – 602.
 75. Glasser, F.P., Kindness, A., Stronach, S.A. (1999). Stability and solubility relationships in AFm phases. *Cement and Concrete Research* **29**, 861–866.
 76. Gligorijević, S. (2008) *Procena rizika sedimenta Velikog Bačkog Kanala na osnovu sadržaja metala*, završni rad, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad.
 77. Godbee, H., Joy, D. (1974). *Assessment of the Loss of Radioactive Isotopes from Waste Solids to the Environment: Part 1. Background and Theory*. ORNL-TM-4333, Oak Ridge, Tennessee.
 78. Gore, J.P., Milestone, N.B. (2007). Probing the microstructure and water phase in composite cement blend. *Cement and Concrete Research* **37**, 310–318.
 79. Gougar, M.L.D., Scheetz, B.E., Roy, D.M. (1996). Ettringite and C–S–H Portland cement phases for waste ion immobilization: a review. *Waste Management* **16** (4), 295–303.
 80. Grim, R.E. (1962). Applied clay mineralogy. *McGraw Hill Book Co.* Hong, Z. (1998). Effect of initial water content on compressibility of remoulded Ariake clays. *Proc. Int. Symposium on Lowland Technology, Saga University*.69-74.
 81. Guevara-Riba, A., Sahuquillo, A., Rubio, R., Rauret, G. (2004). Assessment of metal mobility in dredged harbour sediments from Barcelona, Spain. *Science of the Total Environment* **321**, 241–255.
 82. Guo, T.Z., Deshpande, P.S., Rusch, K.A. (2004). Identification of dynamic leaching kinetics of stabilized, water-soluble wastes. *Environmental Science and Technology* **38**, 603–608.
 83. Gupta, S.S., Bhattacharyya K.G. (2006) Kaolinite, montmorillonite and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution, *Separation and Purification Technology* **50**, 388-397
 84. Hatje, V., Payne, T.E., Hill, D.M., McOrist, G., Birch, G.F. i Szymczak, R., (2003) Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity and particles loading, *Environment International* **1058**, 1-11.

-
85. Hedblom, E., Costello, M., Huls, H. (2003). *Integrated field sampling for design of a remedial cap*. In-Situ Contaminated Sediment Capping Workshop, May 12–14, Cincinnati, Ohio. Available at <http://www.serviceenv.com>.
 86. Hill, J., Sharp, J.H. (2002). The mineralogy and microstructure of three composite cements with high replacement levels. *Cement and Concrete Composite* **24** (2), 191–199.
 87. Hills, C.D., Pollard, S.J.T. (1997). The influence of interference effects on the mechanical, microstructural and fixation characteristics of cementsolidified waste forms. *Journal of Hazardous Materials* **52**, 171–191.
 88. Hills, C.D., Sollars, C.J., Perry, R. (1994). A calorimetric and microstructural study of solidified toxic wastes – part 2: a model for poisoning of OPC hydration. *Waste Management* **14** (7), 601–612.
 89. Hirner, W. (1992). Management issues and requirements for a long-term secure and economical water supply. *Water Supply* **10** (1), 55-66.
 90. Hizal, J. i Apak, R. (2006) Modeling of cadmium (II) adsorption on kaolinite – based clays in the presence and absence of humic acid, *Applied Clay Science* **32**, 232-244
 91. Hlavay, J., Prohaska, T., Weisz, M., Wenzel, W.W., Stinngeder, G.J. (2004). Determination of trace elements bond to soils and sediment fractions. *Pure and Applied Chemistry* **76** (2), 415–442.
 92. Ivey, D.B., Heinmann, R.B., Neuwirth, M. (1990). Electron microscopy of heavy metal waste in cement matrices. *Journal of Materials Science Letters* **25**, 5055–5062.
 93. Jacobs, P., Förstner, U. (1999). Concept of subaqueous capping of contaminated sediments waith active barrier systems (ABS) using natural and modified zeolites. *Water Research* **33**, 2083-2087.
 94. Jain, C. K. (2004). Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India, *Water Research* **38**, 569–578.
 95. Jain, C.K., Sharma, M.K. (2002) Adsorption of cadmium on bed sediments of river Hindon: Adsorption models and kinetics, *Water, Air and Soil Pollution* **137** (2002), pp. 1–19
 96. Jamali, M.K., Kazi, T.G., Arain, M.B., Afridi, H.I., Jalbani, N., Kandhro, G.A., Shah, A.Q., Baig, J.A. (2009) Speciation of heavy metals in untreated sewage sludge by using microwave assisted sequential extraction procedure, *Journal of Hazardous Materials* **163(2-3)**, 1157-1164
 97. James, B.R. (1996). The challenge of remediating chromium-contaminated soil. *Environmental Science and Technology* **30**, 248A–251A.
 98. Jardo, C.P., Nickless, G. (1989). Chemical association of Zn, Cd, Pb and Cu in soils and sediments determined by the sequential extraction technique. *Environmental Technology Letters* **10**, 743–52.
 99. Jing, C., Meng, X., Korfiatis, G.P. (2004). Lead leachability in stabilized/solidified soil samples evaluated with different leaching tests. *Journal of Hazardous Materials* **B114**, 101–110.
 100. Johannesson, B., Utgenannt, P. (2001). Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar. *Cement and Concrete Research* **31**, 925–931.
 101. Kitamura, M., Konno, H., Yasui, A., Masuoka, H. (2002). Controlling factors and mechanism of reactive crystallisation of calcium carbonate polymorphs from calcium hydroxide suspensions. *Journal of Crystal Growth* **236**, 323–332.

-
102. Klich, I., Batchelor, B., Wilding, L.P., Drees, L.R. (1990). Mineralogical alterations that affect the durability and metals containment of aged solidified and stabilized wastes. *Cement and Concrete Research* **29**, 1433–1440.
 103. Kocaoba, S., Orhan, Y., Akyüz, T. (2007). Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. *Desalination* **214**, 1–10.
 104. Komarneni, S., Breval, E., Roy, R. (1988). Reactions of some calcium silicates with metal cations. *Cement and Concrete Research* **18**, 204–220.
 105. Kosson, D., van der Sloot, H., Sanchez, F., Garrabrants, A. (2002). An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environmental Engineering Science* **19** (3), 159–204.
 106. Krčmar, D. (2006) *Ispitivanje uticaja otpadnih voda industrijskog basena Vrbas-Kula-Crvenka na Veliki bački kanal*, magistarska teza, PMF, Novi Sad.
 107. Kuang-Chung, Y., Li-Jyur, T., Shih-Hsiung, C., Shien-Tsang, H. (2001). Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments. *Water Research* **35** (17), 4086-4094.
 108. Kulik, D.A., Kersten, M. (2001). Aqueous solubility diagrams for cementitious waste stabilization systems: II, end-member stoichiometries of ideal calcium silicate hydrate solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society* **84** (12), 3017- 3026.
 109. Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C. (2008). Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – a review. *Waste Management* **28** (1), 215–225.
 110. Kundu, S., Gupta, A.K. (2008). Immobilization and leaching characteristics of arsenic from cement and/or lime solidified/stabilized spent adsorbent containing arsenic. *Journal of Hazardous Materials* **153**, 434–443.
 111. LAGA. (1996). Cooperation of the German federal authorities on waste, Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen; 5th September 1995, Berlin, Erich Schmidt Verlag.
 112. Lange, L.C., Hills, C.D., Poole, A.B. (1996). The effect of accelerated carbonation on the properties of cement solidified waste forms. *Waste Management* **16**, 757–763.
 113. Langton, C.A., (2001), *Chemical Fixation and Stabilization*, in: Oh, Chang H., *Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook*, CRC Press.
 114. Latimer, J.S., Davis, W.R., Keith, D.J. (1999). Mobilisation of PAHs and PCBs from in place contaminated marine sediments during simulated resuspension events. *Estuarine and Coast Shelf Sciences* **49**, 577– 95.
 115. Laugesen, J. (2007) *Behaviour of solidified/stabilized contaminated sediments in confined disposal facilities (CDFs)*, Doctoral thesis, Faculty of Engineering and Technology – Department of Civil and Transport Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim.
 116. Lee, C.R. (2000). Reclamation and Beneficial Use of Contaminated Dredged Material: Implementation Guidance for Select Options. DOER Technical Notes Collection (ERDC TN-DOER-C12). U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, Mississippi.
 117. Leppert, D. (1990). Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: Alternatives for treating contaminated soil and water. *Mining Engineering* **42**, 604-609.

