



**UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA HEMIJU**



mr Miljana Prica

**EFEKTI PRIMENE RAZLIČITIH POSTUPAKA
REMEDIJACIJE NA IMOBILIZACIJU
TEŠKIH METALA U SEDIMENTU
- doktorska disertacija -**

Novi Sad, 2008. godina

Želim da izrazim posebnu zahvalnost mentoru rada, profesoru dr Boži Dalmaciji na svestranoj i nesebičnoj pomoći.

Izražavam zahvalnost profesoru dr Aleksandru Nikoliću i profesoru dr Miletu Klašnji na uloženom trudu pri oceni rada.

Posebno želim da se zahvalim mr Jeleni Tričković na podršci i pokazanom interesovanju.

Zahvaljujem se prof dr Elviri Karlović, prof dr Ivani Ivančev-Tumbas, prof dr Luki Bjelici na korisnim savetima ali i svojim kolegama i svima koji su na bilo koji način doprineli izradi ovog rada.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPŠTI DEO	3
2.1. PROCENA DOSTUPNOSTI METALA U SEDIMENTU.....	6
2.1.1. Procena dostupnosti metala u sedimentu na osnovu njihove frakcionacije u sedimentu.....	6
2.1.2. Procena dostupnosti metala u sedimentu na osnovu odnosa kiselog volatilnog sulfida (AVS) i simultano ekstrahovanih metala (SEM).....	14
2.1.3. Procena dostupnosti metala na osnovu njihove koncentracije u pornoj vodi.....	16
2.2. KRITERIJUMI KVALITETA SEDIMENTA.....	16
3. REMEDIJACIONI PROCESI	19
3.1. IN-SITU REMEDIJACIJA.....	22
3.1.1. Monitoring prirodnog uklanjanja zagađenja.....	22
3.1.1.1. <i>In-situ tretman bioremedijacioni tretman sedimenta</i>	23
3.1.2. In-situ prekrivanje.....	23
3.1.2.1. <i>Procena uslova na lokalitetu</i>	24
3.1.2.2. <i>Funkcionalne komponente prekrivača</i>	26
3.1.2.3. <i>Materijal za prekrivanje</i>	26
3.1.2.4. <i>Geotehnički aspekti i metode postavljanja</i>	27
3.1.2.5. <i>Monitoring osobina</i>	28
3.2. EX-SITU REMEDIJACIJA.....	29
3.2.1. Izmuljavanje i iskopavanje.....	29
3.2.1.1. <i>Tehnologije iskopavanja i izmuljivanja</i>	30
3.2.1.2. <i>Mehaničko izmuljivanje</i>	31
3.2.1.3. <i>Hidrauličko izmuljivanje</i>	31
3.2.1.4. <i>Pozicioniranje pri izmuljivanju</i>	31
3.2.1.5. <i>Predviđanje i smanjenje resuspenzije sedimenta i oslobađanje zagađenja i transport</i>	31
3.2.1.6. <i>Okružujuće barijere</i>	32
3.2.1.7. <i>Predviđanje i smanjenje reziduala izmuljavanja</i>	32
3.2.1.8. <i>Transport, naknadna manipulacija i obezvodnjavanje</i>	32
3.2.2. Predtretman.....	33

3.3. TRETMAN SEDIMENTA.....	33
3.3.1. Fizička separacija sedimenta.....	34
3.3.2. Solidifikacija/stabilizacija zagađenog sedimenta.....	34
3.3.2.1. <i>Efekti procesa solidifikacije/stabilizacije</i>	37
3.3.2.1.1. <i>Fizičke promene</i>	37
3.3.2.1.2. <i>Hemijske promene</i>	37
3.3.2.2. <i>Imobilizacija metala uz dodatak Portland cementa</i>	38
3.3.2.3. <i>Imobilizacija metala uz dodatak pozolana</i>	42
3.3.2.4. <i>Imobilizacija metala uz dodatak kalcijum-oksida</i>	42
3.3.2.5. <i>Imobilizacija metala uz dodatak alumo-silikata</i>	44
3.3.2.6. <i>Imobilizacija metala uz dodatak zeolita</i>	44
3.3.2.7. <i>Imobilizacija metala uz dodatak organskih S/S agenasa</i>	45
3.3.2.8. <i>Faktori koji utiču na izluživanje iz solidifikovanog otpada</i>	46
3.3.2.9. <i>Hemijski faktori</i>	46
3.3.2.10. <i>Fizički faktori</i>	48
3.3.2.11. <i>Izdržljivost (trajnost) S/S smeša</i>	49
3.3.2.12. <i>Testovi izluživanja i procena rizika odlaganja solidifikovanog otpada</i>	50
3.3.2.12.1. <i>Metode evaluacije solidifikovanog otpada</i>	50
3.3.2.12.2. <i>Pregled osnovnih testova izluživanja</i>	52
3.3.2.13. <i>Mehanizam koji kontroliše izluživanje</i>	54
3.3.3. Pranje sedimenta.....	55
3.3.4. Termička radijacija.....	56
3.3.5. Vitifikacija.....	57
3.3.6. Elektrokinetika.....	57
3.3.7. Hemijska oksidacija.....	58
3.3.8. Bioremedijacija.....	58
3.3.8.1. <i>Fitoremedijacija</i>	59
3.3.9. Odlaganje sedimenta.....	60
3.3.10. Komparacija tehnologija.....	61

4. EKSPERIMENTALNI DEO	62
4.1. PLAN ISTRAŽIVANJA.....	62
4.1.1. Kvalitet sedimenta vodotoka Vojvodine.....	62
4.1.2. Kvalitet sedimenta kanala Begej.....	63
4.1.2.1. <i>Uzorkovanje u kanalu Begej</i>	64
4.1.3. Metode analize opštih parametara kvaliteta sedimenta.....	65
4.1.4. Određivanje koncentracije kiselog volatilnog sulfida (AVS) i simultano ekstrahovanih metala (SEM) u sedimentu.....	66
4.1.5. Akutni testovi toksičnosti.....	66
4.1.6. Sadržaj radionuklida u sedimentu.....	66
4.2. TRETMAN KONTAMINIRANOG SEDIMENTA.....	66
4.2.1. Portland cement, kalcijum-oksidi, glina i zeolit.....	67
4.2.2. Priprema S/S smeša sa glinom.....	67
4.2.3. Priprema stabilizacionih smeša sa cementom i kalcijum-oksidi.....	68
4.2.4. Testovi izluživanja S/S smeša.....	68
4.2.4.1. <i>Standardni nemački test izluživanja (DIN 38414-4)</i>	69
4.2.4.2. <i>TCLP test izluživanja</i>	69
4.2.4.3. <i>Test izluživanja u rezervoaru – semi-dinamički test ANS 16.1 (ANS, 1986)</i>	69
4.2.4.4. <i>pH modifikovani statički test izluživanja</i>	70
4.2.4.5. <i>Test izluživanja u koloni</i>	70
5. REZULTATI I DISKUSIJA	71
5.1. KVALITET SEDIMENTA VODOTOKA VOJVODINE.....	71
5.1.1. Karakteristike sedimenta.....	71
5.1.2. Pseudo-ukupni sadržaj metala.....	73
5.1.3. Procena potencijalne toksičnosti/biodostupnosti metala u sedimentu.....	82
5.1.4. Koncentracija metala u pornoj vodi.....	87
5.1.5. Rezultati radioaktivnosti.....	88
5.2. PROCENA DOSTUPNOSTI METALA U SEDIMENTU PRE PRIMENE REMEDIJACIONOG TRETMANA.....	92
5.2.1. Koncentracija metala u pornoj vodi.....	92
5.2.2. Procena toksičnosti sedimenta na osnovu odnosa kiselog volatilnog sulfida i simultano ekstrahovanih metala.....	93
5.2.3. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure.....	94

5.3. NEDOSTACI KRITERIJUMA KVALITETA SEDIMENTA.....	97
5.4. TRETMAN KONTAMINIRANOG SEDIMENTA.....	101
5.4.1. Kriterijumi za maksimalno dozvoljene izlužene koncentracije metala.....	101
5.4.2. Tretman kontaminiranog sedimenta sa cementom.....	102
5.4.3. Tretman kontaminiranog sedimenta sa kalcijum-oksikom.....	109
5.4.4. Tretman kontaminiranog sedimenta sa cementom i kalcijum-oksikom u smeši.....	117
5.4.5. pH vrednost rastvora.....	124
5.4.6. Termički tretman kontaminiranog sedimenta sa glinom.....	125
5.4.7. Testovi izluživanja.....	128
5.4.7.1. <i>Standardni nemački test izluživanja DIN 38414-4</i>	128
5.4.7.2. <i>TCLP test</i>	129
5.4.7.3. <i>pH modifikovani statički test izluživanja</i>	129
5.4.8. Tretman kontaminiranog sedimenta sa prirodnim zeolitom.....	131
5.4.7.1. <i>Uticaj sorpcije na (bio)dostupnost metala</i>	133
6. ZAKLJUČAK.....	140
7. LITERATURA	151

1. UVOD

Teški metali pokazuju izraženu tendenciju inkorporacije u sediment. Sorpcijom teških metala kao perzistentnih, toksičnih i bioakumulativnih materija u sedimentu stvaraju se potencijalni ekološki rizici kako na lokalnom tako i na globalnom nivou. Koncentracija metala, kao biološki nerazgradljivih jedinjenja zavisi od fizičke i hemijske prirode sedimenta i vode jer one opredeljuju silu vezivanja i oblike migracije. U zavisnosti od porekla teških metala u sedimentu (geohemijsko ili antropogeno) njihova biodostupnost može biti manja ili veća. 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. Sedimenti se razlikuju prema sastavu i kapacitetu vezivanja teških metala a brojni su i faktori koji utiču na kapacitet vezivanja među kojima treba izdvojiti: pH vrednost, ukupni kapacitet adsorpcije katjona, količina i tip gline, organska materija, oksidi Fe, Al i Mn i redoks potencijal.

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. Sa druge strane ukoliko je neophodno izvršiti izmuljavanje sedimenta iz površinskih voda kvalitet sedimenta je izuzetno važan za njegovu dalju upotrebu jer sama operacija vađenja sedimenta bez njegove upotrebe može biti veoma skupa, a posebno ako je on zagađen i predstavlja opasan otpad.

Sedimenti površinskih voda se u našoj zemlji ispituju već nekoliko godina, ali se može reći da je bavljenje ovom problematikom tek na početku kako u našoj zemlji tako i u svetu. Neophodno je inovirati legislativu u oblasti protekcije kvaliteta vode sa aspekta uticaja sedimenta (monitoringa, kriterijuma kvaliteta, analitičkih metoda, upravljanja izmuljanim sedimentom) u skladu sa svetskim iskustvima i propisima ali i lokalnim potrebama i mogućnostima. U slučaju kada je sediment kontaminiran, u zavisnosti od stepena zagađenja ponekad je neophodna remedijacija i nije preporučljivo odlaganje na kontrolisane površine ili kako je u našoj zemlji praksa, nekontrolisano odlaganje na zemljište.

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 otpada, 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.

Cilj istraživanja je poređenje različitih metoda procene rizika na osnovu analize kvaliteta sedimenta u vodotocima Vojvodine. Poređeni su različiti kriterijumi kvaliteta sedimenta, a na osnovu komparacije rezultata analize porne vode, kiselog volatilnog sulfida i simultano ekstrahovanih metala i sekvencijalne ekstrakcione procedure određena je mobilnost,

biodostupnost i potencijalna toksičnost metala u sedimentu. Na osnovu rezultata sekvencijalne ekstrakcione procedure izračunata je procena rizika datih metala po okolinu. Takođe je određena efikasnost različitih remedijacionih, odnosno imobilizacionih tehnika za teške metale u sedimentu i dominantan mehanizam izluživanja iz tretiranih smeša.

Predmet izučavanja ove disertacije, osim poređenja različitih metoda procene rizika na osnovu karakterizacije kvaliteta sedimenta vodotoka Vojvodine, bilo je i ispitivanje mogućnosti imobilizacije teških metala u sedimentu primenom različitih remedijacionih tehnika kao i određivanje njihove efikasnosti (npr. solidifikacija/stabilizacija silikatnim materijalima, portland cementom, kalcijum-oksikom itd.) u zavisnosti od brojnih faktora. Osim pseudo-ukupnog sadržaja metala određene su i specifičnije frakcije metala sa posebnim osvrtom na određivanje potencijalno biodostupnih frakcija.

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. Ova koncentracija metala u velikoj meri zavisi od specifičnih 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 je omogućio ovakav transport metala (spiranje, difuzija, rastvaranje). To je dalje omogućilo modelovanje ponašanja metala u smislu dugoročnog "izluživanja" iz tretiranog sedimenta ali su određeni i parametri koji su poslužili za ocenu efikasnosti prethodno primenjenih imobilizacionih tehnika i mobilnosti teških metala u sedimentu.

Istraživanja remedijacije zagađenih sedimenata datih u literaturi se odnose na određene lokalitete ili na strogo kontrolisane laboratorijske uslove i ne mogu se u potpunosti preneti na ispitivan zagađen sediment, zbog njegovih specifičnosti. Rezultati su značajni u slučaju potrebe za izmuljivanjem sedimenta (zbog plovidbe, čišćenja kanala i dr.) koji se u nekim slučajevima može okarakterisati kao opasan otpad ukoliko su polutanti prisutni u koncentracijama koji zahtevaju remedijaciju. Istraživanjem je dobijen odgovor da li remedijacija može uspešno da ukloni zagađenje, u smislu imobilizacije metala u stanje kada oni više neće biti opasnost po okolinu.

Upotrebna vrednost ovog sedimenta i način upravljanja u velikoj meri zavise upravo od procene dostupnosti metala i rizika po okolinu i vrlo je važno pravilno odabrati metod procene, ali i simulirati uslove koji vladaju u prirodnim sredinama, kako normalne tako i akcidentne. Rezultati dobijeni simulacijom ovih uslova olakšaće izbor odgovarajuće remedijacione tehnike.

1. OPŠTI DEO

Sediment je esencijalna, dinamička komponenta svih akvatičnih sistema koja zbog snažno izražene tendencije vezivanja može biti rezervoar akumuliranih, toksičnih i perzistentnih jedinjenja prirodnog i dominantno antropogenog porekla (USEPA, 2001a).

Postavlja se pitanje šta je zagađeni, kontaminirani sediment?

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.

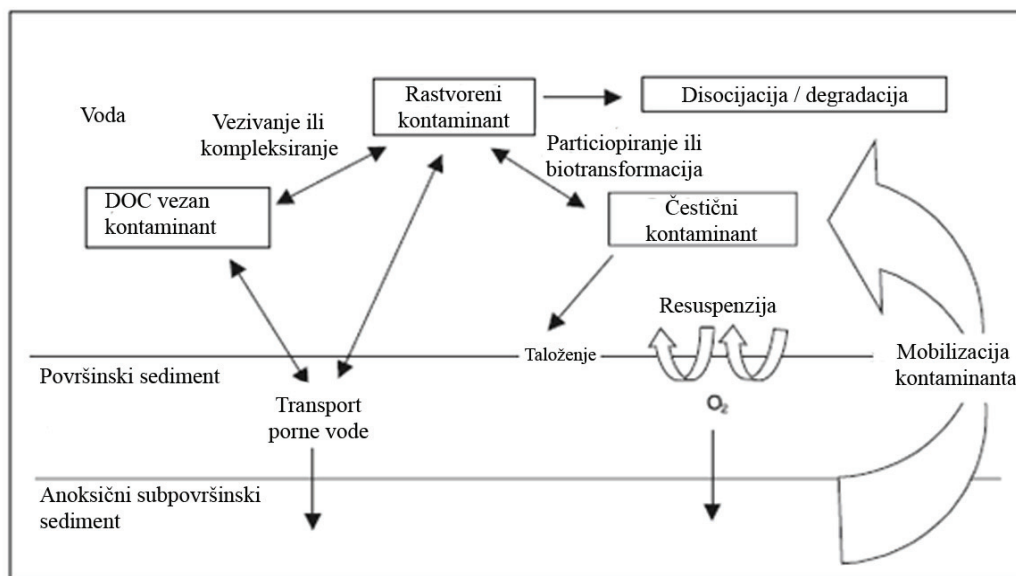
Zagađenje sedimenta može imati mnogo štetnih efekata na ekosistem, kako jasno vidljivih tako i onih diskretnih i nevidljivih. U mnogim oblastima zagađenja, vidljivi i lako prepoznatljivi dokazi o štetnom dejstvu na rezidentnu biotu su podudarni sa procenjenim koncentracijama u sedimentu (Akcaj i dr., 2003; Geffard i dr., 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. 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 (Di Toro i dr., 1990; Koelmans, 1994; Pesch i dr., 1995; Christensen, 1998; Koelmans i Radovanović, 1998; Tsai i dr., 1998; Zhou i dr., 2000; Kuang-Chung i dr., 2001; 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.

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 (Mittra i dr., 1999; Zoumis i dr., 2001; Martino i dr., 2002).

Dnevne struje, energija vetra i oluje u ovim sistemima mogu prouzrokovati periodičnu remobilizaciju površinskog sedimenta (Calmano i dr., 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 i dr., 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) (Förstner i dr., 1989; Petersen i dr., 1997; Simpson i dr., 1998; Reible i dr., 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 i dr., 1993). U situacijama gde se pH i Eh ne menjaju značajno (na primer u delimično oksidovanom sedimentu) oslobađanje metala je zanemarljivo (Förstner i dr., 1989; Reible i dr., 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 i dr., 2003).

Metali koji koprecipitiraju ili adsorbuju na FeS i MnS se brže oksiduju, zbog njihove relativne rastvorljivosti u anoksičnim uslovima (Allen i dr., 1993; Simpson i dr., 1998; Caetano i dr., 2002).

Stabilniji sulfidno vezani metali (CuS i pirit) se teško mogu oksidovati u kratkom vremenu zbog njihove spore oksidacione kinetike (Caetano i dr., 2002). Izluženi Fe i Mn brzo se ponovo talože i depozituju kao nerastvorni oksidi/hidroksidi, za koje se sada mogu adsorbovati sveže izluženi metali (Di Toro i dr., 1990; Saulnier i Mucci, 2000; Caetano i dr., 2002). Oslobađanje metala je multifazno sa nizom procesa koji kontrolišu resuspenziju (prvih nekoliko sati) i različitim procesima koji kontrolišu dugoročno oslobađanje tokom nedelja

(Reible i dr., 2002). Periodični ili kontinualni ciklični procesi dovode do značajnih fluktuacija koncentracije kontaminanata (Latimer i dr., 1999).

Calmano i dr. (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.

Zoumis i dr. (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 i dr., 1990; Allen i dr., 1993).

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 i dr., 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 i dr., 1989; Caetano i dr., 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 i dr., 1998). Održavanje izmuljanog sedimenta je obično anoksično i promene fizičko-hemijskih uslova na mestu odlaganja rezultuje u oslobađanju kontaminanata (Francingues i dr., 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 i dr., 1998).

Takođe je proučavan efekat primenjene tehnike izmuljavanja na turbiditet i remobilizaciju kontaminanata (de Grootte i dr., 1998; Pieters i dr., 2002). De Grootte i dr. (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 i dr. (2002) su uočili promenu mobilnosti metala tokom primene različitih tehnika izmuljavanja.

de Grootte i dr. (1998) i van den Berg i dr. (2001) su otkrili malu mobilizaciju metalnih kontaminanata u rastvorenu fazu tokom izmuljavanja, što su tumačili brzim zarobljavanjem metala koji su oslobođeni iz sulfida na novonastale Fe i Mn okside i hidrokside. Resuspenzija usled izmuljavanja, koja je posledica opreme za izmuljavanje, može rezultovati u disperziji kako čestične materije tako i porne vode (van den Berg i dr., 2001). Transport kontaminanta

je uglavnom određen dinamikom sistema i asocijacijama kontaminanata sa česticama (Latimer i dr., 1999).

Literaturni podaci se odnose uglavnom na podatke o tome kakva je distribucija kontaminanata u neporećenom 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. PROCENA DOSTUPNOSTI METALA U SEDIMENTU

2.1.1. Procena dostupnosti metala u sedimentu na osnovu njihove frakcionacije u sedimentu

Za razliku od većeg broja organskih toksikanata koji nisu inicijalno prisutni u akvatičnoj i drugim delovima životne sredine, metali kruže kroz biogeochemijske 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) (DEC, 1998; Dauvalter i Rognerud, 1999; Carrasco i dr., 2002; Chale, 2002; Helios-Rybibicka i dr., 2002; Akcay i dr., 2003; Evans i dr., 2003; Prego i Cobelo-Garcia, 2003).

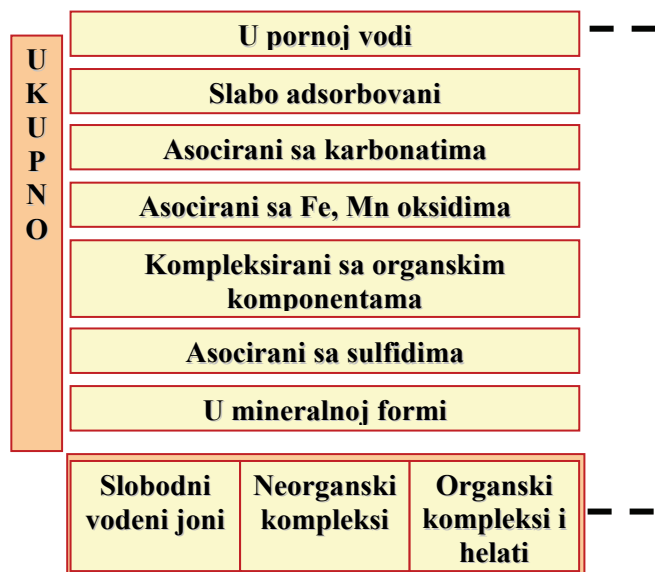
Oblik u kom se javljaju metali u sedimentu u velikoj meri je uslovljen karakteristikama samog sedimenta, i uslova koji u njemu vladaju. Sediment se može podeliti u tri sloja: oksični, anoksični i oksično-anoksični.

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 (Stephens i dr., 2001; Zoumis i dr., 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

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 (Campbell i dr., 1988; DEC, 1998; USEPA, 2001a; Chale i dr., 2002; Eimers i dr., 2002; Akcay i dr., 2003), a smatra se da rastvorena forma metala doprinosi najviše toksičnosti, mada i neki čestični oblici takođe pokazuju toksičnost (Koelmans i Radovanović, 1998; Kuang-Chung i dr., 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).

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 i dr., 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 postoje 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 i dr.
 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 i dr., 1993; Zoumis i dr., 2001; Fan i dr., 2002; Eggleton i Thomas, 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 i dr., 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 anoksični sediment (*Luoma, 1981; Tessier i Cambell, 1987; Calmano i dr., 1993; Li i dr., 2000; Zoumis i dr., 2001; Fan i dr., 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 i dr., 2003*).

Najčešće se koriste dve procedure sekvencijalne ekstrakcione procedure:

- 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 i dr., 1993; Ure, 1995; Rauret i dr., 1999; Sahuquillo i dr., 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:

1. voda ili razblaženi rastvori soli (jonska snaga $<0,01$ mol/l),
2. neutralni rastvori soli bez pH puferskog kapaciteta (na primer $MgCl_2$),
3. rastvori soli sa pH puferskim kapacitetom (na primer amonijumacetat- $AcNH_4$) i
4. 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 i dr., 2003*). Praćenjem procesa ekstrakcije u model sedimentima utvrđeno je da sirćetna kiselina (CH_3COOH) oslobađa metale asocirane 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 i dr., 1995*). Preporučuje se digestija carskom vodom ($HNO_3:HCl=3:1$) 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.

▪ 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.

Tabela 2. Procedura sekvencijalne ekstrakcije po Tessier-u korišćena za kvantifikaciju metala raspoređenih u različitim geohemijskim fazama sedimenta (Tessier i dr., 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 amorfnih 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.

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 i dr., 1979). Mnogi istraživači koriste ovu ekstrakcionu tehniku uglavnom u adaptiranom ili modifikovanom obliku (Hirner, 1992; Li i dr., 1995).

Modifikacije ove procedure su usledile usled analize različitih tipova sedimenata 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 i dr., 1985; Jain, 2004).

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

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; Cheevaporn i dr. 1995; Blasco i dr., 2000; Jain, 2004).

U poslednjoj deceniji, značajna pažnja je usmerena na ispitivanje frakcionacije, distribucije metala u različitim fazama rečnog sedimenta. Rauret i dr. (1988) su ispitivali distribuciju bakra i olova u reci Tenes (Španija) dok su Pardo i dr. (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 i dr. (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.

U poslednje vreme posebna pažnja se poklanja sekvencionalnoj ekstrakcionoj proceduri ne samo radi definisanja frakcija za koje su metali vezani nego i za rešavanje drugih problema. *Yong i dr. (1993)* su primenili SEP da bi dobili uvid o mogućnosti primene glinene barijere za zadržavanje kontaminanata na deponiji.

SEP 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 i dr., 1995*). Uklanjanje rezidualno vezane frakcije metala možda nije ekonomski isplativo ili neophodno zbog toga što su metali u ovim frakcijama najmanje biodostupni. *Papadopoulos i dr. (1997)* su ukazali da HCl nije efikasan u uklanjanju rezidualnih metala iz sedimenta, dok se mobilna frakcija efikasno uklanja sa HCl.

Mulligan i dr. (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 porede spacijalnu distribuciju metala u sedimentu (*Luoma, 1981; Tessier i Campbell, 1987; Calmano i dr., 1993; Li i dr., 2000; Zoumis i dr., 2001; Fan i dr., 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.

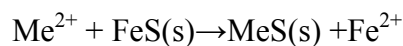
Istraživanja su pokazala da su Fe i Mn oksidi/hidroksidi uz organsku materiju izuzetno važna mesta vezivanja metala u sedimentu (*Saulnier i Mucci, 2000; Li i dr., 2000; Zoumis i dr., 2001; Fan i dr., 2002*) a da u anoksičnom sedimentu dominira građenje metalnih sulfida (*Di Toro i dr., 1990; Zhuang i dr., 1994; Caetano i dr., 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 i dr., 2000*).

Slaganje naših analiza sedimenta sa distribucijom metala u drugim sedimentima ukazuje na tendenciju akumulacije pojedinih metala ka određenim fazama, ali je generalno posledica velike specifičnosti svakog sedimenta.

2.1.2. Procena dostupnosti metala u sedimentu na osnovu odnosa kiselog volatilnog sulfida (AVS) i simultano ekstrahovanih metala (SEM)

Kao što je rečeno, korišćenje ukupne koncentracije metala u tragovima u sedimentu kao mera njegove toksičnosti i sposobnosti da se bioakumulira je prilično problematična jer različiti sedimenti pokazuju različit stepen biodostupnosti za isti ukupni sadržaj metala (*Di Toro i dr., 1990*). Kiseli-volatilni sulfid (acid-volatile sulfide - AVS) je jedna od najvažnijih hemijskih komponenata koji kontrolišu aktivnost i dostupnost metala u pornoj vodi anaerobnih sedimenata (*Di Toro i dr., 1990; Liu i dr., 1999; USEPA, 2001a; Peijnenburg i Jager, 2003*). Veliki rezervoar sulfida se javlja kao sulfid gvožđa u anaerobnom sedimentu. Metali koji se vezuju za ove sulfide imaju parametre solubilnosti (tabela 4) manje od onih za gvožđe sulfid, i oni obuhvataju nikal, cink, kadmijum, bakar, olovo i živu (*Di Toro i dr., 1990*).

Ovi rastvoreni metali zamenjuju gvožđe u sulfidima i uklanjaju se iz intersticijalne vode precipitacijom metalnog sulfida na sledeći način:



Smatra se da su ova visoko nerastvorna jedinjenja bioneraspoloživa (*USEPA, 2001a*). Takođe manje rastvoran jon, na primer Cu^{2+} će verovatno zameniti rastvorljiviji na primer Zn^{2+} :

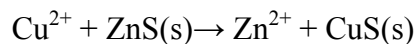


Tabela 4. Konstatne solubilnosti sulfida metala (Ni, Zn, Cd, Pb, Cu, Hg)

Sulfid odgovarajućeg metala	Log K*
MnS(s)	-19.15
FeS(amorfan)	-21.80
FeS(s)	-22.39
NiS(s)	-27.98
ZnS(s)	-28.39
CdS(s)	-32.85
PbS(s)	-33.42
CuS(s)	-40.94
HgS(s)	-57.25

Pri molarnom odnosu metal/AVS koji je veći od 1, metal je u višku i može biti oslobođen u intersticijalnu vodu gde je potencijalno toksičan (*Di Toro i dr., 1990; USEPA, 2001a*) ili se može vezati za neka druga jedinjenja u sedimentu, ali je generalno ponovo dostupan.

$$\frac{\sum [SEM_i]}{[AVS]} \geq 1$$

gde je $\Sigma[SEM]$ -suma metala u mol/kg, a $[AVS]$ koncentracija kiselog volatilnog sulfida u mol/kg.

Ovo potkrepljuje teorija, i sa potvrdom (*Di Toro i dr., 1990; 1992*), da dvovalentni prelazni metali neće početi da uzrokuju toksičnost u anaerobnom sedimentu dok se rezervoar sulfida ne potroši (molarna koncentracija metala premašuje molarnu koncentraciju sulfida), tipično za relativno visoku koncentraciju metala računato za suhu masu. Ovo razmatranje je

razvilo laboratorijska merenja za određivanje potencijalne toksičnosti iz razlike između koncentracije istovremeno ekstrahovanih metala (SEM) i kiselo-volatilnih sulfida iz uzoraka (USEPA, 2001a). AVS je operaciono definisana kao frakcija sulfida koja sadrži metalne sulfide, najčešće u obliku gvožđe monosulfida (USEPA, 2001a). Koncentracija ekstrahovanih metala tokom iste analize se naziva frakcija simultano ekstrahovanih metala (SEM). SEM se operaciono definiše kao oni metali koji grade manje rastvorne sulfide od gvožđa i mangana i koji su bar parcijalno rastvorni pod istim test uslovima u kojima je AVS sadržaj sedimenta određen (Di Toro i dr., 1990; USEPA, 2001a).