-
118. Li, W. Peters, R.W., Brewster, M.D., Miller, G.A. (1995). Sequential extraction evaluation of heavy-metal-contaminated soil: how clean is clean? Proceedings of the Air and Waste Management Association, 88th Annual Meeting and Exhibition, San Antonio, Texas, 18-23 June.
 119. Li, X., Shen, Z., Wai, O., Li, Y-S. (2000). Chemical partitioning of heavy metal contaminants in sediments of the Pearl River Estuary. *Chemistry Speciation Bioavailability* **12** (1), 17–25.
 120. Li, X.D., Poon, C.S., Sun, H., Lo, I.M.C., Kirk, D.W. (2001). Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. *Journal of Hazardous Materials* **A82**, 215–230.
 121. Li, Z., and R.S. Bowman. (2001) Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite, *Water Research* **35**, 3771-3776.
 122. Lin, C.J. i Chang, J.E. (2001) Effects of fly ash characteristics on the removal of Cu (II) from aqueous solution, *Chemosphere* **44**, 1185-92.
 123. Lin, C.K., Chen, J.N., Li, C.C. (1997). NMR, XRD and EDS study of solidification/stabilisation of chromium with Portland cement and C3S. *Journal of Hazardous Materials* **56**, 21–34.
 124. Liu, A. i Gonzalez, R.D. (1999) Adsorption/Desorption in a System Consisting of Humic Acid, Heavy Metals and Clay Minerals, *Journal of Colloid and Interface Science* **218**, 225-232.
 125. Lo, I.M.C., Tang, S.I., Li, K.D., Poon, C.S. (2000). Leaching and microstructural analysis of cement-based solid waste. *Environmental Science and Technology* **34**, 5038–5042.
 126. Lotenbach, B., Krebs, R., Furwr, G., Gupta, S. i Schulin, R. (2003) Immobilization of cadmium and zinc in soil by Al-montmorillonite and gravel sludge, *European Journal of Soli Science* **49**, 141-148
 127. Ma, H., Dai, S., Huang, G. (2000). Distribution of tributyltin chloride in laboratory simulated estuarine microcosms. *Water Research* **34** (10), 2829– 41.
 128. Mac Donald, D. D., Ingersoll, C. G., Wang, N., Crane, J. L., Field, L. J., Haverland, P. S., Kemble, N. E., Lindskoog, R. A., Severn, C. i Smorong, D. E., (2000) *Prediction of sediment toxicity using consensus-based fershwater sediment quality guidelines*, EPA 905-R-00-007, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.
 129. Macias, A. (1997). Impact of carbon dioxide on the immobilisation of cement waste chrominum. *Cement and Concrete Research* **27**, 215–225.
 130. MacKinnon, I. (1994) *Ceramic material absorbs toxic wastes*, Technology Briefs, Am.Ceram. Soc. Bull, 24
 131. Macphee, D.E., Luke, K., Glasser, F.P., Lachowski, E.E. (1989). Solubility and ageing of calcium silicate hydrates in alkaline solution at 25⁰C. *Journal of the American Ceramic Society* **72** (4), 646–654.
 132. Maio, V.C. (2001). *Overview of Mixed Waste Solidification and Stabilization Methods*, in: *Oh, Chang H., Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook*, CRC Press.
 133. Malliou, O, Katsioti, M, Georgiadis, G., Katsiri, A. (2007). Properties of stabilized/solidified admixtures of cement and sewage sludge. *Cement and Concrete Composites* **29**, 55-61
 134. Malmstrom, M.E., Destouni, G., Banwart, S.A., Stromberg, B.H.E. (2000). Resolving the scale-dependence of mineral weathering rates. *Environmental Science and Technology* **34**(7), 1375–1378.

-
135. Malviya, R., Chaudhary, R. (2006). Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: a review. *Journal of Hazardous Materials* **137**, 267–276.
 136. Martino, M., Turner, A., Nimmo, M., Millward, G.E. (2002). Resuspension, reactivity and recycling of trace metals in the Mersey Estuary, UK. *Marine Chemistry* **77**, 171-186.
 137. Matsuyama, H., Young, J.F. (2000). Effects of pH on precipitation of quasi-crystalline calcium silicate hydrate in aqueous solution. *Advances in Cement Research* **12** (1), 29–33.
 138. McKinley, J.D., Thomas, H.R., Williams, K.P., Reid, J.M. (2001). Chemical analysis of contaminated soil strengthened by the addition of lime. *Engineering Geology* **60**, 181–192.
 139. McWhinney, H.G., Cocke, D.L. (1993). A surface study of the chemistry of zinc, cadmium and mercury in Portland cement. *Waste Management* **13**, 117–123.
 140. McWhinney, H.G., Cocke, D.L., Balke, K., Ortego, J.D. (1990). An investigation of mercury solidification and stabilisation in Portland cement using X-ray photoelectron spectroscopy and energy dispersive spectroscopy. *Cement and Concrete Research* **20**, 79–91.
 141. Miranda-Trivino, J.C., Coles, C.A. (2003) Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH, *Applied Clay Science* **23**, 133-139.
 142. Millward, G.E., Liu, Y.P. (2003). Modelling metal desorption kinetics in estuaries. *Science of the Total Environment* **314-316**, 613-623.
 143. Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate-General for Environmental Protection. (2000) Circular on target values and intervention values for soil remediation, *Netherlands Government Gazette* **39**.
 144. Ministry of Transport and Public Works. (1994). Water evaluation bill. Government decision. Additional policy measures and finance 1994–1998. Parliament, Assembly year 1993– 1994, No. 21250 (27-28). The Hague, The Netherlands: Sdu Uitgeverij, 1994; 163. (in Dutch).
 145. Misaelides P., Godelitsas A. (1995). Removal of heavy metals from aqueous solutions using pretreated natural zeolite material: The case of mercury(II). *Toxicology and Environmental Chemistry* **51**, 21-30.
 146. Mitchell, J.K. (1993). *Fundamentals of Soil Behavior*, John Wiley and Sons Inc., New York, NY, 172.
 147. Mohan, S. i Ganhimathi, R. (2009) Removal of heavz metal ions from municipal solid waste lechate using coal fly ash as an adsorbent, *Journal of Hazardous Materials* **169**, 351-359.
 148. Moon, D.H., Dermatas, D. (2006). An evaluation of lead leachability from stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions. *Engineering Geology* **85**, 67–74.
 149. Moon, D.H., Dermatas, D. (2007). Arsenic and lead release from fly ash stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions. *Journal of Hazardous Materials* **141**, 388–394.
 150. Moon, D.H., Dermatas, D., Menounou, N. (2004). Arsenic immobilization by calcium–arsenic precipitates in lime treated soils. *Science of the Total Environment* **330**, 171–185.
 151. Morillo, J. Usero, J., Gracia, I. (2004). Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. *Chemosphere* **55**, 431–442.

-
152. Mossop, K.F., Davidson, C.M: (2003). Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. *Analitica Chimica Acta* **478**, 111–118.
 153. Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F. (2001). An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. *Journal of Hazardous Materials* **85**, 145–163.
 154. Nardin, G., Randaccio, L., Zangrando, E. (1995) Lead clustering in a zeolite – x, *Zeolites* **15**, 684-688.
 155. Naseem, R., Tahir, S.S. (2001) Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent , *Water Research* **35**, 3982-3986
 156. Nathwani, J.S., Phillips, C.R. (1980). Leachability of Ra-226 from uranium mill tailings consolidated with naturally occurring materials and/or cement: II. Analysis based on mass transport equation. *Water, Air and Soil Pollution* **14**, 389–402.
 157. NEN 7341:1992 - Leaching characteristics of building and solid waste materials - Leaching tests - Determination of inorganic components for leaching (Availability test).
 158. NEN 7345:1994 Leaching characteristics of soil, construction materials and wastes - Leaching tests - Determination of the release of inorganic constituents from construction materials, monolithic wastes and stabilized wastes.
 159. NRC (1997). Contaminated Sediments in Ports and Waterways. National Research Council.National Academy of Press, Washington, DC. Available from the National Academies Press.
 160. NRC (2003). Environmental Cleanup at Navy Facilities: Adaptive Site Management. Committee on Environmental Remediation at Naval Facilities, National Research Council. National Academies Press.
 161. Official Journal of the European Communities, L11, (2003), *Council Decision 2003/33/EC of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC.*
 162. Omotoso, O.E., Ivey, D.G., Mikula, R. (1998). Hexavalent chromium in tricalcium silicate – part II – effects of Cr-VI on the hydration of tricalcium silicate. *Journal of Material Science* **33** (2), 515–522.
 163. Ortego, J.D., Barroeta, Y. (1991). Leaching effects on silicate polymerisation. *Environmental Science and Technology* **25**, 1171–1174.
 164. Palermo, M., Francingues, N., Averett, D. (1998). Environmental Dredging and Disposal – Overview and Case Studies. Proceedings, National Conference on Management and Treatment of Contaminated Sediments. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington DC. EPA 625/R-98/001.
 165. Palermo, M.R., Averett, D.E. (2003). “Environmental dredging - A state of the art review.” Proceedings of the 2nd International Symposium on Contaminated Sediments: Characterization, Evaluation, Mitigation/Restoration, Monitoring, and Performance, Quebec, Canada, May 26–28.
 166. Papadopoulos, D., Pantazi, C., Savvides, C., Haralambous, K.J., Papadopoulos, A., Loizidou, M. (1997). A study on heavy metal pollution in marine sediments and their removal from dredged material. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* **32** (2), 347-360.