Za procenu potencijalnog efekta metala na bentičke vrste, molarna koncentracija AVS se poredi sa sumom molarnih koncentracija SEM pet metala: kadmijuma, bakra, nikla, olova i cinka u odnosu 1:1. Živa je isključena iz AVS zbog faktora koji otežavaju određivanje bioakumulacionog potencijala u sedimentu. Tu se pre svega misli na vezivanje žive za metil grupe i njihovo lako uzimanje od strane živih organizama.

Sediment sa SEM u višku od AVS ne mora nužno da pokazuje toksičnost. To je zato što druge faze mogu da vezuju metale. Istraživanja pokazuju da sediment sa AVS u višku od SEM neće biti toksičan od strane metala, i što je veća razlika SEM-AVS, veća je i verovatnoća toksičnosti od strane metala. Na osnovu istraživanja EPA je odredila da je SEM-AVS=5 granica između I i II grupe koje definišu moguće negativne efekte. Kada je ovaj odnos veći od 5 reč je o I grupi a kada je on u intervalu od 0 do 5 reč je o grupi II. Ako je ovaj odnos manji od nule taj uzorak je klasifikovan kao uzorak grupe III (tabela 5).

Tabela 5. Klasifikacija sedimenta na osnovu odnosa [SEM]-[AVS]

Klasifikacija mesta uzorkovanja	Podaci korišćeni za određivanje klasifikacije
Grupa I verovatni negativni efekti	$[SEM]-[AVS] > 5$ za sumu molarnih koncentracija Cd, Cu, Ni, Pb, Zn
Grupa II mogući negativni efekti	$[SEM]-[AVS] = 0-5$ za sumu molarnih koncentracija Cd, Cu, Ni, Pb, Zn
Grupa III nemogući negativni uticaji	Odnos [SEM]-[AVS] koji ne pripada prethodnim grupama

Postoji nekoliko važnih faktora za interpretaciju SEM-AVS odnosa. Kao prvo, svi toksični simultano ekstrahovani metali prisutni su u količini koja doprinosi značajno sumi SEM moraju biti određeni. Pošto živa predstavlja poseban problem, ona nije obuhvaćena trenutnom SEM analizom.

Drugo, ako je sadržaj AVS u sedimentu nizak, kao u potpuno aerobnom sedimentu, kapacitet vezivanja metala u sedimentu opada i metoda ne funkcioniše (USEPA, 2001a). Većina bentičkih mikroorganizama, uključujući i one koji se koriste u toksikološkim ispitivanjima, preživljavaju u sedimentima sa tankim aerobnim omotačem praćenim anaerobnim omotačem. Anaerobni omotač može imati značajnu AVS koncentraciju koja redukuje metalnu aktivnost kojoj su ovi organizmi izloženi (Di Toro i dr., 1990; USEPA, 2001a).

Treće, AVS prostorno varira u sedimentu-vertikalno sa dubinom i horizontalno na mestima gde se javljaju izvori ugljenika uz odsustvo kiseonika pogodno za sulfat redukujuće bakterije. Konačno, AVS varira kada se tokom fizičkog ometanja sediment obogaćuje kiseonikom i sezonski kada promene u produktivnosti akvatičnog ekosistema promene oksidaciono stanje sedimenta i oksiduju metalne sulfide; tako se i toksičnost metala prisutnih u sedimentu vremenom menja (USEPA, 2001a).

Ukoliko je sadržaj AVS u sedimentu nizak, druge sorpcione faze, verovatno postaju značajne pogotovo za metale sa velikim koeficijentima raspodele i velikim hroničnim kriterijumom kvaliteta vode (Di Toro i dr., 1990). Istraživanja su pokazala da bakar, kao i živa, mogu biti vezani za neku drugu fazu u sedimentu, kao što je organski ugljenik, i sama AVS vrednost neće biti dovoljna za predviđanje toksičnosti. Mora se takođe proceniti i koncentracija metala u pornoj vodi (USEPA, 2001a).

AVS pristup se tradicionalno koristi kad je kontaminirani sediment akutno toksičan (Di Toro i dr., 1990; USEPA, 2001a). Praćenjem hroničnih efekata kadmijuma u sedimentu zaključeno je da se pristup ravnotežne raspodele na bazi metodologije SEM-AVS može koristiti i za hroničnu izloženost bentičkih organizama (USEPA, 2001a).

2.1.3. Procena dostupnosti metala na osnovu njihove koncentracije u pornoj vodi

Porna voda je integralni deo sedimenta i nalazi se u intersticijalnom prostoru između čestica sedimenta (zauzima 30 - 70 % zapremine sedimenta). Relativno je statična pa je njen fizičko-hemijski sastav rezultat ravnotežnih interakcija (sorpcija, raspodela) između vode u porama sedimenta i čestica čvrste faze. Ova činjenica čini pornu vodu veoma pogodnom za utvrđivanje nivoa zagađenosti sedimenta, kao i za utvrđivanje doprinosa sedimenta zagađenosti površinske vode, pa je predloženo da se porna voda koristi za utvrđivanje kriterijuma kvaliteta sedimenta (Ma i dr., 2000; McCauley i dr., 2000; Eggleton i Thomas, 2004)

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 (Ryssen i dr., 1999; Chapman i dr., 2002; Thomas i dr., 2003).

2.2. KRITERIJUMI KVALITETA SEDIMENTA

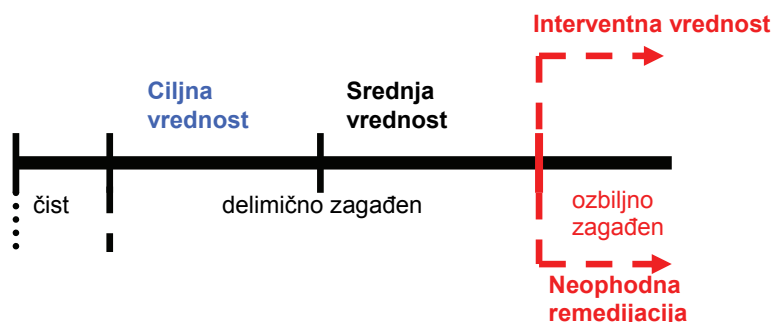
Za našu zemlju je interesantna regulativa vezana za kvalitet sedimenta iz celog sveta ali pre svega propisi Evropske Unije i zemalja iz bliskog okruženja sa kojim imamo intenzivnu bilateralnu saradnju u oblasti vodoprivrede, monitoringa i zaštite kvaliteta voda. Većina podunavskih zemalja usklađuje svoje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

Rečni sedimenti se u mnogim zemljama ispituju već više decenija, ili u okviru rutinskog monitoringa ili u okviru posebnih programa, ali još uvek nema konzensusa 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.

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 6, 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 $< 2 \mu\text{m}$ (glina). 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.

Tabela 6. 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.

Nedostatak holandske klasifikacije:

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

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).

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

2. REMEDIJACIONI PROCESI

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 i dr., 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 (*Averett i dr., 1990; 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 dâ 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 (*Zappi i Hayes, 1991; Viguri i dr., 2001; Shanableh, 2005; USEPA, 2005; Malliou i dr., 2006; Malvya i Chauhady, 2006; Moon i Dermatas, 2006; Silva i dr., 2007; Chen i dr., 2008; 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 i dr., 1990; Zappi i Hayes, 1991; USEPA, 1997 a, b; 1998, Francingues i Thomson, 2000; USEPA 2001b; c; 2005*).

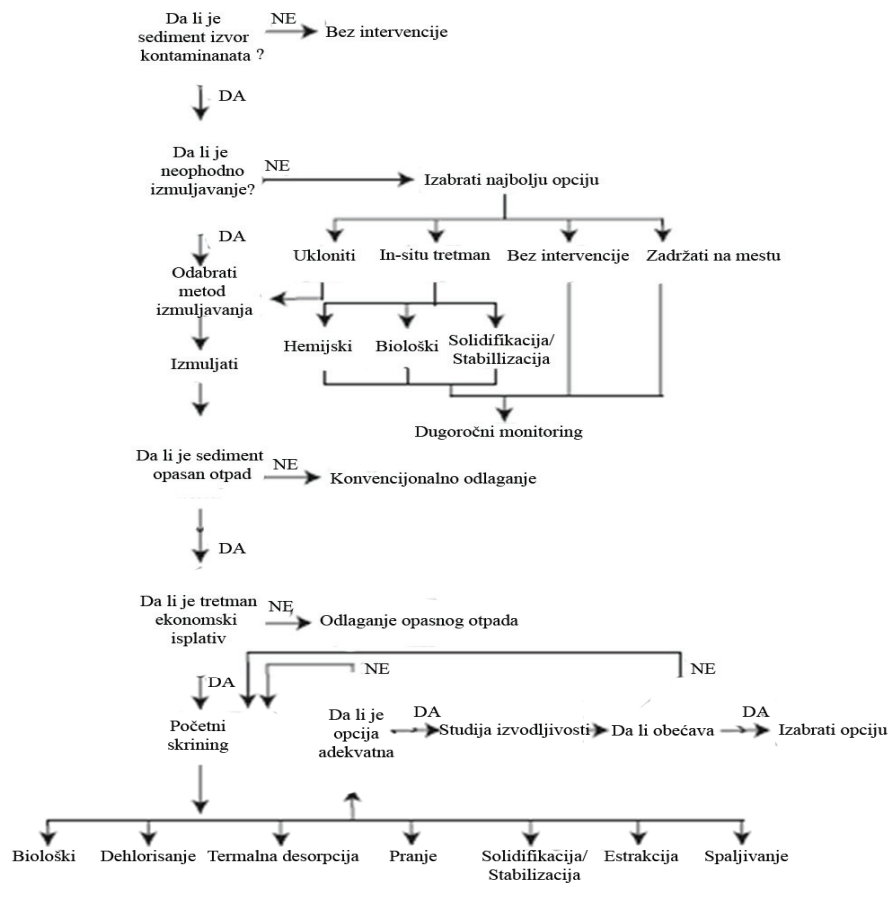
Pod tehnike koje dovode do uklanjanja zagađenja putem njihove degradacije ili transformacije spadaju one koje koriste hemijske reakcije, termičke ili biološke procese. Procesi biološke transformacije i degradacije zagađenja pomoću mikroorganizama su poznati generalno kao bioremedijacija. Biološka degradacija 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 i dr. Anaeroban proces se odvija pod dejstvom anaerobnih mikroorganizama i on je toliko spor da je njegov značaj zanemarljiv (*Averett i dr., 1990; Zappi i Hayes, 1991; USEPA, 1997 a, b; 1998, Francingues i Thomson, 2000; NRC, 2003; USEPA 2001a; 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).

Remedijacija je poboljšanje stanja okoline (Averett i dr., 1990; Zappi i Hayes, 1991; NRC, 1997; USEPA, 1997 a, b; 1998, Francingues i Thomson, 2000; 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.

Shema remedijacionih postupaka može se predstaviti (NRC 1997, USEPA 1994b, 2002; 2004b; 2005):



Slika 4. Shema remedijacionih procesa

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 (slika 4).

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, ...) ((NRC 1997, USEPA 1994b, 2002; 2004b; 2005).

3.1. IN-SITU REMEDIJACIJA SEDIMENTA

3.1.1. Monitoring prirodnog uklanjanja zagađenja

Monitoring prirodnog uklanjanja (eng. natural attenuation) zagađenja podrazumeva uklanjanje zagađenja u toku vremena prirodnim procesima. Prirodno uklanjanje zagađenja može biti posledica destruktivnih (aerobna i anaerobna biodegradacija, abiotička oksidacija, hidroliza) i nedestruktivnih (sorpcija, razblaženje (disperzija i infiltracija), volatilizacija) procesa.

Za uklanjanje zagađenja aerobnom i anaerobnom biodegradacijom koriste se i termini prirodna bioremedijacija (eng. natural), pasivna (eng. passive) i "spontana" (eng. intrinsic) bioremedijacija. Prirodna bioremedijacija se oslanja na prirodne sposobnosti prisutnih mikrobioloških zajednica i primenjuje se kada je prirodni stepen biodegradacije zagađenja brži od stepena migracije zagađenja, odnosno, zagađenje mora biti kontrolisano da se ne raširi. Ovaj relativni odnos zavisi od tipa i koncentracije zagađenja, mikrobiološke zajednice i karakteristika sedimenta. Sposobnost prirodnih mikroorganizama da izvedu prirodnu bioremedijaciju mora biti dokazana laboratorijskim testovima sprovedenim na specifičnom sedimentu. Ti testovi moraju biti izvedeni pre uspostavljanja prirodne bioremedijacije, da bi je mogli prihvatiti kao legitimnu tehniku čišćenja (Davis i dr., 2003; Dekker, 2003).

Za razliku od organskih jedinjenja, metali i metaloidi ne mogu biti uništeni mikrobiološkim putem. Oni mogu biti modifikovani, imobilisani ili detoksifikovani.

Prednosti ove tehnike su da su aktivnosti svedene na monitoring i institucionalnu kontrolu, ne uništava se vodno telo i manji su troškovi. Njima se postiže destrukcija zagađenja pre njegovog transporta u drugi medijum, minimalno izlaganje radnika zagađenju, dugotrajna zaštita javnog zdravlja i moguće smanjenje trajanja procesa čišćenja. Većina bioremedijacionih tehnologija koje su vremenom usavršavane i bile zasnovane na in-situ bioremedijaciji služile su za uklanjanje naftnih ugljovodonika.

Nedostaci su da sediment ostaje u vodnom okruženju, proces se odvija sporo (vreme razgradnje težih frakcija je dugo), monitoring je dugotrajan i zahteva institucionalnu kontrolu, ne mogu se uklanjati visoke koncentracije zagađenja, uslovi na lokalitetu mogu biti nepovoljni (pod uticajem povremenih poplava i slično), može doći do migracije zagađenja i ne može se uvek postići ciljna vrednost koncentracije zagađenja za razumno vreme. (Swindol i dr., 2000; USEPA 2004 a, b; 2005)

3.1.1.1. *In-situ tretman bioremedijacioni tretman sedimenta*

In-situ tretman sedimenta najčešće podrazumeva tehničku (*eng. engineered*) bioremedijaciju, koja predstavlja primenu određenih tehničkih mera u cilju stimulacije mikrobiološke degradacije zagađenja. Drugi termini za tehničku bioremedijaciju su “pojačana” (*eng. enhanced*) bioremedijacija i “biooporavak” (*eng. biorestitution*). Tehnička bioremedijacija je brža od prirodne jer se vrši stimulacija mikrobiološke degradacije zagađenja kontrolom koncentracije kiseonika, nutrijenata, vlažnosti, pH, temperature i dr. (*Rahman i dr., 2003; Yerushalmi i dr., 2003*). Tehnička bioremedijacija se primenjuje kada je bitno da se čišćenje izvrši za kratko vreme ili kada se zagađenje veoma brzo širi.