-
167. Parapar, V., Ruiz de Elvira, J.F., Francoy, C., Rodríguez-Piñero, M., Salvador Martínez, L., Fernández Pereira C. (1998). Stabilization/solidification of hazardous metallic wastes: prediction of leach test performance to optimize S/S mixtures. *Waste Management Research* **16**, 175.
 168. Pardo, R., Barrado, E., Perez, L., Vega, M. (1990). Determination and association of heavy metals in sediments of the Pisuerga River. *Water Research* **24** (3), 373–9.
 169. Park, J.Y., Batchelor, B. (1999). Prediction of chemical speciation in stabilised/solidified wastes using a general chemical equilibrium model: part 1 chemical representation of cementitious binders. *Cement and Concrete Research* **29**, 361–368.
 170. Pauling, L. (1930) *The structure of the chlorites*, Chemistry, Proc. N.A.S. 16, 578-582.
 171. Peddicord, R.K. (1987). Overview of the influence of dredging and dredged material disposal on the fate and effects of sediment-associated chemicals. In: Dickson KL, et al, editors. Fate and effects of sediment-bound chemicals in aquatic systems. New York: Pergamon, 317–26.
 172. Perin G, Craboleda L, Lucchese M, Cirillo R, Dotta L, Zanette ML, Orio AA. (1985). Heavy metal speciation in the sediments of Northern Adriatic Sea—a new approach for environmental toxicity determination. In: Lekkas TD (Eds). *Heavy metal in the environment*, 454–460.
 173. Pertsemli, E., Voutsas, D. (2007). Distribution of heavy metals in Lakes Doirani and Kerkini, Northern Greece. *Journal of Hazardous Materials* **148** (3), 529-537
 174. Petersen W, Willer E, Willamowski C. (1997). Remobilization of trace elements from polluted anoxic sediments after resuspension in oxic water. *Water, Air and Soil Pollution* **99**, 515–22.
 175. Pieters, A., Van Parys, M., Dumon, G., Speelers, L. (2002). Chemical monitoring of maintenance dredging operations at Zeebrugge. *Terra et Aqua*, 86.
 176. Pinnavaia, T. J. (1983) Intercalated clay catalysts, *Science* **220**, 365-371.
 177. Poon, C.S., Clark, A.I., Perry, R., (1986). Permeability study of the cement based solidification process for the disposal of hazardous wastes. *Cement and Concrete Research* **16**, 161–172.
 178. Poon, C.S., Peters, D.J., Perry, R. (1985). Mechanisms of metal stabilisation in cement based fixation processes. *Science of the Total Environment* **41**, 55–63.
 179. Prego, R., Cobelo-Garcia, A. (2003). Twentieth century overview of heavy metals in the Galician Rias (NW Iberian Peninsula). *Environmental Pollution* **121**, 425-452
 180. PrEN 14405 (2002)-Characterisation of waste - Leaching behaviour test - Up-flow percolation test
 181. prEN14429 (2002) Influence of pH on leaching with initial acid/base addition, Characterisation of Waste, Leaching Behaviour Tests, CEN/TC292, NNI, Delft, The Netherlands.
 182. Prica, M. (2008) *Efekti primene različitih postupaka remedijacije na imobilizaciju teških metala u sedimentu*, doktorska disertacija, PMF, Novi Sad
 183. Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal, M., López-Sánchez, J.F. Rauret, G. (2008) Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils, *Environmental Pollution* **152(2)**, 330-341

-
184. Purnell, P., Page, C.L., Francis, O. (2003). Formation of thaumasite in synthetic cement mineral slurries. *Cement and Concrete Composites* **25**, 857–860.
 185. Querol, X., Alastuey, A., Moreno, N., Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A., Cama, J., Ayora, C., Simon, M. (2006) Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash, *Chemosphere* **62**, 171-180.
 186. Rauret, G., Lopez-Sanchez, J., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, Ph. (1999). Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring* **1**, 57–61.
 187. Rauret, G., Rubio, R., Lopez-Sanchez, J.F., Cassassas, E. (1988). Determination and speciation of copper and lead in sediments of a Mediterranean River (River Tenes, Catalonia, Spain). *Water Research* **22** (4), 449–51.
 188. Reible, D.D., Fleeger, J.W., Pardue, J., Tomson, M., Kan, A., Thibodeaux, L (2002) Contaminant release during removal and resuspension. Available at <http://www.hsrc.org/hsrc/html/ssw/ssw-contaminant.html>.
 189. Reyes, O., Sanchez, E., Pellon, A., Borja, R., Colmenarejo, M.F., Milan, Z., Cruz, M. (1997). A comparative study of sand and natural zeolite as filtering media in tertiary treatment of waste water from tourist areas. *Journal of Environmental Science and Health A* **32** (9-10), 2483-2496.
 190. Richardson, I.G. (1999). The nature of C–S–H in hardened cements. *Cement and Concrete Research* **29** (8), 1131–1147.
 191. Richardson, I.G. (2000). The nature of the hydration products in hardened cement pastes. *Cement Concrete Composite* **22** (2), 97–113.
 192. Richardson, I.G., Groves, G.W. (1993). The incorporation of minor trace elements into calcium silicate hydrate gel in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research* **23**, 131–138.
 193. Richardson, I.G., Groves, G.W. (1997). The structure of the calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white Portland cement blast-furnace slag blends. *Journal of Material Science* **32** (18), 4793–4802.
 194. Richardson, J.M., Biernacki, J.J., Stutzman, P.E. (2002). Stoichiometry of slag hydration with calcium hydroxide. *Journal of the American Ceramic Society* **85** (4), 947–953.
 195. Ricou – Hoeffler, P., Lecuyer, I., LeCloirec, P. (2001) Experimental design methodology applied to adsorption of metallic ions on to fly ash, *Water Research* **35** (4), 965-976.
 196. Rose, J., Moulin, I., Hazemann, J.L., Masion, A., Bertsch, P.M., Botte, J.Y., Mosnier, F., Haehnal, C. (2000). X-ray absorption spectroscopy study of immobilization processes for heavy metals in calcium silicate hydrates: 1. Case of lead. *Langmuir* **16** (25), 9600-9906.
 197. Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, G. (2003). Overview of the use of leaching/ extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends in Analytical Chemistry* **22**, 152–159.
 198. Sakadevan, K., Bavor, H.J. (1998). Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems. *Water Research*, **32** (2), 393-399.
 199. Salhan, A., Billingham, J., King, A.C. (2003). The effect of a retarder on the early stages of the hydration of tricalcium silicate. *Journal of Engineering Mathematics* **45** (3–4), 367–377.

-
200. Santanu P., Pak, K., Yuet, N. (2006) Solidification/Stabilization of Organic and Inorganic Contaminants using Portland Cement: A Literature Review. *Environmental Reviews* **14**, 217-255.
 201. Saulnier, I., Mucci, A. (2000). Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. *Applied Geochemistry* **15**, 191– 210.
 202. Schuwirth, N, i Hofmann, T. (2006) *Comparability of and alternatives to leaching tests for the assessment of the emission of inorganic soil contamination*, *Journal of Soils and Sediments* **6**, 102-112.
 203. Scrivener, K.L., Damidot, D., Famy, C. (1999). Possible mechanisms of expansion of concrete exposed to elevated temperatures during curing (also known as DEF) and implications for avoidance of field problems. *Cement and Concrete Aggregate* **21** (1), 93–101.
 204. Shanableh, A., Kharabsheh, A. (1996). Stabilization of Cd, Ni and Pb in soil using natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* **45**, 207-217.
 205. Shi, W., Shao, H., Li, H., Shao, M., Du, S. (2009) Progress in the remediation of hazardous heavy-metal-polluted soils by natural zeolite, *Journal of Hazardous Materials* **170**, 1-6.
 206. Silva, M., Mater, L., Souza-Sierra, M., Correa, A., Sperb, R., Radetski, C. (2007). Small hazardous waste generators in developing countries: use of stabilization/solidification process as an economic tool for metal wastewater treatment and appropriate sludge disposal. *Journal of Hazardous Materials* **147**, 986–990.
 207. Simpson, S.L., Apte, S.C., Bately, G.E. (1998). Effect of short-term resuspension events on trace metal speciation in polluted anoxic sediments. *Environmental Science and Technology* **32**, 620– 625.
 208. Singh, T.S., Pant, K.K. (2006). Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials. *Journal of Hazardous Materials* **131**, 29-36.
 209. Skalny, J., Young, J.F. (1980). Mechanisms of Portland cement hydration. In: *Proceedings of 7th International Congress of Cement Chemistry, Paris, 2*, 113– 119.
 210. Slotton, D.G., Reuter, J.E. (1995). Heavy metals in intact and resuspended sediments of a California reservoir, with emphasis on potential bioavailability of copper and zinc. *Marine Freshwater Research* **46**, 257–65.
 211. Službeni glasnik RS, 23, (1994) *Pravilnik o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i metodama za njihovo ispitivanje*.
 212. Službeni glasnik RS, 31, (1982), *Pravilnik o opasnim materijama u vodama*.
 213. Smith, R.W., Gutierrez, N., Tarquin, A. (1997). Role of carbonation in the transient leaching of cementitious waste forms. *Environmental Science and Technology* **31**, 2345–2349.
 214. Soundararajan, R., (1989) *Development of Organophilic Binders With Incinerator Ash for Stabilising Industry Organic Wastes*, *Proceedings of the Municipal Solid Waste Technology, San Diego, California*, Published for US EPA by Technical Resources, Inc.
 215. Spence, R.D. i Shi, C. (2005) *Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes*, Boca-Raton, FL: CRC Press.
 216. Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A.P., Namiesnik, J. (2006). Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science* **304**, 21–28.