3.1.2. *In-situ prekrivanje*

U nekim oblastima gde je prisutna velika količina zagađenog sedimenta, kao što je na primer morski sediment u Norveškoj (*Mulligan i dr., 2001*), primenjena je tehnika postavljanja sloja izolacionog materijala (peska) preko sedimenta sa ulogom da zadrži i stabilizuje zagađeni sediment. Uglavnom se za prekrivanje (*eng. in-situ capping*) koristi granulirani materijal, kao što je čist sediment, pesak ili šljunak. Kompleksniji sistemi uključuju primenu i geotekstila, prekrivača i drugih propusnih ili nepropusnih elemenata u višeslojnom prekrivaču koji mogu da uključe dodatne materijale da bi se smanjio fluks zagađenja (*Palermo, 1998a, b; Azcue i dr., 1999, Clarke i dr., 2001; Zoumis i dr., 2001; Hedblom i dr., 2003; Palermo i Averett, 2003; USEPA, 2005*).

Zavisno od zagađenja i okruženja sedimenta, prekrivač se dizajnira tako da se smanji rizik kroz sledeće primarne funkcije:

- ↗ fizička izolacija zagađenog sedimenta dovoljna da smanji mogućnost izlaganja zagađenju direktnim kontaktom i iznošenje zagađenja na površinu od strane organizama koji kopaju po sedimentu;
- ↗ stabilizacija zagađenog sedimenta i zaštita od erozije sedimenta i prekrivača dovoljna da smanji resuspenziju i transport na druge lokalitete i/ili
- ↗ hemijska izolacija zagađenog sedimenta dovoljna da smanji mogućnost izlaganja rastvorenim i koloidno vezanom zagađenju transportovanom u vodu.

Varijacije tehnike in-situ prekrivanja uključuju postavljanje prekrivača posle delimičnog uklanjanja zagađenog sedimenta i inovacione prekrivače, koji uključuju tretman sedimenta. Delimično uklanjanje sedimenta pre prekrivanja se primenjuje kada je potrebno da se očuva minimalna dubina vode neophodna za plovidbu, kontrolu poplava, gde je poželjno da se očuva obala ili stabilnost obale usled uklanjanja. Postavljanje tankog sloja čistog materijala može se koristiti kada brzina prirodne sedimentacije nije dovoljna prilikom ubravanja prirodne remedijacije prekopavanjem zagađenog sedimenta i mešanjem sa čistim sedimentom. Postavljanje tankog sloja čistog materijala ponekad se koristi da bi se ponovo napunile izmuljene zone, jer se on meša sa sedimentom zaostalim nakon izmuljivanja zbog smanjenja rizika od zaostalog zagađenja (*Jacobs i Förstner, 1999, Zoumis i dr., 2001*).

Prednosti ove tehnike su jednostavnost primene, brzo smanjenje izloženosti zagađenju, manji troškovi jer nema izmuljivanja i transporta.

Nedostaci su da sediment ostaje u vodenom ekosistemu, smanjuje se dubina vode, nekad je teško postaviti prekrivač bez značajnih gubitaka zagađenja zbog sabijanja i narušavanja dubljeg sedimenta, sediment je pod uticajem poplava i sličnog, treba zaštititi prekrivač od sidrenja plovila a i potreban je dugotrajni monitoring i održavanje.

3.1.2.1. Procena uslova na lokalitetu

Uslovi na lokalitetu su veoma važni za sprovođenje in-situ prekrivanja. Oblik korita na zagađenom lokalitetu utiče na to kako će se materijal za prekrivanje raširiti tokom postavljanja, kao i na stabilnost prekrivača. Ravno dno i mali nagib treba da omoguće da se materijal postavi bolje, posebno kada se materijal za prekrivanje postavlja hidraulički. Dubina vode takođe može da utiče na količinu širenja tokom postavljanja prekrivača. Generalno, duže spuštanje materijala za prekrivanje kroz vodeni sloj će dovesti do veće disperzije materijala, što će rezultirati tanjim prekrivačem preko veće zone (*Palermo, 1998a; b*).

Bitno je da se sagleda energija tekuće vode. Projekte prekrivanja lakše je dizajnirati u okruženju niske energije (npr. zaštićene luke, sporotekuće reke i sl.). Na otvorenim vodama dublji lokaliteti su generalno manje pod uticajem vetra ili talasa i manje su podložni eroziji od plitkog okruženja. Ipak, odabirom tehnologije ili materijala otpornog na eroziju može se omogućiti primena tehnike prekrivanja i u visokoenergetskom okruženju. Strujanja kroz vodeni sloj mogu da pospeše disperziju prekrivača u toku postavljanja i mogu da utiču na izbor opreme koja može da se koristi. Strujanja pri dnu mogu da prouzrokuju eroziju prekrivača. Trebalo bi da sagledati uticaj olujnih talasa i drugih dešavanja kao što su poplave, led i sl. (*USEPA, 2005*).

Postavljanje prekrivača može da pospeši postojeće hidrodinamičke uslove. U zoni luka ili zaliva smanjenje dubine ili promena geometrije dna može da ugrozi izgled toka, kao i da protokom indukuje spiranje sloja. U rečnom okruženju postavljanje prekrivača smanjuje dubinu i ograničava plovidbu i može da promeni odbrambeni kapacitet kanala od poplava. Modelovanje može biti korisno da bi se procenile navedene promene pri značajnim uslovima.

U nekim vodnim telima prekrivač može biti odgovarajući iako se smanjuje, ali ne značajno, kapacitet odbrane od poplava. U zonama taloženja efekt novog sedimenta koji treba da se odloži na prekrivač treba sagledati pri predviđanju budućih kapaciteta odbrane od poplave. Čist sediment koji se akumulira na prekrivaču može da poveća efikasnost izolacije prekrivačem i može da poveća konsolidaciju donjeg sloja sedimenta (*Wang i dr., 1991; Zeman, 1994; Zoumis i dr., 2001*).

Na osnovu karakterizacije sedimenta, ciljeva remedijacije i predmeta remedijacione akcije treba odrediti zonu koju treba prekriti. Jačina odnošenja depozita zagađenog sedimenta je od posebnog značaja u određivanju izvodljivosti in-situ prekrivanja. Iako se prekrivač može konstruisati na sedimentu sa niskom jačinom odnošenja, treba pažljivo sagledati mogućnost sedimenta da izdrži prekrivač i potrebu da se konstruiše prekrivač primenom odgovarajućih metoda da bi se izbeglo premeštanje zagađenog sedimenta. Prisustvo drugih materijala u sloju sedimenta kao što su pukotine, strugotine i druge ne-mineralne frakcije sedimenta mogu da povećaju stabilnost sedimenta ispod prekrivača. Bilo bi neophodno da se uklone velike pukotine pre postavljanja prekrivača, na primer, ako se proširi ispod površine prekrivača i prouzrokuje odnošenje (*Chen i dr., 1992; Devinny i dr., 1997; Jacobs i Förstner, 1999*).

Hemijska karakterizacija je bitan faktor pri izboru materijala za prekrivanje posebno kad se prekriva visoko mobilni ili visoko toksični sediment. Prekrivanje može da promeni najviši sloj zagađenog sedimenta iz oksidacionih do anoksičnih uslova, što može da promeni rastvorljivost metala i podložnost organskog zagađenja mikrobiološkoj dekompoziciji u ovoj zoni.

Na primer, mnogi dvovalenti katjoni metala (Pb, Ni, Zn) postaju manje rastvorni u anaerobnim uslovima, dok drugi metali (As) postaju rastvorljiviji. Živa u prisustvu sulfata u pornoj vodi i organske materije mogu pod dejstvom anaerobnih bakterija postati metilovani a visoko hlorovani, polihlorovani bifenili mogu da grade manje hlorovana jedinjenja u anaerobnom okruženju (*Li i Bowman, 1997; Zoumis i dr., 2001*).

Kada je zagađeni sediment prekriven menjaju se hemijski uslovi u zagađenoj zoni. Metilovanje žive je smanjeno ako je smanjena depozicija organskih materija i biološki procesi. Organska materija ostaje ispod i prekrivač se može razgraditi anaerobnim mikroorganizmima i osloboditi metan i vodonik-sulfid, koji mogu da prolaze kroz prekrivač konvekcijom i difuzijom.

Ovim procesom mogu se rastvarati neke zagađujuće materije i nositi gore rastvorene u mehurovima gasova. Veličina zrna prekrivajućeg materijala kontroliše delimično način i brzinu razvijanja ovih prolaza. Prekrivači sitnije granulacije čestica mogu razviti pukotine s obzirom da krupnije zrna prekrivač kao što je pesak dozvoljava gasu da prođe kroz njega. Ipak, kompenzacioni faktor u nekim situacijama prouzrokovanim izdvojenom sposobnošću prekrivača, može da prouzrokuje da prekriveni sediment ostane hladniji i na taj način smanji očekivanu brzinu degradacije. Gde se očekuje značajnije nastajanje gasa, treba sagledati te faktore u toku dizajna prekrivača (*Palermo, 1998a; Azcue i dr., 1999, Clarke i dr., 2001; Zoumis i dr., 2001; Hedblom i dr., 2003; Palermo i Averett, 2003; USEPA, 2005*).

Veličina čestica prekrivajućeg materijala kontroliše delimično razvoj avenija. Ukoliko se zagađeno vodno telo koristi za plovidbu, rekreaciju ili regulaciju poplava, u tom slučaju treba proceniti uticaj prekrivača sedimenta na navedene namene, tj. na smanjenje kapaciteta vodnog tela. Neophodno je sagledati i plovila koja mogu da saobraćaju iznad prekrivača, što zavisi i od fluktuacije nivoa vode u toku godine. Takođe, može doći do erozije prekrivača dejstvom propelera, a ako je neophodno treba zabraniti ribolov i plivanje.

I druge aktivnosti u i oko vodnog tela mogu da utiču na integritet i održavanje prekrivača i treba ih proceniti. Može se desiti da je neophodno premestiti postojeću infrastrukturu u vodnom telu kao što su vodovodne, kanalizacione, gasne i naftne cevi, telefonski i električni kablovi, da se ne naruši integritet prekrivača. Najčešće se instalacije ostavljaju na svojim mestima, a dugoročnim planom održavanja predviđeno je popravljavanje prekrivača ukoliko treba popravljati, uklanjati ili premeštati infrastrukturu (*USEPA, 2005*).

Sagledavanje živog sveta je takođe veoma važno. Prekrivanje često povećava visinu dna, što može da utiče na živi svet. Na primer, remedijacionisan podzemni živi svet može postati međuslojni, ili jezerski živi svet može postati močvarni. Promene nivoa dna mogu da unaprede ili umanje prisutni živi svet, zavisno od lokaliteta (*Palermo, 1998a; Azcue i dr., 1999, Clarke i dr., 2001; Zoumis i dr., 2001; Hedblom i dr., 2003; Palermo i Averett, 2003; USEPA, 2005*).

3.1.2.2. *Funkcionalne komponente prekrivača*

Prekrivači su, generalno, dizajnirani da ispune tri primarne funkcije: fizičku izolaciju, stabilizaciju/zaštitu od erozije i hemijsku izolaciju, odnosno oni treba da izoluju zagađeni sediment od akvatičnog okruženja ili da smanje izlaganje do bezbednog nivoa. U nekim situacijama postavljaju se višeslojni prekrivači od različitih materijala da bi upotpunili te funkcije, a u nekim situacijama jednostavan jednoslojni prekrivač može da ima višestruku ulogu (*Chen i dr., 1992; Devanny i dr., 1997*).

Da bi se obezbedila dugotrajna zaštita, prekrivač treba da bude dovoljno deo da efektivno odvoji zagađeni sediment od većine akvatičnih organizama. Ovo služi u dve svrhe: da smanji izloženost akvatičnih organizama zagađenju i da smanji mogućnost kopajućih organizama da uklone zagađenje do površine (npr. bioturbacija). Prilikom dizajniranja prekrivača treba sagledati: dubinu efikasne zone mešanja (npr. dubinu efikasnog mešanja sedimenta bioturbacijom i/ili, gustinu populacije organizama kroz profil sedimenta), potencijal akvatičnog bilja da penetrira u prekrivač i obrazuje puteve za migraciju nekih kontaminanata.

Iako se materijal prekrivača ne sabija, većina zagađenih sedimenata se može sabiti. Prekriveni sediment će se uvek sabiti u nekoj meri usled težine materijala prekrivača. Sabijanje će dovesti do oslobađanja porne vode kroz zagađeni sloj i prekrivač do vodenog sloja. Takođe, sabijanje može da smanji vertikalnu propustljivost prekrivenog sedimenta.

Potencijal za eroziju generalno zavisi od magnitude primenjenog korita, odnošenja sloja sedimenta prouzrokovanog rekom, plimom i osekom, dešavanja koja su indukovana talasima, turbulencije generisane brodovima/plovidima i osobina sedimenta kao što su veličina čestica, minereologija i gustina sloja-dna. Na nekim lokalitetima postoji potencijal za seizmička uznemiravanja. Dizajn osobina zaštitnog prekrivača protiv erozije treba da se bazira na magnitudi i mogućnosti pojave ekstremno erozivnih sila proračunatih za lokalitet. Generalno, in-situ prekrivač treba da odbija sile sa verovatnoćom od 0,01 godišnje, na primer, stogodišnje oluje.

Moguće je vertikalno i kretanje zagađenja advekcijom (protok podzemne i porne vode) kroz prekrivač, dok je neizbežno kretanje zagađenja molekularnom difuzijom (kretanje preko koncentracionog gradijenta) u toku dugotrajnog perioda.

Pri proceni ovih procesa važno je proceniti sorptivne osobine materijala prekrivača, koje mogu da dovedu do smanjenja fluksa zagađenja kroz prekrivač, i dugotrajnu sudbinu prekrivenog sedimenta koji može da se transformiše vremenom (*Palermo, 1998a; Azcue i dr., 1999, Clarke i dr., 2001; Zoumis i dr., 2001; Hedblom i dr., 2003; Palermo i Averett, 2003; USEPA, 2005*).

3.1.2.3. *Materijal za prekrivanje*

Pre primene in-situ prekrivanja sedimenta neophodno je sačiniti studiju izvodljivosti pri čemu treba sagledati sledeće (*USEPA, 2005*):

- ↗ određivanje mogućih materijala za prekrivanje koji su fizički i hemijski kompatibilni sa okruženjem gde će se postaviti,

-
- ↻ geotehnička sagledavanja uključujući konsolidaciju materijala koji se mogu sabiti i potencijalna interakcija i kompatibilnost komponenti prekrivača,
 - ↻ ocena metode postavljanja prekrivača koja će smanjiti kratkotrajni rizik od oslobađanja zagađene porne vode i resuspenzije zagađenog sedimenta u toku postavljanja prekrivača i
 - ↻ monitoring metoda za postavljanje prekrivača i dugotrajna procena integriteta prekrivača.