-
217. Stegemann, J.A., Buenfeld, N.R. (2002). Prediction of unconfined compressive strength of cement paste with pure metal compound additions. *Cement and Concrete Research* **32** (6), 903-913.
 218. Stegemann, J.A., Cote, P.L. (1990). Summary of an investigation of test methods for solidified waste evaluation. *Waste Management* **10**, 41–52.
 219. Suraj, G., Iyer, C.S.P., Lalithambika, M. (1998) Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites, *Applied Clay Science* **13**, 293-306
 220. Sutherland, R.A. (2002) Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment, *Applied Geochemistry* **17**, 353-365.
 221. Suzuki, K., Ono, Y. (2008). Leaching characteristics of stabilized/solidified fly ash generated from ash-melting plant. *Chemosphere* **71**, 922–932.
 222. SW-846 (1984) Test Methods for Evaluation Solid Wastes—Physical/Chemical Methods, SW-846, USEPA, Cincinnati, OH.
 223. Sweeney, R.E.H., Hills, C.D., Buenfeld, N.R. (1998). Investigation into the carbonation of stabilised/solidified synthetic waste. *Environmental Technology* **19**, 893–905.
 224. Ščančar, J., Milačič, R., Stražar, M., Burica, O. (2000) Total metal concentrations and partitioning of Cd, CR, Cu, Fe, Ni and Zn in sewage sludge, *The Science of Total Environment* **250**, 9-19.
 225. Tamas, F.D., Csetenyi, L., Tritthart, E. (1992). Effect of adsorbent on the leachability of cement bonded electroplating wastes. *Cement and Concrete Research* **22**, 399–404.
 226. Tashiro, C., Oba, J. (1979). The effect of Cr₂O₃, Cu(OH)₂, ZnO and PbO on the compressive strength and hydrates of hardened C₃A paste. *Cement and Concrete Research* **9**, 253–258.
 227. Taylor, H.F.W. (1997). *Cement Chemistry*, Thomas Telford Press, London.
 228. Tessier, A., Campbell, P.G.C. (1987). Partitioning of trace metals in sediments: relationship with bioavailability. *Hydrobiologia* **149**, 43–52.
 229. Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analitica Chimica* **51**, 844–851.
 230. Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. (1980). Trace metal speciation in the Yamaska and St. Francois rivers (Quebec). *Canadian Journal of Earth Sciences* **17**, 90–105.
 231. Thomas, J.J., Jennings, H.M. (1998). Free-energy-based model of chemical equilibria in the CaO–SiO₂–H₂O system. *Journal of American Ceramic Society* **81** (3), 606–612.
 232. Todorovic, J., Ecke, H., Lagerkvist, A. (2003). Solidification with water as a treatment method for air pollution control residue. *Waste Management* **23**, 621–629.
 233. Townsend, T., Jang, Young-Chul i Tolaymat, T., (2003) *A Guide to the Use of Leaching Tests in Solid Waste Management Decision Making*, The Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management, University of Florida.
 234. Tran H.H., Roddick, F.A., O'Donnell, J.A. (1999) Comparison of chromatography and desiccant silica gels for the adsorption of metal ions. I Adsorption and kinetics, *Water Research* **33**, 2992-3000.

-
235. Trgo, M., Peric, J., Medvidovic, N.V. (2006) A comparative study of ion exchange kinetics in zinc/lead – modified zeolite – clinoptilolite systems, *Journal of Hazardous Materials* 136, 938-945.
 236. Trussel, S.S., Spence, R.D. (1994). A review of stabilisation/solidification interferes. *Waste Management* 14, 507–519.
 237. Turgut, C. (2003). The contamination with organochlorine pesticides and heavy metals in surface water in Küçük Menderes River in Turkey, 2000-2002. *Environment International* 29, 29-32.
 238. Twardowska I., Allen, H.E., Kettrup, A.F., Lacy W.J. (2004) *Solid Waste: Assesment, Monitoring and Remediation*, Elsevier.
 239. USEPA (United States Environmental Protection Agency) (1993a). Assessment and Remediation of Contaminated Sediments (ARCS) Risk Assessment and Modeling Overview Document. U.S. Environmental Protection Agency, Great Lakes National Program Office, Chicago, Illinois. EPA 905-R93-007.
 240. USEPA (1993b). Selecting Remediation Technologies for Contaminated Sediment. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC. EPA 823/B-93/001.
 241. USEPA (1994 b). Short-Term Methods for Estimating the Chronic Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater Organisms, 3rd ed., EPA 600/4-91/002, U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring Systems Laboratory, Cincinnati, OH, 1994.
 242. USEPA (1994a). Role of the Ecological Risk Assessment in the Baseline Risk Assessment. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response. OSWER Directive 9285.7-17. April 12.
 243. USEPA (1995). Cleaning Up Contaminated Sediments: A Citizen’s Guide. Assessment and Remediation of Contaminated Sediment (ARCS) Program. U.S. Environmental Protection Agency, Great Lakes National Program Office, Chicago, Illinois. EPA 905/K-95/001. July.
 244. USEPA (1996), Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Methods, SW-846. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C.
 245. USEPA (1997a). Ecological Risk Assessment Guidance for Superfund: Process for Designing and Conducting Ecological Risk Assessment. Interim Final. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC. EPA 540/R-97/006. June.
 246. USEPA (1997b). Report on the Effects of the Hot Spot Dredging Operations, New Bedford Harbor Superfund Site, New Bedford, Massachusetts. U.S. Environmental Protection Agency, Region 1. October.
 247. USEPA (1998). Assessment and Remediation of Contaminated Sediments (ARCS) Program Guidance for In-Situ Subaqueous Capping of Contaminated Sediments. Prepared for the U.S. Environmental Protection Agency, Great Lakes National Program Office, Chicago, Illinois. EPA 905/B-96/004. Available on the Internet at <http://www.epa.gov/glnpo/sediment/iscmain>.
 248. USEPA (2001a). The incidence and Severity of Sediment Contamination in Surface Waters of the United States (National Sediment Quality Survey: Second Edition). EPA 823-R-01-01. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.
 249. USEPA (2001b). Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual. EPA-

-
- 823-B-01-002. Office of Science & Technology, Office of Water, Washington, DC, 2001.
250. USEPA (2002). Principles for Managing Contaminated Sediment Risks at Hazardous Waste Sites. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC. OSWER Directive 9285.6-08. February.
251. USEPA (2004a). The Incidence and Severity of Sediment Contamination in Surface Waters of the United States (National Sediment Quality Survey: Second Edition). EPA 823-R-04-007. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC, 2004.
252. USEPA (2004b). Guidance for Monitoring at Hazardous Waste Sites: Framework for Monitoring Plan Development and Implementation. OSWER Directive 9355.4-28, January.
253. USEPA (2005). Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites, EPA-540-R-05-012 Office of Solid Waste and Emergency Response OSWER 9355.0-85 December 2005.
254. V.K. Gupta, V.K. Saini and N. Jain, (2005) Adsorption of As (III) from aqueous solutions by iron-oxide coated sand, *J. Colloid Interface Science* **288**, 55–60.
255. Vale Parapar, J. F., Ruiz de Elvira Francoy, C., Rodríguez-Piñero, M., Salvador Martínez, L. i Fernández Pereira C., (1998) *Stabilization/solidification of hazardous metallic wastes: prediction of leach test performance to optimize S/S mixtures*, Waste Management Research, 16, 175.
256. Vale, C., Ferreira, A.M., Micaelo, C., Caetano, M., Pereira, E., Madureira, E. (1998). Mobility of contaminants in relation to dredging operations in a mesotidal estuary (Tagus Estuary, Portugal). *Water Science and Technology* **37** (6–7), 25–31.
257. Van der Kooij, L. A., Van De Meent, D., Van Leeuwen, C. J. i Bruggeman, W. A., (1991) *Deriving quality criteria for water and sediment from the results of aquatic toxicity tests and product standards: Application of the Equilibrium Partitioning method*, Wat. Res., 6, 697-705.
258. Van der Sloot, H.A. i Dijkstra, J.J., (2004) *Development of Horizontally Standardized Leaching Tests for Construction Materials: A Material Based or Release Based Approach*, Energy research Centre of the Netherlands.
259. van der Sloot, H.A., Comans, R.N.J., Hjelmar, O. (1996). Similarities in the leaching behavior of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction material and soils. *Science of the Total Environment* **178**, 111–126.
260. Van der Sloot, H.A., Heasman, L. i Quevauviller, P. (1997) *Harmonization of Leaching/Extraction tests*, Amsterdam, Elsevier.
261. Van der Sloot, H.A., <http://www.leaching.net>, accessed March 14, 2008.
262. van Eijk, R.J., Brouwers, H.J.H. (2001). Modelling the effects of waste components on cement hydration. *Waste Management* **21**, 279–284.
263. van Herck, P., Vandecasteele, C. (2001). Evaluation of the use of sequential extraction procedure for the characterisation and treatment of metal containing solid waste. *Waste Management* **21**, 685–694.
264. Vandecasteele, C., Dutré, V., Geysen, D., Wauters, G. (2002). Solidification/stabilization of arsenic bearing fly ash from the metallurgical industry: immobilization mechanism of arsenic. *Waste Management* **22**, 143–146.
265. Vierde Nota Waterhuishouding, Ministerie V&W, (1998), updated 2001.