Prekrivači se uglavnom sastoje od čistih granuliranih materijala, kao što su površinska peskovita zemljišta ili peskoviti sediment. Neophodno je sagledati očekivane uticaje bioprevrtanja, konsolidacije, erozije i drugih procesa vezanih za kratkotrajnu ili dugotrajnu izloženost i rizik povezan sa zagađujućim materijama. Na primer, ukoliko je mogućnost da dođe do erozije prekrivača značajna, nivo zaštite može se podići povećanjem debljine prekrivača ili korišćenjem materijala sa većom granulacijom ili upotrebom oklopnog sloja. Porozni geotekstil ne doprinosi izolaciji zagađenja, ali služi da smanji potencijal mešanja ili zamene površinskog sedimenta sa materijalom prekrivača.

Prekrivač sačinjen od prirodno prisutnog peska se više preferira od proizvedenog peska zbog toga što su spojene fine frakcije i sadržaj organskog ugljenika nađenog u prirodnom pesku mnogo efikasniji u obezbeđenju hemijske izolacije zarobljenog zagađenja koje migrira kroz prekrivač. Ali, pesak koji sadrži značajnu frakciju finijeg materijala može da poveća mutnoću tokom postavljanja (*Palermo, 1998a; Azcue i dr., 1999, Clarke i dr., 2001; Zoumis i dr., 2001; Hedblom i dr., 2003; Palermo i Averett, 2003; USEPA, 2005*).

Specijalni materijali mogu da pospeše kapacitet hemijske izolacije ili s druge strane da smanje debljinu prekrivača u poređenju sa peskovitim prekrivačem. Primeri uključuju inženjerske glinovite agregatne materijale i reaktivne/adsorptivne materijale kao što su aktivni ugalj, apatit, koks, organogлина, nula-valentno gvožđe i zeolit.

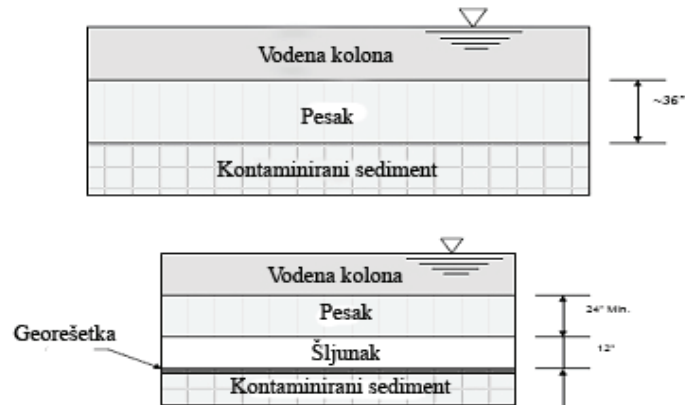
3.1.2.4. Geotehnički aspekti i metode postavljanja

Uobičajeno, zagađeni sediment je predominantno fine granulacije i često ima visok sadržaj vode, ali se generalno može sabiti. Iako je uspostavljen monitoring zagađenog sedimenta, pre postavljanja prekrivača, zagađeni sediment se može lako dislocirati ili resuspendovati. Najkritičnija faza prilikom postavljanja prekrivača je period neposredno posle postavljanja. Najefikasnijim se pokazalo postepeno postavljanje prekrivača preko velike površine, jer se na taj način smanjio potencijal za resuspenziju. Na slici 5 je prikazano postavljanje prekrivača in-situ (*USEPA, 2005*).

Različita vrsta opreme i metode postavljanja su korišćeni za potrebe prekrivanja kontaminiranog sedimenta korišćenjem granuliranih materijala za prekrivanje (npr. pesak, sediment i zemljišta), geosintetičkih vlakana i oklopnih materijala. Važan faktor je odabir metode postavljanja uz adekvatnu kontrolu. Nekompatibilno postavljanje materijala za prekrivanje rezultuje u povećanoj resuspenziji zagađenog materijala u vodenoj koloni i kreiranju talasa tečnog mulja.

Zrnastim materijalom za prekrivanje može se rukovati i postavljati na više načina. Mehanički iskopan materijal i zemljište sa nadzemnih lokaliteta obično ima relativno malo slobodne vode. Mehaničke metode (npr., bagerom i čamcem) zasnivaju se na korišćenju

gravitaciono taloživih materijala za postavljanje u vodenu kolonu i limitirani su debljinom. Zrnasti materijal za prekrivanje može se doneti do zagađenog lokaliteta vlažan gde se može odlagati cevima u vodenu kolonu ili u dubinu. Ove hidrauličke metode imaju veći potencijal preciznog odlaganja. Postavljanje nekih materijala kao što je geotekstil zahteva posebnu opremu.



Slika 5. Načini postavljanja prekrivača

Monitoring resuspenzije sedimenta i oslobađanja zagađenja u toku i nakon postavljanja prekrivača je izuzetno bitan. Postavljanje prekrivača može da dovede do resuspenzije zagađenog sedimenta, a zagađenje može i da se oslobodi u vodeni sloj zbog sabijanja ili oštećenja podležućeg sedimenta.

Postavljanje prekrivača polako i uniformno može da smanji količinu uznemirenog i resuspendovanog sedimenta (Palermo, 1998a; Azcue i dr., 1999, Clarke i dr., 2001; Zoumis i dr., 2001; Hedblom i dr., 2003; Palermo i Averett, 2003; USEPA, 2005).

3.1.2.5. Monitoring osobina

Osobine in-situ prekrivača neophodno je pratiti, kako bi se osigurala dovoljna fizička i hemijska izolacija i stabilizacija zagađenog sedimenta. Neophodno je pratiti smanjenje koncentracije zagađenja u bioti ili smanjenje toksičnosti.

Kada se procenjuju osobine prekrivača posebnu pažnju treba obratiti na:

- ↻ eroziju ili druga fizička narušavanja prekrivača
- ↻ fluks zagađenja u materijal prekrivača i u površinsku vodu iz površinski zagađenog sedimenta (npr. advekcija podzemne vode, molekularna difuzija) i
- ↻ rekolonizaciju površine prekrivača i bioturbaciju.

Fizički monitoring je početno frekventniji od hemijskog ili biološkog zbog toga što je i jeftiniji. Neki procesi (npr. fluks zagađenja) ne ocenjuju se direktno jer se teško mere, ali su ocenjeni merenjem koncentracije zagađenja u uzorcima iz površine prekrivača ili u plitkom jezgru u površinskom sloju prekrivača. U nekim slučajevima fluks zagađenja i rezultujuća koncentracija zagađenja u površinskom sedimentu, pornoj vodi prekrivača ili površinskoj

vodi mogu biti poređeni sa lokalitet specifičnim kriterijumom čišćenja sedimenta ili standardima kvaliteta vode.

Dodatno, koncentracija zagađenja akumulirana u materijalu prekrivača kao funkcija vremena može se porediti sa lokalitet specifičnim ciljnim kriterijumom čišćenja u toku dugotrajnog monitoringa osobina materijala za prekrivanje.

Reprezentativan hemijski monitoring prekrivača je komplikovan, zbog niza propratnih problema koje ga prate: vertikalna migracija zagađenja u prekrivač, mešanja koje se dešava u prelazu prekrivač/sediment prilikom postavljanja prekrivača, itd. U nekim situacijama za rutinski monitoring može biti dovoljno fizičko merenje integriteta prekrivača.

Sve u svemu, ukoliko kao remedijacionu tehniku izaberemo korišćenje in-situ prekrivača moramo posebno obratiti pažnju na kontrolu izvora zagađenja. In-situ prekrivači uglavnom smanjuju rizik kroz tri primarne funkcije: fizička izolacija, stabilizaciju i redukciju transporta zagađenja. Dubina vodene kolone mora biti adekvatna, nagib srednji a gradijent protoka podzemne vode nizak. Treba sagledati prisutnu infrastrukturu (kanalizacija, električne i telefonske linije i cevi za gorivo) kao i kanalske migracije, promenljivost protoka uključujući u procenu i ekstremna dešavanja (poplave, seizmička dešavanja).

Odabir metode postavljanja prekrivača treba da minimizira resuspenziju sedimenta i oslobodi rastvoreno zagađenje od sabijenog sedimenta. Monitoring in-situ prekrivača tokom i posle postavljanja prekrivača je neophodan za ocenu njegove dugotrajnosti i integriteta (*Palermo, 1998a; Azcue i dr., 1999, Clarke i dr., 2001; Zoumis i dr., 2001; Hedblom i dr., 2003; Palermo i Averett, 2003; USEPA, 2005*).

3.2. EX-SITU REMEDIJACIJA SEDIMENTA

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.

3.2.1. Izmuljivanje i iskopavanje

Prvi korak remedijacije toksičnog sedimenta najčešće je njegovo uklanjanje, vađenje. Izmuljivanje i iskopavanje su dva najčešća načina uklanjanja zagađenog sedimenta. Izmuljivanje podrazumeva mehaničko mešanje sedimenta na dnu da bi nastala suspenzija sedimenta i vode uz istovremeno usivanje suspenzije cevima u blizini površine sedimenta. Oprema za usisavanje zavisi od dubine vode i sedimenta, karakteristika sedimenta, količine

izmuljenog materijala i mesta i metoda odlaganja. Suspenzija može da se transportuje do konačnog mesta odlaganja.

Prednost ovog procesa je što dolazi do uklanjanja zagađene mase, tehnologija je proverena i jednostavna za primenu. Nedostaci su: mogućnost resuspenzije tj. disperzije finih čestica sedimenta uz mogućnost oslobađanja vezanog zagađenja u okolinu jer se na finim česticama zadržavaju dioksini/furani, PCB, pesticidi, organo-živina jedinjenja i druga poluisparljiva jedinjenja i metali (prema sprovedenim istraživanjima resuspenzija iznosi <1% uklonjene mase), rezidualni sediment (zaostaje količina od 10-25% zapremine izmuljenog sedimenta pri čemu povećanje broja prolaza mehanizacije nije efikasno), uklanjanje bentičkih organizama, moguće smanjenje koncentracije kiseonika u vodi zbog pomeranja anaerobnog sedimenta i nastajanje drugih toksičnih supstanci kao što su vodonik-sulfid i amonijak a ne sme se zaboraviti i na visoke troškove odlaganja.

Operacije izmuljivanje i iskopavanja često prate i operacije tretmana vode iz obezvodnjelog sedimenta pre ispuštanja u odgovarajuće vodno telo (slika 6). Resuspenzija sedimenta nije toliko prisutna prilikom iskopavanja sedimenta, ali postoji opasnost transporta zagađenja u atmosferu (NRC, 2003; Palermo i dr., 1998b; 2004; USEPA 1993a,b; 2005).

Kada je izvodljivo, iskopavanje ima prednost u odnosu na izmuljivanje iz sledećih razloga:

- ↻ Prilikom iskopavanja radnici mogu mnogo bolje da prate operaciju uklanjanja. Iako u nekim situacijama izmuljivanje može da vrši ronionci ili putem video-monitoringa, ipak se zbog mutnoće, bezbednosti i drugih tehnoloških mogućnosti izmuljivanje obično vrši bez vizuelne pomoći.
- ↻ Uklanjanje zagađenog sedimenta je skoro potpuno;
- ↻ Mnogo manje zagađenja se oslobađa kada se zona iskopavanja obezvodni i
- ↻ Stanje dna (pukotine) i karakteristike sedimenta (veličina čestica i specifična gustina) uobičajeno zahtevaju mnogo manje pažnje.

3.2.1.1. Tehnologije iskopavanja i izmuljivanja

Iskopavanje zagađenog sedimenta podrazumeva izolaciju zagađenog sedimenta od vodenog sloja pumpanjem ili preusmeravanjem vode iz te zone i uspostavljanje kontinualnog protoka nakon iskopavanja sedimenta konvencionalnom opremom za suvo zemljište. Iskopavanje je moguće i bez preusmeravanja vode u močvarnim zonama u toku perioda suše ili kada su voda i sediment smrznuti tokom zime. Uobičajeno se iskopavanje primenjuje kod potoka, plitkih reka i ribnjaka ili u blizini obale. Mogućnost i troškovi obezbeđenja hidrauličke izolacije zagađene zone u toku remedijacije je glavni faktor pri odabiru odgovarajuće tehnologije uklanjanja. Kada se izoluje, stajaća voda u zoni iskopavanja mora se ukloniti. Iako je eliminisan protok površinske vode, podzemna voda može da se infiltrira u zatvorenu zonu. Podzemna voda može da se sakuplja, analizira, tretira (ako je potrebno) i ispušta u odgovarajuće vodno telo.

Izolacija i obezvodnjavanje zagađene zone je normalno praćeno iskopavanjem konvencionalnom opremom za zemlju. Problem može da predstavlja mekani sediment, jer ne može da izdrži kretanje teške mehanizacije (NRC, 2003; Palermo i dr., 1998b; 2004; USEPA 1993a, b, 2005).

3.2.1.2. Mehaničko izmuljivanje

Mehaničko izmuljivanje omogućava uklanjanje sedimenta skoro sa istim sadržajem suve materije i zapremine kao u in-situ sedimentu, uz mali dodatak vode. Takođe, zagađeni materijal i procesna voda su minimizirani na ovaj način (USEPA, 2005).

3.2.1.3. Hidrauličko izmuljivanje

Hidrauličkim izmuljivanjem sediment se uklanja i transportuje u obliku suspenzije uz inkluziju ili dodatak velike zapremine vode na istoj tački u toku procesa uklanjanja (Zappi i Hayes, 1991). Ukupna zapremina materijala može značajno da se poveća i sadržaj čvrste faze u suspenziji može da bude manji nego u in-situ sedimentu. Višak vode se obično odbacuje kao efluent na lokaciji za tretman i odlaganje i često zahteva tretman pre odlaganja. Hidraulički izmuljivači mogu biti sa rotirajućim sečivima ili vodenim mlaznicama visokog pritiska (Turner, 1984; USEPA 1995; 2005).

3.2.1.4. Pozicioniranje pri izmuljivanju

Važan element remedijacije sedimenta je vertikalna i horizontalna preciznost izmuljivanja. Vertikalna kontrola je važna kada je zagađen sloj relativno tanak ili hrapav da bi se izbegla nepotrebna količina izmuljenog materijala. Video kamere su nekad koriste pri monitoringu, iako mutnoća i nedostatak specijalnih referenci mogu ograničiti njihovu upotrebu. Radna dubina može se meriti akustičnim instrumentom. Dodatno, može se koristiti softver da se definišu: karakteristike korita pre i posle izmuljivanja, zapremine izmuljenog sedimenta, teškoće i da se izračuna linearna dimenzija površinske zone. Takođe, dostupan je i digitalni sistem pozicioniranja.

Zavisno od stanja na lokalitetu horizontalno pozicioniranje materijala za izmuljivanje treba da se kontinualno prati u toku izmuljivanja. Koriste se satelitski ili transmitterski sistemi pozicioniranja. U nekim slučajevima, tačnost ovih sistema nije adekvatna za preciznu kontrolu izmuljivanja. Oprema nije jedini faktor koji utiče na izmuljivanje već su to uslovi na lokalitetu (USEPA, 2005).

3.2.1.5. Predviđanje i smanjenje resuspenzije sedimenta i oslobađanje zagađenja i transport

Ukoliko je tok vode značajne brzine, resuspendovani sediment može da se transportuje mnogo dalje. Takođe, oluje mogu imati za rezultat transport zagađenja iz zone izmuljivanja. Zagađenje može da se oslobađa sa resuspendovanim sedimentom u vidu čestica (sorbovano) ili rastvoreno. To je veoma značajno jer je rastvoreno zagađenje biodostupnije i lakše se transportuje sa lokaliteta. Resuspenzija može da dovede do oslobađanja biodostupnih neorganskih i organskih kontaminanata.

Resuspenzija i oslobađanje kontaminanata može da se smanji odabirom opreme za izmuljivanje, izmuljivanjem manje zone i/ili upotrebom određene operacione procedure. Magnituda resuspenzije sedimenta i rezultujući transport zagađenja u toku izmuljivanja je pod uticajem mnogih faktora, uključujući: fizičke osobine sedimenta (veličina čestica, organski

ugljenik, kiseli volatilni sulfidi); vertikalne distribucije zagađenja u sediment, protoka vode i stepena turbulencije, tipa izmuljivanja, metoda operacije izmuljivanja, sposobnosti operatora, opsega pukotina i saliniteta vode.

Drugi mogući način oslobađanja zagađenja je isparavanje zagađujućih materija. Na lokalitetima sa visokom koncentracijom isparljivog zagađenja radnici moraju izuzetno da paze da ne naruše zdravlje. Da bi se smanjila mogućnost isparavanja zagađenja izmuljivanje se vrši u toku hladnijeg dela dana i noći (*USACE, 1987; Ryan i dr., 1995; USEPA, 2005*).

3.2.1.6. Okružujuće barijere

Transport resuspendovanog sedimenta u toku izmuljivanja može da se smanji primenom fizičkih barijera oko mesta izmuljivanja. Strukturne barijere, kao što su određena vrste zidova koriste se za iskopavanje sedimenta i u nekim slučajevima za izmuljivanje.

Postoje i fleksibilne barijere koje vise sa površine vode ka dnu i postavljaju se čamcima. Njihova efikasnost primarno zavisi od hidrodinamičkih uslova na terenu: značajnih strujanja, jačine vetra, promene nivoa vode, veličine talasa, prisustva leda i plutajućeg otpada (*USEPA, 2005*).

3.2.1.7. Predviđanje i smanjenje reziduala izmuljavanja

Nakon svakog izmuljivanja ostaje jedan deo sedimenta, koji je obično mek, nekonsolidovan, visokog sadržaja vode i može da egzistira dugo kao tečni mulj. Rezidual izmuljavanja zavisi od: sposobnosti operatera i tipa i veličine opreme, nagiba sečenja bagera, količine sedimenta koja je resuspendovana u toku operacije, stepena kontrole disperzije resuspendovanog sedimenta, vertikalnog profila koncentracije zagađenja u sedimentu, koncentracija zagađenja u okolnoj neizmuljivanoj zoni, karakteristika dubljeg sedimenta ili korita i prepreke i skućene zone za manipulaciju.

U situaciji kada je površinski sediment zagađeniji od donjeg sloja, prvim prolaskom bagera uklanja se prvo zagađeniji sediment tako da je manja opasnost od rezidualnog sedimenta. Međutim, u obrnutom slučaju, bager će prvo ukloniti manje zagađeni sediment i veća je opasnost od visoko zagađenog rezidualnog sedimenta. Ukoliko je rizik od reziduala suviše velik, neophodno je ponoviti prolazak bagera. Postavljanje tankog sloja (npr. 15–60 cm) čistog materijala dizajniranog da se meša sa donjim slojem sedimenta ili dodatak reaktivnih sorptivnih materijala površinskom sedimentu može da smanji rezidualno zagađenje. Važno je spovesti uzorkovanje nakon izmuljivanja da se proverí nivo rezidualnog zagađenja (*Desrosiers i dr., 2005; USEPA, 2005*).

3.2.1.8. Transport, naknadna manipulacija i obezvodnjavanje

Nakon uklanjanja sediment se često transportuje do lokacije za obezvodnjavanje (ako je potrebno) i dalje procesuirá, tretira ili konačno odlaže. Postoji nekoliko načina transporta, pri čemu treba obavezno voditi računa o zdravlju i bezbednosti radnika na lokalitetu i šire zajednice: cevovodima, baržama, transporterima, železnicom i kamionima. U mnogim slučajevima, zagađeni sediment se početno transportuje vodom. Izuzetak je kada se vrši suvo

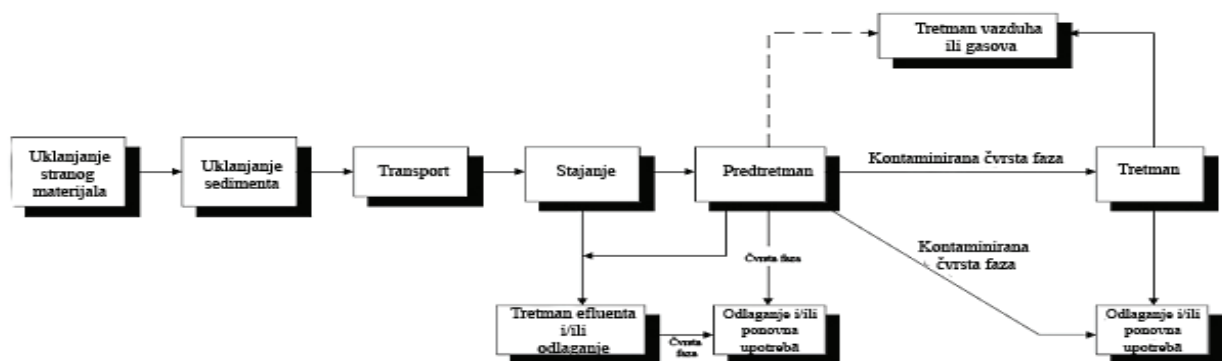
iskopavanje sedimenta. Hidraulički i pneumatski bageri proizvode zagađeni izmuljeni materijal koji se može transportovati cevima do mesta za odlaganje ili ponovni tretman. Metode mehaničkog uklanjanja proizvode gust, zagađeni materijal koji se transportuje bagerom, vozom, kamionom/prikolicom ili transporterom. Privremeno čuvanje zagađenog sedimenta može takođe biti potrebno radi obezvodnjavanja (USACE, 1987; Hall, 1994; Palermo i dr., 2004; Desrosiers i dr. 2005; USEPA, 2005).

Zavisno od kvaliteta vode posle odvajanja od sedimenta može biti potreban tretman vode a nekada je neophodno tretiranje sedimenta. To može biti veoma skup segment projekta izmuljivanja i treba ga uključiti u obračun troškova mogućih tretmana.

3.2.2. Predtretman

Predtretman se obično koristi za uklanjanje vode i brojnih ostataka iz izmuljanog sedimenta. Ostaci su: gume, delovi automobila i stene (slika 6). Količina uklonjene vode zavisi od tipa izmuljavanja koji se koristi u tehnologiji tretmana. Mehanički izmuljen sediment uglavnom sadrži više od 50% vode, dok hidraulički oko 20%. Sadržaj vode do 40% je čak i potreban za mnoge procese. Za uklanjanje vode mogu se koristiti: centrifuge, filter prese, tanjiri ili filteri, itd. Ove metode nisu adekvatne za glinu i fine frakcija sedimenta (Mulligan i dr., 2001).

Predtretman uklanjanja vode za oko 30% poskupljuje ceo proces remedijacije koji se odnosi na izmuljavanje i odlaganje, ali se tokom ovog predtretmana može ukloniti i značajna količina metala (oko 30%) što može dovesti i do zadovoljenja kriterijuma za odlaganje, što će uticati na smanjenje troškova tretmana (NRC, 2003; Palermo, 2003; USEPA 1993a, b; 2005).



Slika 6. Shema iskopavanja i izmuljivanja

3.3. TRETMAN SEDIMENTA

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 temperaturene 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).

3.3.1. Fizička separacija sedimenta

Fizičke tehnike samo koncentrišu zagađenje u manju zapreminu, što omogućava lakše naknadno uklanjanje drugim tehnikama. Suština je uklanjanje manjih, više zagađenih čestica. Najčešće se primenjuje centrifugiranje, flokulacija, hidrocikloni, separacija fluid-bedom, prosejavanje i sedimentacija.

Hidrocikloni uklanjaju šljunak i fina zrnca i koriste se za sediment sa <20% čvrstih čestica. Separacija fluid-bedom služi za uklanjanje sitnijih čestica (<50 μm) u vertikalnoj koloni gravitacionim taloženjem i flotacijom (primena specijalnih hemikalija). Prosejavanje je najpogodnije za čestice >1 mm; a ako je sadržaj čvrstih čestica velik može se koristiti i mehaničko prosejavanje. Gravitaciono odvajanje ili sedimentacija je primenjiva ukoliko kontaminirana frakcija ima veću specifičnu težinu od ostalih frakcija u sedimentu (*Clarke i dr. 2001*).

Prema Američkom Inženjerskom Odeljenju (US Army Engineer District (*ARCS, 1994; Mulligan i dr., 2001*), troškovi su u opsegu od US\$ 30–72 m^{-3} za oko 7600–76,000 m^3 za sediment sa 75% peska i 25% kontaminirane gline ili fine frakcija sedimenta. Troškovi su opravdani ukoliko sediment sadrži više od 25% peska što je retko slučaj (*NRC, 1997*). Fizička separacija koncentriše kontaminante u manje zapremine i može biti korisna pre termalnog, hemijskog ili nekog drugog procesa.

3.3.2. Solidifikacija/stabilizacija zagađenog sedimenta

Primena tehnika stabilizacije i solidifikacije se smatra pogodnom opcijom za tretman različitih tipova otpada. Razvoj specifičnih formulacija za različite tipove otpada počeo je krajem 60-tih i početkom 70-tih godina (*Alunno and Medici, 1995; Conner and Hoeffner, 1998; Malviya and Chaudhary, 2006*).

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 (*Soundarajan, 1992; Yousuf i dr., 1995; Stegemann i Buenfeld, 2002; Vandecasteele i dr., 2002; Meegoda i dr., 2003; Singh i Pant, 2006; Zhou i dr., 2006; Chen i dr., 2008*).

Stabilizacija se odnosi na postupak primene različitih aditiva i/ili veziva sa osnovnim ciljem da se opasni konstituenti otpada prevedu u manje toksičan, rastvoran i/ili pokretan oblik. Ovo se postiže hemijskim i/ili fizičkim procesima. Jedna od uobičajenih metoda stabilizacije podrazumeva dodatak hemijskog sredstva koje smanjuje rastvorljivost opasnih

konstituenata u otpadu i na taj način u znatnoj meri smanjuje njihovo izluživanje u životnu sredinu (Conner, 1990; Glasser, 1997; Maio, 2001; Poon i dr., 2004). Na primer, netoksični sulfidi, hidroksidi i fosfati se često koriste u aditivima i vezivima kako bi preveli visoko rastvorne soli i okside metala (npr. CdCl_2 , HgSO_4) koji se nalaze u otpadu u relativno nerastvorna jedinjenja (npr. $\text{Cd}(\text{OH})_2$, HgS).

Solidifikacija podrazumeva primenu aditiva, veziva i primesa koji transformišu otpad u čvrst oblik koji ne sadrži slobodnu tečnost. 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. Ne implicira se hemijska reakcija. Sem toga, solidifikovan otpad smanjuje rizik od rasipanja čestica otpada tokom rukovanja, čuvanja, transporta i odlaganja. Solidifikacija takođe doprinosi povećanju čvrstine i smanjenju permeabilnosti u odnosu na netretirani otpad. Čvrsti oblik koji se dobija solidifikacijom može biti u formi monolitnog bloka ili čvrstih peleta (kuglica) (Maio, 2001).

Uopšteno, pojam solidifikacija/stabilizacija (S/S) se odnosi na procese obrade otpada koji podrazumevaju najčešće oba gore opisana postupka.

Cilj stabilizacije/solidifikacije je postizanje ili održavanje željenih fizičkih osobina i hemijska stabilizacija ili permanentno vezivanje polutanata.

Solidifikacija se izvodi materijama na bazi (Li i dr., 2001; Palomo i Palacios, 2003; Dermatas i dr., 2004; USEPA, 2005):

- ↻ silikata i cementa (portland cement, leteći pepeo, šljaka topioničkih peći, vodeno staklo)
- ↻ kreča
- ↻ termoplastičnih materijala (bitumen, polietilen, parafin, voskovi)
- ↻ organskih polimera (ureaformaldehid do poliuretanske pene; poliestarske i polivinilne smole)

Proces solidifikacije i stabilizacije ometa prisustvo organskih jedinjenja, ulja i masti, neorganskih soli kao što su nitrati, sulfati i hloridi, sitne čestice, VOC i nizak sadržaj čvrste faze.

Prilikom izmuljivanja može se primeniti in-situ solidifikacija/stabilizacija da bi se sprečila disperzija sedimenta smanjenjem količine vode u sedimentu i prisustva finih čestica. Snažne mešalice se koriste da mešaju suspenziju npr. pozolaničkih aditiva (pozolana), kao što je portland cement, u sediment in-situ, stabilišući ga tako da se može koristiti u građevinske svrhe. Stabilizacija/solidifikacija cementom omogućava hemijsko vezivanje i organskih polutanata (PCB, PAH i dioksina). Uspešna stabilizacija smanjuje mogućnost disperzije sedimenta i olakšava transport, odlaganje ili tretman (Wang i Vipulandan, 1996; Vandecasteele i dr., 2002; Leist i dr., 2003; USEPA, 2005).

Tehnike imobilizacije otpada, koje pre svega koriste Portland cement, tehnologije na bazi kreča, bituminizacija, asfaltni tretmani ili vitrifikacija (Vircikova i Fedor, 1991; Twidwell i dr., 1994; Yousuf i Mollah., 1995; Dutré i dr., 1998; Palfy i dr., 1999; Vandecasteele i dr., 2002; Leist i dr., 2003; Kundu i Gupta, 2008) su u poslednje vreme tehnologije koje se sve više koriste da bi se sprečilo kretanje kontaminanata u otpadu i okolnim medijima. Trenutno

je solidifikacija/stabilizacija na bazi cementa “tehnologija čiji rezultati najviše obećavaju” (BDAT-best demonstrated available technology) od strane USEPA za odlaganje otpada koji sadrži toksične elemente (*Singh i Pant, 2006; Kundu i Gupta, 2008*). Većina hazardnog otpada može se inkorporirati u cementne sisteme. Suspendovani polutanti mogu se inkorporirati u finalne očvršćene proizvode. Tokom ovog solidifikacionog procesa, metali se inkorporiraju u silikatnu čvrstu fazu, i blokiraju puteve između pora (*Valls i Vazquez, 2000; Moon i Dermatas, 2007*).