-
266. Viguri, J., Andre as, A., Ruiz, C., Irabien, A., Castro, F. (2001). Cement-waste and clay-waste derived products from metal hydroxides wastes, environmental characterization. Institution of Chemical Engineers Trans IChemE, 79.
 267. von der Heyden, C.J., New, M.G. (2008). Sediment chemistry: a history of mine contaminant remediation and an assessment of processes and pollution potential. *Journal of Geochemical Exploration* **82**, 35–57.
 268. Walton, J.C., Bin-Shafique, S., Smith, R.W. (1997). The role of carbonation in transient leaching of cementitious waste forms. *Environmental Science and Technology* **31**, 2345–2349.
 269. Wang, S.D., Scrivener, K.L. (2003). ²⁹Si and ²⁷Al NMR study of alkaliactivated slag. *Cement and Concrete Research* **33** (5), 769–774.
 270. Wang, S.Y., Vipulanandan, C.K. (2000). S/S of Cr with cement leachability and XRD analyses. *Cement and Concrete Research* **30**, 385–389.
 271. Wang, X.Q., Thibodeaux, L.J., Valsaraj, K.T., Relble, D.D. (1991). Efficiency of capping contaminated bed sediments in situ. 1. Laboratory-scale experiments on diffusion-adsorption in the capping layer, *Environmental Science and Technology* **25** (9), 1578-1584.
 272. Whalley C, Aldridge J. (2000). Storm disturbance of sediment contaminants around the UK: the possibility of increased storminess in Liverpool Bay and potential release of contaminants from sediment. CEFAS Report for DEFRA contract AE1223.
 273. Whalley, W.R., Dumitru, E., Dexter, A.R. (1995). Biological effects of soil compaction. *Soil & Tillage Research* **35** (1-2), 53-68.
 274. Yavuz, O., Altunkaynak, Y., Guzel, F. (2003) Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Research* **37**, 948-952.
 275. Yu, Q., Nagataki, S., Lin, J., Saeki, T, Hisada, M. (2005) The leachability of heavy metals in hardened fly ash cement and cement – solidified fly ash, *Cement and Concrete research* **35**, 1056-1063.
 276. Yuan, C., Shi, J., He, B., Liu, J., Liang, L., Jiang, G. (2004). Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. *Environment International* **30**, 769–783.
 277. Zappi, P.A., D.F. Hayes. (1991). Innovative Technologies for Dredging Contaminated Sediments. Miscellaneous Paper EL-91-20. U.S. Army Corps of Engineers, Waterways Experiment Station, Vicksburg, Mississippi.
 278. Zarull, M.A., Hartig, J.H., Maynard, L. (1999) Ecological Benefits of Contaminated Sediment Remediation in the Great Lakes Basin, Sediment Priority Action Committee of the International Joint Commission’s Water Quality Board, Great Lakes Water Quality Board,
 279. Zeman, A.J. (1994) Subaqueous capping of very soft contaminated sediments. *Canadian Geotechnical Journal* **31** (4), 570-577
 280. Zhou, J.L., Hong, H., Zhang, Z., Maskaoui, K. and Chen, W. (2000). Multi-phase distribution of organic micropollutants in Xiamen Harbour, China. *Water Research* **34** (7), 2132-2150.
 281. Zoumis, T., Schimdt, A., Grigorova, L. and Calmano, W. (2001). Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *The Science of the Total Environment* **266**, 195-202.

8. PRILOG

Tabela P-1. Rezultati određivanja granulometrijskog sastava sedimenta Velikog Bačkog kanala

Veličina čestica mm	Uzorak						
	1	2	3	4	5	6	7
>2,0	0,25	0,30	0,25	0,28	0,23	0,30	0,34
Pesak-krupni							
2,0-1,0	1,78	1,70	1,80	1,50	1,72	1,77	1,14
Pesak-srednji							
1,0-0,80	2,93	3,99	2,70	3,14	2,80	3,20	1,91
0,8-0,40	12,09	14,7	12,7	16,5	14,2	10,9	12,1
0,4-0,20	16,98	16,2	17,8	19,0	19,8	18,3	18,3
Pesak-sitni prašinst							
0,20-0,125	13,3	12,4	10,0	9,79	12,3	10,43	8,39
0,125-0,063	26,0	17,5	22,9	21,2	13,6	21,86	13,6
0,063-0,02	12,0	13,3	13,2	11,5	16,7	15,45	19,3
Prah							
0,02-0,002	13,0	14,5	15,2	14,4	14,8	12,3	19,4
Glina							
<0,002	1,05	5,20	3,38	2,27	3,68	3,50	5,19

Tabela P-2. Rezultati određivanja granulometrijskog sastava sedimenta Krivaje

Uzorak	Veličina čestica (mm)									
	Glina	Prah	Pesak sitan prašinst			Pesak-srednji			Pesak-kрупni	
	<0,002	0,02-0,002	0,063-0,02	0,125-0,063	0,20-0,125	0,4-0,20	0,8-0,40	1,0-0,80	2,0-1,0	>2,0
1	6,3	12,6	17,1	14,5	17,1	16,0	7,6	3,3	4,2	0,3
2	2,8	15,7	6,7	7,9	16,0	28,6	10,1	3,7	3,7	3
3	3,7	12,4	19,6	12,5	11,6	12,6	9,3	3,2	3,7	0,1
4	4,9	9,2	25,9	10,7	14,7	14,8	10,4	3,3	3,8	0,06
5	4,5	14,0	21,5	14,1	12,3	12,0	11,0	4,2	4,9	0,02
6	0,8	8,4	46,8	21,9	5,0	5,0	3,7	1,6	3,5	1,3
7	3,5	7,8	53,7	14,4	5,6	6,2	3,9	1,3	1,8	0,3
8	3,7	7,9	6,4	13,9	30,0	16,3	9,9	4,1	5,0	0,4
9	6,5	12,0	44,5	21,5	6,0	7,1	0,5	0,6	0,2	0,03
10	8,9	11,9	23,0	11,8	9,2	14,3	10,5	3,7	4,0	0,6
11	4,9	13,8	13,3	13,5	11,5	16,1	13,2	5,0	6,2	0,9
12	5,2	10,1	23,6	19,8	8,5	13,6	10,0	3,5	3,6	0,6
13	3,9	13,0	12,1	16,9	12,0	17,0	13,4	4,6	4,6	0,8
14	3,8	8,6	28,6	15,9	7,5	10,8	10,1	4,9	7,3	0,06
15	1,7	8,4	25,9	11,4	9,8	17,2	13,5	3,9	3,5	0,7
16	4,8	13,7	17,5	12,5	8,1	13,0	13,6	5,9	8,7	0,7
17	4,0	14,6	24,4	15,5	11,9	13,2	8,8	3,2	3,8	0,04
18	2,7	15,5	31,8	13	7,9	11,8	8,2	3,0	4,0	0,2
19	2,1	15,6	10,9	13,3	13,3	17,4	13,9	3,6	3,2	1,7
20	4,3	19,8	24,1	11,9	8,4	13,8	8,4	3,5	3,9	2,2
21	5,7	10,3	11,9	33,5	7,7	10,8	8,8	2,7	3,0	0,2
22	4,5	25,5	13,9	13,8	9,9	13,8	9,6	3,0	3,1	0,8

Tabela 3-P. Poređenje efikasnosti S/S tretmana sedimenta zagađenog metalima na osnovu različitih kriterijuma i testova izluživanja za hrom

Imobilizacioni agens	Kumulativna izlužena frakcija	Kvalitet vode (Sl. glasnik SRS 31/82) ^a	2003/33/EC ^b	LX ^c	Mehanizam koji kontroliše izluživanje	TCLP test	DIN 3841-4 test
kreč	do 0,54%	III/IV klasa	neopasan otpad	11-13	difuzija	<GV	inertan otpad
cement	do 1%	I/II klasa	neopasan otpad	10-12	difuzija	<GV	inertan otpad
leteći pepeo	do 0,19%	I/II klasa	neopasan otpad	11-13	difuzija	<GV	inertan otpad
kaolinit	do 0,20%	I/II klasa	neopasan otpad	10-13	difuzija	<GV	inertan otpad
montmorilonit	do 0,07%	III/IV klasa	inertan otpad	12-13	difuzija	<GV	inertan otpad
zeolit	do 0,10%	I/II klasa	inertan otpad	11-13	difuzija	<GV	inertan otpad
kaolinit i kreč	do 0,08%	I/II klasa	neopasan otpad	12-14	difuzija	<GV	inertan otpad
montmorilonit i kreč	do 0,05%	I/II klasa	inertan otpad	12-14	difuzija	<GV	inertan otpad
cement i kreč	do 0,05%	I/II klasa	inertan otpad	14	difuzija	<GV	inertan otpad
leteći pepeo i kreč	do 0,24%	I/II klasa	neopasan otpad	11-12	difuzija	<GV	inertan otpad
zeolit i kreč	do 0,16%	I/II klasa	inertan otpad	12-13	difuzija	<GV	inertan otpad
kaolinit i leteći pepeo	do 0,09%	I/II klasa	inertan otpad	13-14	difuzija	<GV	inertan otpad
zeolit i leteći pepeo	do 0,05%	I/II klasa	inertan otpad	12-14	difuzija	<GV	inertan otpad

^a nacionalni Pravilnik o opasnim materijama u vodama

^b Direktiva Evropske Unije o prihvatljivosti otpadnih materija

^c Srednji indeks izluživanja

* U slučaju manjeg udela agensa u smeši

Tabela 4-P. Poređenje efikasnosti S/S tretmana sedimenta zagađenog metalima na osnovu različitih kriterijuma i testova izluživanja za nikal

Imobilizacioni agens	Kumulativna izlužena frakcija	Kvalitet vode (Sl. glasnik SRS 31/82) ^a	2003/33/EC ^b	LX ^c	Mehanizam koji kontroliše izluživanje	TCLP test	DIN 3841-4 test
kreč	do 17,5%	van klase	neopasan otpad	8-9	difuzija	-	neopasan otpad
cement	do 14,4%	van klase	neopasan otpad	9-10	difuzija	-	inertan otpad
leteći pepeo	do 1,2%	van klase	opasan otpad* neopasan otpad	10-11	spiranje* difuzija	-	neopasan otpad
kaolinit	do 1,2%	van klase	neopasan otpad	9-11	spiranje* difuzija	-	neopasan otpad
montmorilonit	do 1,2%	van klase	neopasan otpad	10-11	difuzija	-	neopasan otpad
zeolit	do 1,4%	van klase* III/IV klasa	neopasan otpad	10-11	difuzija	-	neopasan otpad* inertan otpad
kaolinit i kreč	do 8,5%	van klase	opasan otpad* neopasan otpad	8-10	difuzija	-	neopasan otpad
montmorilonit i kreč	do 1,0%	III/IV klasa	opasan otpad* neopasan otpad	9-10	difuzija	-	neopasan otpad
cement i kreč	do 0,70%	III/IV klasa	neopasan otpad	9	spiranje	-	neopasan otpad
leteći pepeo i kreč	do 16%	van klase	opasan otpad	8-9	difuzija	-	inertan otpad
zeolit i kreč	do 11%	van klase	neopasan otpad	8-11	difuzija	-	inertan otpad
kaolinit i leteći pepeo	do 1,4%	van klase	neopasan otpad	9-11	difuzija	-	neopasan otpad
zeolit i leteći pepeo	do 1,3%	van klase	neopasan otpad	10-11	difuzija	-	neopasan otpad

^a nacionalni Pravilnik o opasnim materijama u vodama

^b Direktiva Evropske Unije o prihvatljivosti otpadnih materija

^c Srednji indeks izluživanja

*U slučaju manjeg udela agensa u smeši

Tabela 5-P. Poređenje efikasnosti S/S tretmana sedimenta zagađenog metalima na osnovu različitih kriterijuma i testova izluživanja za bakar

Imobilizacioni agens	Kumulativna izlužena frakcija	Kvalitet vode (Sl. glasnik SRS 31/82) ^a	2003/33/EC ^b	LX ^c	Mehanizam koji kontroliše izluživanje	TCLP test	DIN 3841-4 test
kreč	do 34,8%	van klase* III/IV klasa	neopasan otpad	8-9	difuzija	-	inertan otpad
cement	do 19%	van klase	neopasan otpad	8-9	difuzija	-	inertan otpad
leteći pepeo	do 0,76%	van klase	neopasan otpad	9-11	spiranje* difuzija	-	inertan otpad
kaolinit	do 0,61%	van klase	neopasan otpad* inertan otpad	9-11	spiranje* difuzija	-	inertan otpad
montmorilonit	do 0,58%	I/II klasa	inertan otpad	10-12	difuzija	-	inertan otpad
zeolit	do 0,54%	III/IV klasa	inertan otpad	10-12	difuzija	-	inertan otpad
kaolinit i kreč	do 11,2%	van klase	opasan otpad	8-10	difuzija	-	neopasan otpad* inertan otpad
montmorilonit i kreč	do 0,51%	III/IV klasa	neopasan otpad	9-10	difuzija	-	neopasan otpad
cement i kreč	do 0,1%	III/IV klasa	neopasan otpad	9-10	difuzija	-	inertan otpad
leteći pepeo i kreč	do 27%	van klase	opasan otpad	7-8	difuzija	-	inertan otpad
zeolit i kreč	do 20%	van klase	neopasan otpad	8-11	difuzija	-	inertan otpad
kaolinit i leteći pepeo	do 0,75%	III/IV klasa	neopasan otpad* inertan otpad	9-11	difuzija	-	inertan otpad
zeolit i leteći pepeo	do 0,67%	III/IV klasa	neopasan otpad* inertan otpad	10-11	difuzija	-	inertan otpad

^a nacionalni Pravilnik o opasnim materijama u vodama

^b Direktiva Evropske Unije o prihvatljivosti otpadnih materija

^c Srednji indeks izluživanja

* U slučaju manjeg udela agensa u smeši

Tabela 6-P. Poređenje efikasnosti S/S tretmana sedimenta zagađenog metalima na osnovu različitih kriterijuma i testova izluživanja za cink

Imobilizacioni agens	Kumulativna izlužena frakcija	Kvalitet vode (Sl. glasnik SRS 31/82) ^a	2003/33/EC ^b	LX ^c	Mehanizam koji kontroliše izluživanje	TCLP test	DIN 3841-4 test
kreč	do 0,57%	I/II klasa	inertan otpad	12-13	difuzija	-	inertan otpad
cement	do 0,18%	III/IV klasa	inertan otpad	12-14	difuzija	-	inertan otpad
leteći pepeo	do 0,30%	I/II klasa	inertan otpad	10-12	difuzija	-	inertan otpad
kaolinit	do 0,34%	I/II klasa	inertan otpad	10-13	spiranje* difuzija	-	inertan otpad
montmorilonit	do 0,15%	I/II klasa	inertan otpad	12-14	difuzija	-	inertan otpad
zeolit	do 0,19%	I/II klasa	inertan otpad	10-13	difuzija	-	inertan otpad
kaolinit i kreč	do 0,11%	I/II klasa	inertan otpad	12-13	difuzija	-	inertan otpad
montmorilonit i kreč	do 0,03%	I/II klasa	inertan otpad	12-14	difuzija	-	inertan otpad
cement i kreč	do 0,01%	I/II klasa	inertan otpad	11-14	difuzija	-	inertan otpad
leteći pepeo i kreč	do 0,41%	I/II klasa	neopasan otpad	10-12	difuzija	-	inertan otpad
zeolit i kreč	do 0,22%	I/II klasa	inertan otpad	12-14	difuzija	-	inertan otpad
kaolinit i leteći pepeo	do 0,15%	I/II klasa	inertan otpad	11-13	difuzija	-	inertan otpad
zeolit i leteći pepeo	do 0,07%	I/II klasa	inertan otpad	12-13	difuzija	-	inertan otpad

^a nacionalni Pravilnik o opasnim materijama u vodama

^b Direktiva Evropske Unije o prihvatljivosti otpadnih materija

^c Srednji indeks izluživanja

* U slučaju manjeg udela agensa u smeši

Tabela 7-P. Poređenje efikasnosti S/S tretmana sedimenta zagađenog metalima na osnovu različitih kriterijuma i testova izluživanja za kadmijum