Iz tog razloga, ovaj proces je veoma efikasan za otpad koji sadrži visoke koncentracije metala: kontaminirano zemljište, talozi iz vrećastih filtera, muljevi od prečišćavanja vode, talozi iz evaporatora, ostaci iz skrubera nakon tretmana otpadnih gasova, pepeo i leteći pepeo iz insineratora, barski muljevi, koncentrovani vodeni otpad, homogeni čvrsti otpad (*Maio, 2001*).

Uz cement, dobro je dodati i alkalni materijal kao što je Ca(OH)_2 . Ove dve komponente imaju i ekonomsku prednost jer su prilično jeftine, lako se inkorporiraju u vlažan otpad i njihov alkalitet smanjuje rastvorljivost mnogih neorganskih toksičnih ili hazardnih metala (*Stegemann i Buenfeld, 2002; Meegoda i dr., 2003*).

Najviše je ispitivana S/S tehnologija korišćenjem cementa i gašenog kreča u imobilizaciji arsena (*Dutré i Vandecasteele, 1995, 1996, 1998; Bothe i Brown, 1999; Palfy i dr., 1999; Vandecasteele i dr., 2002; Jing i dr., 2003; Phenrat i dr., 2004*) dok za druge metale ovi procesi nisu dovoljno opisani u literaturi. Izluživanje kalcijuma je povezano sa izluživanjem arsena iz svih S/S solidifikata. Povećane izlužene koncentracije kalcijuma iz cementa, smanjuju koncentracije arsena u ovim rastvorima (*Phenrat i dr., 2004; Kuptu i Gunda, 2008*).

U remedijaciji zemljišta korišćene su i različite kombinacije stabilizujućih agenasa. *Jing i dr. (2004)* su proučavali izluživanje olova iz S/S smeša cementa, kreča i letećeg pepela. *Dermatas i Meng (2003)* su koristili Ca(OH)_2 i leteći pepeo da bi ocenili stepen imobilizacije. *Li i dr. (2001)* su pomoću Portland cementa i pulverizovanog letećeg pepela ispitali njihovu sposobnost remedijacije zemljišta kontaminiranog metalima.

Long i Zhang (1998) su koristili cement uz kreč, leteći pepeo, glinu, apatit i silikate za tretiranje kontaminiranog zemljišta. *Wang i Vipulanandan (1996)* su koristili kombinaciju Portland cementa i letećeg pepela tipa C. *Vandecasteele i dr. (2002)* i *Dutré i dr. (1998)* su proučavali imobilizaciju metala korišćenjem cementa i gašenog kreča. *Côté i dr. (1987)* su koristili cement, smešu cementa i letećeg pepela i rastvorljive silikate u smeši sa cementom kao i smešu letećeg pepela i kreča da bi ocenili koja je stabilizacija zemljišta kontaminiranog metalima najbolja.

Za imobilizaciju kadmijuma i arsena ispitivani su i materijali na bazi gvožđa (šljaka, mulj nastao tretmanom voda, gvozdена ruda, itd.). Svi su se pokazali veoma efikasnim u smanjenju biodostupnosti metala. U smeši metala ovi adsorbenti ne moraju pokazivati visoku efikasnost. Promenljivost sadržaja vode, veličine čestica, i prisustva ostataka može otežati manipulaciju i smanjiti efikasnost solidifikacionog procesa. Efikasnost mešanja je ključni faktor koji kontroliše metod. Troškovi su oko US\$ 30 - 250 t⁻¹ (*HWC, 1996; USEPA, 2005*).

3.3.2.1. *Efekti procesa solidifikacije/stabilizacije*

3.3.2.1.1. *Fizičke promene*

Solidifikacioni procesi se obično dizajniraju tako da kod otpada smanje odnos površina-zapremina, istovremeno smanjujući poroznost 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 (*Chen i dr., 2008*).

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.

3.3.2.1.2. *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 izluživanje 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. 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 organski molekuli teško inkorporiraju u kristalnu strukturu. Nadalje, organska jedinjenja mnogo teže formiraju nerastvorne precipitat (*Chen i dr., 2008*).

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 (*Bonen i Sarkar, 1995; Johannesson i Utgenannt, 2001; Purnell i dr., 2003*).

3.3.2.2. Imobilizacija metala uz dodatak Portland 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 primenjavana 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 i dr., 2007; Chen i dr., 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 (*Malliou i dr., 2007; Chen i dr., 2008*).

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 – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ i 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 obavlja 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 (*Chen i dr., 2008*).

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 hidracioni 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 i dr., 1989; Scrivener i dr., 1999; Gore i Milestone, 2007; Chen i dr., 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 (*Mollah i dr., 1995*).

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 amorfni 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 (*Mollah i Yousuf, 1995; Mollah i dr., 1995; Famy i dr., 2002a, b*).

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 i dr., 1989; Hills i dr., 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 i dr., 2003, 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 ($CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$). 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 je svakako najvažniji faktor koji određuje termodinamiku i kinetiku nastajanja C-S-H gela (*Dweck i Buchler, 2000; Hill i Sharp, 2002; Chen i dr., 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 (*Cartledge i dr., 1990; Taylor, 1997; Cannell i dr., 2000*). Prema *Poon i dr.* (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 i dr., 1989; Hills i dr., 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 hidratacionih 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 i dr., 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 i dr., 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 i dr., 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 i dr., 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 i dr., 2008*). Mogući imobilizacioni mehanizmi mogu biti (*Trussel i Spence, 1994; Glasser, 1997; Malliou i dr., 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 (pornoj 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 i dr., 1992; Cheng i Bishop, 1992; Chen i dr., 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 i dr., 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 i dr., 2000; Salhan i dr., 2003*). Zbog toga što nemaju dovoljno mobilnosti ili vremena da se adekvatno orijentišu ili poređaju, neka jedinjenja metala grade amorfne ili loše orijentisane strukture u cementu (*Cannell i dr., 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 i dr., 1994; James, 1996; Conner i Hoeffner, 1998; Chen i dr., 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 i dr., 1996; Asavapisit i dr., 1997*). Jedinjenja metala precipitiraju na površini čvrste faze lakše i češće nego iz rastvora (*James i Healy, 1972; 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 i dr., 1988*).

Skoro sav kalcijum u prirodnim kristalnim fazama kalcijum silikata hidrata kao što je tobermorit može biti zamenjen metalima, na primer niklom (*Viehland i dr., 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 i dr., 1990; Lin i dr., 1997*).

Prema Omotoso i dr. (1998), Cr^{3+} može takođe biti vezan u matriksu silikata kao $Cr(OH)_3 \cdot SiO_2$. Imobilizaciju metala u C–S–H opisuje Richardson–Groves model (*Richardson i Groves, 1993, 1997; Richardson, 1999, 2000; Richardson i dr., 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 ko-precipitacije metala i kalcijuma, uz nastajanje amorfne strukture hidroksida. Hidroksidi metala mogu zameniti $Ca(OH)_2$ 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 i dr. (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 ($Ca_2Cr_2O_5 \cdot 6H_2O$).

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

3.3.2.3. Imobilizacija metala uz dodatak 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 Ca(OH)_2 i formira gel kalcijum-silikat-hidrata (CSH) koji je primarni agens stezanja cementa (*Moon i Dermatas, 2006*).

Šljaka iz visokih peći, koja nastaje kao nusproizvod u metalurškoj industriji je još jedna često korišćena pozolanička supstanca. Njeni sastavni elementi nastaju pri preradi rude a čine ih isti oksidi kao i kod Portland cementa samo u drugačijem odnosu (*Maoi, 2001; Mulligan i dr., 2001*).

Kao i Portland cement i šljaka takođe reaguje sa vodom i formira hidratisane kalcijum-silikate ili tobermorit gel. Međutim, za razliku od Portland cementa u slučaju šljake tobermorit gel nastaje u reakciji u kojoj se troši Ca(OH)_2 nastao hidratacijom 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 (*Maoi, 2001; Mulligan i dr., 2001*).

3.3.2.4. Imobilizacija metala uz dodatak kalcijum-oksida

Kalcijum-oxid 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-oxidom za zemljište a pogotovo za sediment.

Po 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 i dr., 2004; Moon i Dermatas, 2007*):

-
- a) Precipitacija, tokom koje nastaju najmanje rastvorna kalcijum-metal jedinjenja (*Dermatas i dr., 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 i dr., 1996; Dermatas i dr., 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 i dr., 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 i dr., 1996*). Ovi faktori uključuju hemijsko ponašanje elemenata, pH, redoks potencijal, kompleksiranje, odnos tečno-čvrsto, vreme kontakta, itd. (*van der Sloot i dr., 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, sulfati, magnezijum, itd. i svaki od njih može učestvovati u imobilizacionim reakcijama. Zato je jako teško izolovati njihov pojedinačni uticaj (*Mitchell, 1993; Dermatas i dr., 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 i dr., 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.

3.3.2.5. Imobilizacija metala uz dodatak alumo-silikata

Alumo-silikatni agensi za tretman otpada mogu biti gline i modifikovane gline koje sadrže aditive za kontrolu hidratacije gline (*Shrivastav i dr., 1998, Cultrone i dr., 2000*). 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. Fizičke karakteristike na ovaj način tretiranog otpada su pogodne za kompaktno odlaganje i maksimalno iskorišćenje prostora na deponiji (*USEPA, 2005*).

3.3.2.6. 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 i dr., 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, 1998b; Hedblom i dr., 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 (*Leppert, 1990; Misaelides i Godelitsas, 1995; Shanableh i Kharabsheh, 1996; Reyes i dr., 1997; Sakadevan i Bavor, 1998*). Njegov izuzetno visok kapacitet katjonske izmene prevazilazi kapacitet katjonske izmene pojedinih gline 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*).

Osobine prirodnih zeolita dosta su ispitivane (*Hoye i German, 1989; Shanableh i Kharabsheh, 1996*). Generalno, Pb^{2+} se dominantno najviše stabilizuje u odnosu na ostale katjone, uključujući Ni^{2+} i Cd^{2+} (*Sprynskyy i dr., 2006; Kocaoba i dr., 2007; Jha i dr., 2008*)

Helfferrich (1962) je prikazao sledeću seriju: $Pb^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+}$. Prisustvo raznih jedinjenja u matriksu sedimenta ali i izluženog rastvora ima značajan uticaj na rezultate tretmana. Izluženi rastvori se ponašaju tako da sadrže manji broj jona jer se izgleda vrši kompeticija jona metala za slobodna sorpciona mesta u zavisnosti od koncentracije katjona i dostupnih sorpcionih mesta. Kombinovani efekat različitih jedinjenja na međusobno uklanjanje može biti neutralan, povećavajući ili inhibirajući.

3.3.2.7. Imobilizacija metala uz dodatak organskih S/S agenasa

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.

3.3.2.8. Faktori koji utiču na izluživanje iz solidifikovanog 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 vrednošću, redoks uslovima, rastvorenim 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.

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.

Dva opšta procesa utiču na oslobađanje kontaminanata iz materijala u vodenu fazu:

- ↻ Hemijski procesi (rastvaranje, adsorpcija, dostupnost);
- ↻ Proces fizičkog transporta (advekcija, spiranje s površine, difuzija).

U praksi najčešće kombinacija ova dva procesa izaziva oslobađanje u vodenu fazu, ali obično samo nekoliko faktora ima dominantan uticaj (slika 7) (van der Sloot i Dijkstra, 2004).

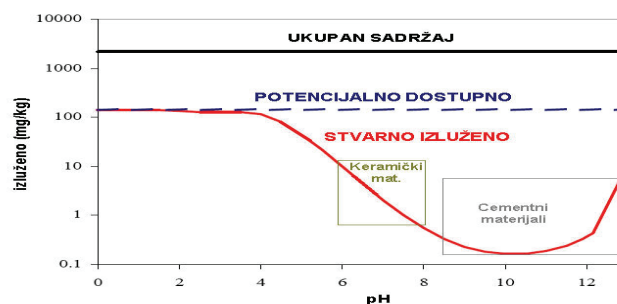


Slika 7. Oslobađanje kontaminanata iz monolita

3.3.2.9. Hemijski faktori

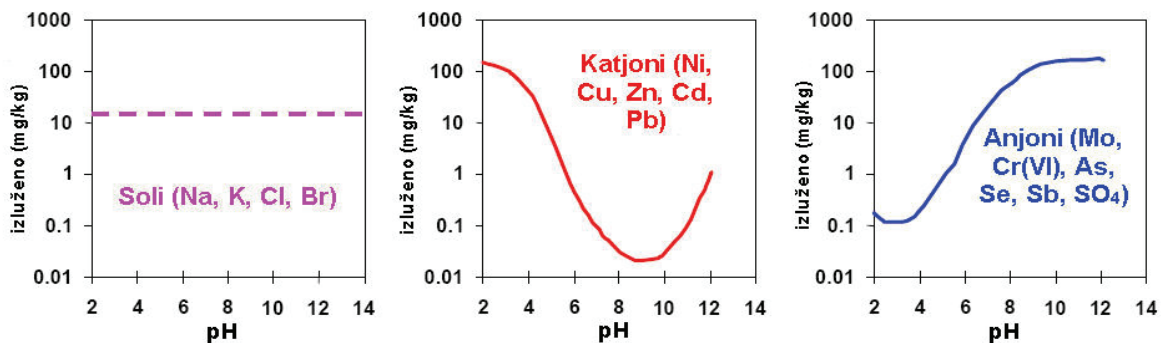
a) pH vrednost

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 8).



Slika 8. Kriva zavisnosti izluživanja od pH vrednosti

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 (slika 9).



Slika 9. Tipične krive izluživanja različitih grupa elemenata u zavisnosti od pH

b) 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.

c) 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.

d) 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).

e) 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.

f) 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.

3.3.2.10. Fizički faktori

a) Osnovni transportni mehanizmi

Pored hemijskih procesa, fizički transportni procesi određuju transport konstituenata iz materijala u vodenu fazu. Osnovni transportni mehanizmi su: **rastvaranje**, difuzija i spiranje (slika 7).

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 granulisanih proizvoda pošto ih karakterišu različiti transportni režimi. Oslobođanje je u slučaju granulisanih 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 granulisanih materijala, veličina čestica određuje put koji kontaminant mora da pređe od centra čestice do vodene faze. Transport je brz kod granulisanih 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 granulisanih 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 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 pornom 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. Difuzija je brža kod onih proizvoda koji imaju veliku slobodnu površinu po jedinici mase ($\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$).

h) Osetljivost na eroziju

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 oslobađanje.