Imobilizacioni agens	Kumulativna izlužena frakcija	Kvalitet vode (Sl. glasnik SRS 31/82) ^a	2003/33/EC ^b	LX ^c	Mehanizam koji kontroliše izluživanje	TCLP test	DIN 3841-4 test
kreč	do 0,1%	I/II klasa	inertan otpad	12-15	difuzija	<GV	inertan otpad
cement	do 0,08%	I/II klasa	inertan otpad	12-14	difuzija	<GV	inertan otpad
leteći pepeo	do 2,2%	III/IV klasa	neopasni otpad	10-12	difuzija	<GV	inertan otpad
kaolinit	do 1,0%	III/IV klasa* I/II klasa	neopasan otpad* inertan otpad	10-11	difuzija	<GV	inertan otpad
montmorilonit	do 0,93%	III/IV klasa* I/II klasa	neopasan otpad	10-11	difuzija	<GV	inertan otpad
zeolit	do 1,5%	III/IV klasa	neopasan otpad	10-12	difuzija	<GV	inertan otpad
kaolinit i kreč	do 0,22%	III/IV klasa	neopasan otpad	10-12	difuzija	<GV	inertan otpad
montmorilonit i kreč	do 0,55%	III/IV klasa* I/II klasa	neopasan otpad* inertan otpad	10-12	difuzija	<GV	inertan otpad
cement i kreč	do 0,05%	III/IV klasa	neopasan otpad	10-12	difuzija	<GV	inertan otpad
leteći pepeo i kreč	do 0,49%	I/II klasa	inertan otpad	11-14	difuzija	<GV	inertan otpad
zeolit i kreč	do 0,002%	I/II klasa	inertan otpad	16-18	difuzija	<GV	inertan otpad
kaolinit i leteći pepeo	do 2,7%	III/IV klasa	neopasan otpad	11-13	difuzija	<GV	inertan otpad
zeolit i leteći pepeo	do 2,3%	III/IV klasa	neopasan otpad	11-12	difuzija	<GV	inertan otpad

^a nacionalni Pravilnik o opasnim materijama u vodama

^b Direktiva Evropske Unije o prihvatljivosti otpadnih materija

^c Srednji indeks izluživanja

* U slučaju manjeg udela agensa u smeši

Tabela 8-P. Poređenje efikasnosti S/S tretmana sedimenta zagađenog metalima na osnovu različitih kriterijuma i testova izluživanja za olovo

Imobilizacioni agens	Kumulativna izlužena frakcija	Kvalitet vode (Sl. glasnik SRS 31/82) ^a	2003/33/EC ^b	LX ^c	Mehanizam koji kontroliše izluživanje	TCLP test	DIN 3841-4 test
kreč	do 0,71%	I/II klasa	inertan otpad	12-17	difuzija	<GV	inertan otpad
cement	do 0,002%	I/II klasa	inertan otpad	13-15	difuzija	<GV	inertan otpad
leteći pepeo	do 0,17%	III/IV klasa	neopasan otpad	12-13	difuzija	<GV	inertan otpad
kaolinit	do 1,24%	van klase	neopasan otpad	10-12	difuzija	<GV	inertan otpad
montmorilonit	do 0,13%	III/IV klasa	neopasan otpad	12-13	difuzija	<GV	inertan otpad
zeolit	do 0,09%	III/IV klasa	neopasan otpad	12-13	difuzija	<GV	inertan otpad
kaolinit i kreč	do 0,28%	III/IV klasa	neopasan otpad	11-13	difuzija	<GV	inertan otpad
montmorilonit i kreč	do 0,15%	III/IV klasa	neopasan otpad* inertan otpad	12-14	difuzija	<GV	inertan otpad
cement i kreč	do 0,15%	III/IV klasa	neopasan otpad	11	difuzija	<GV	inertan otpad
leteći pepeo i kreč	do 0,26%	III/IV klasa	neopasan otpad	11-13	difuzija	<GV	inertan otpad
zeolit i kreč	do 0,16%	III/IV klasa* I/II klasa	neopasan otpad* inertan otpad	11-16	difuzija	<GV	inertan otpad
kaolinit i leteći pepeo	do 0,10%	I/II klasa	neopasan otpad	12-13	difuzija	<GV	inertan otpad
zeolit i leteći pepeo	do 0,07%	III/IV klasa	neopasan otpad	12-13	difuzija	<GV	inertan otpad

^a nacionalni Pravilnik o opasnim materijama u vodama

^b Direktiva Evropske Unije o prihvatljivosti otpadnih materija

^c Srednji indeks izluživanja

* U slučaju manjeg udela agensa u smeši

Tabela 9-P. Poređenje efikasnosti S/S tretmana sedimenta zagađenog metalima na osnovu različitih kriterijuma i testova izluživanja za arsen

Imobilizacioni agens	Kumulativna izlužena frakcija	Kvalitet vode (Sl. glasnik SRS 31/82) ^a	2003/33/EC ^b	LX ^c	Mehanizam koji kontroliše izluživanje	TCLP test
kreč	do 0,9%	I/II klasa	inertni otpad	10-12	difuzija	<GV
cement	do 2,7%	I/II klasa	inertan otpad	10-12	difuzija	<GV
leteći pepeo	do 9,0%	III/IV klasa	neopasan otpad	10-12	difuzija	<GV
kaolinit	do 2,3%	I/II klasa	inertan otpad	11-13	difuzija	<GV
montmorilonit	do 2,0%	I/II klasa	inertan otpad	11-12	difuzija	<GV
zeolit	do 5,9%	I/II klasa	inertan otpad	11-12	difuzija	<GV
kaolinit i kreč	do 1,6%	I/II klasa	inertan otpad	11-12	difuzija	<GV
montmorilonit i kreč	do 1,1%	I/II klasa	inertan otpad	11-13	difuzija	<GV
cement i kreč	do 0,17%	I/II klasa	inertan otpad	12	difuzija	<GV
leteći pepeo i kreč	do 0,001%	I/II klasa	inertan otpad	10-12	difuzija	<GV
zeolit i kreč	do 0,002%	I/II klasa	inertan otpad	10-12	difuzija	<GV
kaolinit i leteći pepeo	do 9,9%	van klase* III/IV klasa	neopasan otpad	9-11	difuzija	<GV
zeolit i leteći pepeo	do 11%	van klase	neopasan otpad	9-10	difuzija	<GV

^a nacionalni Pravilnik o opasnim materijama u vodama

^b Direktiva Evropske Unije o prihvatljivosti otpadnih materija

^c Srednji indeks izluživanja

* U slučaju manjeg udela agensa u smeši

Tabela 10-P. Poređenje efikasnosti S/S tretmana sedimenta zagađenog metalima na osnovu različitih kriterijuma i testova izluživanja za smešu Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb i As

Imobilizacioni agens	Kumulativna izlužena frakcija	Kvalitet vode (Sl. glasnik SRS 31/82) ^a	2003/33/EC ^b	LX ^c	Mehanizam koji kontroliše izluživanje	TCLP test	DIN 3841-4 test
kreč	do 34,8%	van klase	neopasan otpad	8-17	difuzija	<GV	neopasan otpad
cement	do 19%	van klase	neopasan otpad	9-15	difuzija	<GV	inertan otpad
leteći pepeo	do 9,0%	van klase	neopasan otpad	9-13	difuzija	<GV	neopasan otpad
kaolinit	do 2,3%	van klase	neopasan otpad	9-13	difuzija	<GV	neopasan otpad
montmorilonit	do 2,0%	van klase	neopasan otpad	10-14	difuzija	<GV	neopasan otpad
zeolit	do 5,9%	III/IV klasa	neopasan otpad	10-13	difuzija	<GV	inertan otpad
kaolinit i kreč	do 11,2%	van klase	neopasan otpad	8-14	difuzija	<GV	neopasan otpad
montmorilonit i kreč	do 1,1%	III/IV klasa	neopasan otpad	9-14	difuzija	<GV	neopasan otpad
cement i kreč	do 0,7%	III/IV klasa	neopasan otpad	9-14	difuzija	<GV	neopasan otpad
leteći pepeo i kreč	do 27%	van klase	opasan otpad	7-14	difuzija	<GV	inertan otpad
zeolit i kreč	do 20%	van klase	neopasan otpad	8-18	difuzija	<GV	inertan otpad
kaolinit i leteći pepeo	do 9,9%	van klase	neopasan otpad	9-14	difuzija	<GV	neopasan otpad
zeolit i leteći pepeo	do 11%	van klase	neopasan otpad	9-14	difuzija	<GV	neopasan otpad

^a nacionalni Pravilnik o opasnim materijama u vodama

^b Direktiva Evropske Unije o prihvatljivosti otpadnih materija

^c Srednji indeks izluživanja

* U slučaju manjeg udela agensa u smeši

Deo rezultata iz ove doktorske disertacije objavljen je u radu u vodećem međunarodnom časopisu:

Dalmacija, M.B., Prica, M.D.J., Dalmacija, B.D., Rončević, S.D., and Rajić, L.M. (2010) Correlation between the results of sequential extraction and effectiveness of immobilization treatment of lead- and cadmium-contaminated sediment. *TheScientificWorldJOURNAL:TSW Environment* **10**, 1–19.

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJA**

Redni broj:
RBR

Identifikacioni broj:
IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija
TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal
TZ

Vrsta rada: Doktorska disertacija
VR

Autor: Milena Dalmacija
AU

Mentor: Doc. dr Srđan Rončević
MN

Naslov rada: Procena potencijala remedijacije sedimenta kontaminiranog metalima
primenom imobilizacionih agenasa
NR

Jezik publikacije: Srpski (latinica)
JP

Jezik izvoda: Srpski (latinica)
JI

Zemlja publikovanja: R. Srbija
ZP

Uže geografsko područje: AP Vojvodina
UGP

Godina: 2010.
GO

Izdavač: Autorski reprint
IZ

Mesto i adresa: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3.
MA

Fizički opis rada: 7/213/281/49/81/-/-
(broj poglavlja/strana/lit. citata/tabela/slika/grafika/priloga)
FO

Naučna oblast: Hemija
NO

Naučna disciplina: Zaštita životne sredine
ND

Predmetna odrednica/Ključne reči: kontaminirani sediment, sekvencijalna ekstrakcija metala, solidifikacija/stabilizacija, imobilizacioni agensi

UDK

Čuva se: Biblioteka Departmana za hemiju, PMF, Novi Sad, Trg Dositeja
Obradovića 3.

ČU

Važna napomena: -
VN

Izvod:

Predmet izučavanja ove disertacije je ispitivanje mogućnosti imobilizacije toksičnih metala u sedimentu primenom imobilizacione tehnike solidifikacije/stabilizacije portland cementom, kalcijum-oksikom, prirodnim zeolitom, letećim pepelom, kaolinitom, montmorilonitom, i različitim smešama ovih agenasa kao i određivanje njihove efikasnosti u zavisnosti od brojnih faktora. Efikasnost imobilizacionih postupaka praćena je korišćenjem tzv. testova izluživanja, odnosno određivanjem koncentracije metala koji su u toku određenog vremena iz imobilisane faze prešli u mobilnu fazu gde se smatraju potencijalno opasnim i biodostupnim. Krajnji cilj svakog testa izluživanja je mogućnost procene adekvatnosti primene određene imobilizacione, odnosno remedijacione tehnike. Efikasnost imobilizacionih postupaka zavisi i od određenih osobina: pH rastvora, dodatka imobilizacionog agensa što je istraživanjem ispitano. Na osnovu ovog testa, odnosno odnosa kumulativne frakcije metala koja je oslobođena iz imobilizacione smeše u mobilnu fazu i vremena određen je tip mehanizma koji omogućava transport metala (spiranje, difuzija, rastvaranje). Takođe su određeni i parametri (koeficijenti difuzije, indeksi izlužljivosti) koji će poslužiti za ocenu efikasnosti prethodno primenjenih imobilizacionih tehnika. Primenjeni su i modifikovani testovi izluživanja sa ciljem što bolje simulacije realnih uslova. U modifikovanim testovima izluživanja korišćen je rastvor sa pH 3,25 da bi se simulirali uslovi koji oponašaju kisele kiše, odnosno uslovi u realnom sistemu. Takođe je korišćen i rastvor huminskih materija sa ciljem simulacije uslova velikog organskog opterećenja do kojeg bi moglo doći u slučaju akcidentnih situacija (na primer poplava) i generalno uslova koji se stvaraju u prirodi pri raspadanju organskog materijala (lišće, trava, itd.). Rezultati dobijeni simulacijom ovih uslova će dalje omogućiti modelovanje ponašanja metala u smislu dugoročnog "izluživanja" iz tretiranog sedimenta kao i procenu najefikasnijih agenasa za imobilizaciju različitih metala u sedimentu. Na osnovu dobijenih rezultata, zaključeno

je da su optimalni agensi za imobilizaciju metala u sedimentu smeša cementa i kreča (5% cementa i 10% kreča), smeša montmorilonita i kreča (30% montmorilonita i 10% kreča), leteći pepeo (30%) i zeolit (30%). U ovim smešama dominantan mehanizam izluživanja je difuzija, a ove smeše se mogu smatrati inertnim otpadom po svim ispitivanim kriterijumima. Ovi rezultati se mogu upotrebiti za projektovanje i izgradnju pilot postrojenja na kome bi se ispitala efikasnost ovih agenasa za remedijaciju sedimenta u realnim uslovima. Dobijeni podaci su neprocenjivi sa aspekta ekonomski i ekološki prihvatljivog upravljanja sedimentom.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN veća: 13.01.2010.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime/prezime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik: dr Elvira Karlović, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu

Član: dr Srđan Rončević, docent PMF-a u Novom Sadu, mentor

Član: dr Miljana Prica, docent FTN-a u Novom Sadu,

Član: dr Mile Klašnja, redovni profesor Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE
KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: monographic publication

DT

Type of record: Printed text

TR

Contents code: PhD thesis

CC

Author: Milena Dalmacija

AU

Mentor: Doc. dr Srdjan Roncevic

MN

Title: Assessment of potential remediation of metal contaminated sediment using immobilisation agents

TI

Language of text: Serbian (Latin alphabet)

LT

Language of abstract: Serbian (Latin alphabet)

LA

Country of publication: Serbia

CP

Locality of publication: AP Vojvodina

LP

Publication year: 2010.

PY

Publisher: Author's reprint

PU

Publ. place: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovica 3

PP

Physical description: : 7/213/281/49/81/-/-
(chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)

PD

Scientific field: Chemistry

SF

Scientific discipline: Environmental protection

SD

Keywords: contaminated sediment, sequential extraction of metals, solidification /
stabilisation, immobilization agents

UC

Holding data: Department of Chemistry (Library), Novi Sad, Trg Dositeja Obradovica
3

HD

Note: -

Abstract:

This work is concerned with exploring the possibilities of immobilization of toxic metals in sediments using solidification/stabilization as immobilization technique and using Portland cement, calcium oxide, natural zeolite, flying ash, kaolinite, montmorillonite, and various mixtures of these agents and determine their effectiveness depending on many factors. Performance of immobilization procedures was followed by the use of so-called leaching tests and determination of the metals concentration that are within a specified interval of time leached from the immobile phase and as such can be considered potentially hazardous and bioavailable. The ultimate goal of every leaching test is to assess the adequacy of the possibility of applying certain immobilization or remediation technique. Performance of immobilization procedures depends on certain characteristics: pH of solution, addition of immobilization agent, etc. Based on this test, ie relation between the cumulative fraction of metal leached from immobilization mixture and time, the type of leaching mechanism that allows the transport of metals (wash-off, diffusion, dissolution) was determined. Other parameters which will serve for evaluating the efficiency of the previously applied immobilization techniques (diffusion coefficients, leaching indices) were also determined. Modified leaching tests were applied with the aim of better simulation of real conditions on the field. In the modified leaching tests the solution with pH 3.25 was used to simulate conditions that mimic acid rain and conditions in the real system. The humic acid solution was also used with the aim to simulate high organic loads which could occur in the case accident situation (eg floods) and the general conditions that are created in nature when decaying organic material (leaves, grass, etc.). The results obtained by simulating these conditions will enable the modeling of behavior of metals in terms of long-term leaching period from the treated sediment and assess the most effective agents for the immobilization of various metals in the sediments. Based on these results, it was concluded that the optimal agents for immobilization of metals in the sediment mixture of cement and lime (5% cement and

10% lime), a mixture montmorillonite and lime (30% montmorillonite and 10% lime), fly ash (30%) and zeolite (30%). In these mixtures dominant leaching mechanism is diffusion, and these mixtures can be considered as inert waste by all tested criteria. These results can be used to design and build a pilot plant in which order to evaluate the effectiveness of these agents for remediation of sediment in real terms. The obtained data are invaluable from the aspect of economic and ecologically acceptable management of sediment.

Accepted by the Scientific Board on: 13.01.2010.

ASB

Defended:

DE

Thesis defended board:

(Degree/Name/Surname/Title/Faculty)

DB

President: dr Elvira Karlović, Full Professor, Faculty of Science, Novi Sad

Member: dr Srdjan Roncevic, Ass. Professor, Faculty of Science, Novi Sad, mentor

Member: dr Miljana Prica, Ass. Professor, Faculty of Technical Sciences, Novi Sad

Member: dr Mile Klačnja, Full Professor, Faculty of Technology, Novi Sad

BIOGRAFIJA



Milena Dalmacija rođena je 26.10.1984. godine u Novom Sadu. Diplomirala je iz oblasti hemije i tehnologije vode 2007. godine, sa prosekom 9,63. Iste godine upisala je doktorske studije na Prirodno – matematičkom fakultetu, Departmanu za hemiju, iz oblasti zaštite životne sredine. Od oktobra 2007. godine angažovana je na Departmanu za hemiju najpre u okviru FP6 projekta " Reinforcement of the laboratory for environmental protection at the faculty of science of the University of Novi Sad as a centre of excellence for environmental chemistry and risk assessment ", a potom u okviru projekta Ministarstva Nauke Srbije „Razvoj sistema kontrole kvaliteta i unapređivanje procesa zaštite voda“. Koautor je 3 poglavlja u monografijama, 2 rada u vodećim međunarodnim časopisima i preko 10 radova na međunarodnim i domaćim konferencijama.

U Novom Sadu, 2010. godine

Milena Dalmacija