3.3.2.11. 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 i dr., 1990; Klich i dr., 1990; Taylor i dr., 2001; Wang i Scrivener, 2003; Purnell i dr., 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 i dr., 2000; Matsuyama i Young, 2000*).

Napad CO_2 je možda najčešći način degradacionog mehanizma u cement solidifikovanom otpadu. Karbonacija smanjuje pH usled reakcija između rastvorenog CO_2 i faza u cementu, koje troše $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i C–S–H (*Johannesson i Utgenannt, 2001*). Inkorporacija metala rezultuje u smanjenju sadržaja $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i povećanju osetljivosti na karbonaciju i kiselu koroziju (*Chen i Wu, 2000*). *McWhinney i dr.* (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*).

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

Lange i dr., (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 i dr.* (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 i dr. (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, 1993; 2005*) tako da visoki troškovi ovog tretmana u velikoj meri sprečavaju njegovu primenu.

3.3.2.12. Testovi izluživanja i procena rizika odlaganja solidifikovanog otpada

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 i dr., 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

3.3.2.12.1. 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 (Brindle i dr., 1987; Stegemann i Cote, 1990; Lo i dr., 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 i dr., 1993; McKinley i dr., 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 i dr., 2001). U poslednje vreme razvijaju se modeli koji osim difuzije uključuju i druge efekte kao na primer difuziju i hemijsku reakciju na granici faza (Baur i dr., 2001; Kosson i dr., 2002; Kumpiene i dr., 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 i dr., 1997; Adenot i dr., 2001; Muñoz i dr., 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; Berner, 1992; Thomas i Jennings, 1998; Adenot i dr., 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, 1996a). 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 ekspertskih grupa 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).

3.3.2.12.2. Pregled osnovnih testova izluživanja

a) Diskontinualni testovi izluživanja sa mešanjem

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

Diskontinualni testovi sa mešanjem podrazumevaju mešanje usitnjenog otpada sa ekstrakcionim rastvorom nakon čega se smeša mučka određeni vremenski period. 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.

Najpoznatiji i najčešće primenjivan među njima je TCLP test, koji poseduje brojne varijacije (*SW-846, 1984; USEPA, 1996a*). 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 (Slika 10).



Slika 10. Mešalica za TCLP ekstrakciju

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 ± 0.05 . Ostali materijali se izlužuju sa rastvorom glacijalne sirćetne kiseline čiji je pH podešen na 4.93 ± 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, 1996a).

b) Test izluživanja u rezervoaru

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 i dr., 1998; Santanu i dr., 2006). Na primer, kod NEN 7435 (NEN 7345, 1994) testa rastvor za izluživanje je demineralizovana voda koja se zamenjuje posle 8 časova, a zatim nakon 1, 2, 4, 9, 16, 36 i 64 dana.

ANS 16.1 test 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.

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

c) 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 i dr., 2004; Moon i dr., 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:

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

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 i dr., 2004; Moon i dr., 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 i dr., 2004; Moon i dr., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008*).

3.3.2.13. 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:

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

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 i dr., 2004; Moon i dr., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008).

3.3.3. Pranje sedimenta

Rastvori za pranje sedimenta obično sadrže kiseline i/ili helatne agense koji hemijskim putem uklanjaju zagađenje, odnosno prevode ga iz sedimenta u rastvor za pranje. Tehnika je pogodna za slabije vezane metale u obliku hidroksida, oksida i karbonata.

Živa, olovo, kadmijum, bakar, nikal, cink i hrom mogu se ukloniti na ovaj način i zatim povratiti elektrohemijским procesima ako nije značajno prisustvo organskih jedinjenja. Metali se mogu ukloniti precipitacijom i jonskom izmenom (USEPA, 1993; 1994a; Grasso i dr., 1997; Mulligan i dr., 2001). Precipitacija nije najpogodnija za metalne sulfide. Pre ovog tretmana trebalo bi ukloniti nezagađene krupnije frakcije. Mogu se primeniti razni aditivi kao što su baze, surfaktanti, kiseline (azotna, hlorovodonična i sumporna) ili helati. Ukoliko se koristi sumporna kiselina, potrebno je 50% količine u odnosu na hlorovodoničnu kiselinu (Mulligan i dr., 2001). Tretirani sediment se zatim pere da bi se uklonio rastvor za pranje pre odlaganja a u idealnom slučaju rastvor za pranje se ponovo koristi. Troškovi pranja sedimenta su US\$ 40–250 t⁻¹ (Mulligan i dr., 2001; USEPA, 2005). Pranje sedimenta pogodno je za sediment koji sadrži krupnije čestice jer je sitnije čestice teško očistiti pomoću rastvora za pranje.

Posle sitnjenja zemljišta, čestice veličine <2 mm se peru najčešće na uređaju za protivstrujnu ekstrakciju. Glavnina rastvarača se odvajaju termički (destilacijom), regeneriše u hladnjaku i vraća u proces. Preostali deo rastvarača sa zagađenjem se dalje tretira kao otpad (npr. termički). Ovaj proces ekstrakcije, koji se može izvoditi na licu mesta ili izvan njega zove se “ribanje” (eng. scrubbing) i može biti primenjeno za uklanjanje kako organskih tako i neorganskih zagađenja. Međutim, njegove loše strane leže u činjenici da troškovi i efikasnost u velikoj meri zavise od tipa sedimenta i koncentracije zagađenja, da se zaostali ekstrakcioni agens može zadržati u sedimentu i da je potrebno ukloniti zagađenje iz rastvarača i ukloniti sam rastvarač.

Koriste se različite vrste rastvarača kao što su:

- ↗ čista voda - za vodorastvorna jedinjenja, čiji je koeficijent raspodele oktanol/voda K_{ow} manji od 10 ($\log K_{ow} < 1$), kao što su nižemolekularni alkoholi, fenoli, karboksilne kiseline, neorganske soli (sulfati i hloridi), rastvorljive soli teških metala; srednje rastvorljiva jedinjenja ($K_{ow} = 10 - 1000$) kao što su jedinjenja srednjih molekularnih masa, ketoni, aldehidi ili aromati; niskomolekularna jedinjenja, kao što su halogenovani ugljovodonici (trihloretilen, TCE));
- ↗ surfaktanti i/ili kosolventi (slaborastvorljiva hidrofobna organska jedinjenja, kao što su hlorovani pesticidi, PCB, semi VOC (hlorovani benzeni i PAH-ovi), derivati nafte (benzin), aromatični rastvarači (BTEX), i hlorovani rastvarači (TCE)); surfaktanti mogu da sadrže deterdžente i emulgatore, dok kosolventi mogu da sadrže reagense kao što su alkoholi, koji povećavaju rastvorljivost;

-
- ↻ kiseline ili baze (kiseli rastvarači mogu da uklanjaju metale i bazna organska jedinjenja, razblaženi rastvori kiselina mogu da uklanjaju neke neorganske soli metala, kao što su karbonati nikla, cinka ili bakra (metali mogu da zahtevaju i helatne ili kompleksirajuće agense i redukciona sredstva); bazni rastvarači mogu da uklanjaju fenole i metale vezane za organsku fazu sedimenta);
 - ↻ oksidaciona i redukciona sredstva (redukujuća sredstva mogu da redukuju okside gvožđa i mangana, koji mogu da vežu druge metale, redoks sredstva mogu da prevedu teške metale u rastvoran oblik; oksidaciona sredstva mogu da oksiduju hlorovane rastvarače do neorganskih jedinjenja);
 - ↻ helati ili
 - ↻ organski rastvarači.

Mogućnost primene biodegradabilnih biosurfaktanata za uklanjanje metala iz kontaminiranog zemljišta ispitano je eksperimentima pranja sa surfaktinom, ramnolipidom i soforolipidom. U zemljištu se nalazilo 890 mg kg^{-1} cinka, 420 mg kg^{-1} bakra i 12.6% ulja i masti. Eksperimentima je uklonjeno 70% bakra sa 0.1% surfaktinom/1% NaOH dok je 4% soforolipid/0.7% HCl uklonio 100% cinka. Rezultati su jasno ukazali na mogućnost uklanjanja metala anjonskim biosurfaktantima iako je izmenljiva frakcija metala u zemljištu bila relativno niska. Ovi biosurfaktanti su se pokazali efikasnim i u uklanjanju metala iz sedimenta (*Mulligan i dr., 2001*).

3.3.4. Termička remedijacija

Živa, arsen, kadmijum i njihova jedinjenja ispravaju na 800°C uz adekvatnu kontrolu emisije gasova. Drugi metali zaostaju u čvrstoj fazi i moraju se adekvatno odložiti. Temperatura je dominantan faktor nivoa dekontaminacije. Niže temperature, oko 500°C nisu dovoljne da uklone organska jedinjenja i metale (*USEPA, 2005*). Rotacione bubnjaste peći su glavni tip opreme i sediment se rotira dok temperatura raste. Ova metoda je najprimenljivija za živu, zbog njene visoke volatilnosti. Troškovi su oko $\text{US\$ } 35\text{--}1000 \text{ t}^{-1}$ (*USEPA, 2005*). Ova metoda je praćena brojnim problemima pre svega neadekvatnom opremom i visokim sadržajem vlage u sedimentu.

X-TraxTM je relativno nisko temperaturni proces za uklanjanje organskih jedinjenja i žive iz zemljišta i sedimenta koji je razvila Kompanija za menadžment hemijskog otpada (Chemical Waste Management Inc). Sistem je primenjen za sediment gde je zagađenje živom bilo $130\text{--}34.000 \text{ mg kg}^{-1}$. Koncentracija žive smanjena je do $1.3\text{--}228 \text{ mg kg}^{-1}$ (*Palmer, 1996; Mulligan i dr., 2001*).

U termičkim postupcima zagađenje iz sedimentnog materijala se uklanja uz pomoć spaljivanja, pirolize ili destilacije. Za ovaj metod remedijacije karakteristične su sledeće faze (*USEPA, 2005*):

- ↻ Prva faza - sitnjenje materijala do čestica od 30-60 mm,
- ↻ Druga faza - sušenje na $200\text{--}400^{\circ}\text{C}$ toplim vazduhom koji izlazi iz peći za spaljivanje,
- ↻ Treća faza - spaljivanje na temperaturama do 1200°C ,
- ↻ Četvrta faza - hlađenje svežim vazduhom pri čemu se vrši iskorišćavanje toplote.

Kao što je rečeno, neophodno je prečišćavati nastale gasove. Mogući postupci uključuju uklanjanje čestica prašine (uz pomoć ciklotrona i filter-vreća), termičko naknadno spaljivanje (razaranje organskih supstanci koje su još prisutne u otpadnom gasu), sušenje krečom za vezivanje kiselih gasnih komponenti, filtriranje sa finim filtererima (za fine čestice sa vezanim teškim metalima) i filtriranje sa aktivnim ugljem za adsorpciju najmanjih količina zagađenja. Ukoliko se umesto spaljivanja primeni metoda pirolize, rotaciona peć se zagreva indirektno spolja do temperature oko 500 °C, maksimalno 750 °C. Obradom na ovaj način se većinom ne narušava mineralna struktura (*USEPA, 2005*).

3.3.5. Vitrifikacija

Još jedna imobilizaciona tehnika je vitrifikacija. Ona uključuje ubacivanje elektroda u zemljište koje može da nosi struju i da se stvrdnjava pri hlađenju. Tokom vitrifikacije mogu nastati i toksični gasovi a temperatura može dostići i 3000 °C. Troškovi ovog procesa su veliki a velika vlažnost i prisustvo organskih jedinjenja smanjuje efikasnost procesa (*Mulligan i dr., 2001*).

Za izmuljani sediment u Nju Jorku u državi Nju Džersi primenjena je ova tehnika za remedijaciju organskih jedinjenja i metala (*Mulligan i dr., 2001*). Cd, Hg i Pb su značajno smanjeni (97, 95, 82%) a nastali stakleni crep i vlakna se mogu upotrebiti i delimično nadoknaditi visoke troškove.

3.3.6. Elektrokinetika

Elektrokinetika se primenjuje za odvajanje i ekstrakciju teških metala, radionuklida i organskih jedinjenja iz zasićene ili nezasićene zone zemljišta, mulja, sedimenta i podzemne vode. Cilj elektrokinetike je izazivanje migracije zagađenja u električnom polju pod dejstvom elektroosmoze, elektromigracije i/ili elektroforeze. To se postiže kada je zagađeni matiks pod nabojem niskonaponske struje (reda veličine mA/cm²). Uspostavlja se razlika potencijala između para elektroda koje su zabodene u zagađeni sediment. Ograničenje predstavlja propustljivost sedimenta, a naročito predstavlja problem taloženje metala blizu katode (*Acar i Alshawabkeh, 1993; Acar i dr., 1995; Yeung i dr., 1997; Shrestha i dr., 2003*).

Na ovaj način moguće je ukloniti: metale (olovo, živa, kadmijum, nikal, bakar, cink, hrom), radioaktivne vrste (Cs-137, Sr-90, Co-60, Ur), toksične anjone (sulfate, nitrate), guste nevodene tečnosti (DNAPL), cijanide, naftne ugljovodonike (dizel, benzin, kerozin, maziva), eksplozive, smeše organskih i jonskih jedinjenja, halogenovane ugljovodonike (TCE), nehalogenovana organska jedinjenja (BTEX) i PAH. Nejonizovani molekuli će se kretati sa vodom pod dejstvom elektroosmoze. Promenom polarizacije na elektrodama moguće je sprečiti promenu pH u blizini elektroda ili začepljenje usled taloženja. Efikasnost tretmana zavisi od propustljivosti sedimenta, vrste zagađenja, odnosno udela katjona i anjona (*Puppala i dr., 1997*).

Elektrokinetika je pogodna kada je mala propustljivost i kada je visok sadržaj gline, kada je nizak kapacitet izmene katjona i salinitet. Prilikom elektrokinetičkog tretmana, dolazi do elektrolize i na katodi se stvara OH⁻, a na anodi H⁺. Ti joni se kreću jedni ka drugima i na mestu susreta dolazi do prelaska iz zone sa niskim u zonu sa visokim pH. Stvara se zona najmanje rastvorljivosti metala usled čega nastaje front istaloženih metala, što smanjuje

propustljivost sedimenta. To se može sprečiti ispiranjem katode vodom ili razblaženom kiselinom čime se onemogućava migracija OH⁻ jona (*Shrestha i dr., 2003*).

Prednosti primene elektrokinetike: uklanjanje zagađenja u jonskom obliku (ispiranje nije efikasno ako su joni adsorbovani na čvrstoj fazi, a primena kiselina menja strukturu čvrste faze; nagrađeni hidroksilni i hidronijum joni ispiraju jone iz matriksa), pogodna za primenu kod slabopropusnog matriksa sa visokim sadržajem gline i za uklanjanje niskih koncentracija metala iz velike zapremine sedimenta.

Primenu elektrokinetike ograničava rastvorljivost zagađenja i desorpcija sa zemljišta; ako je koncentracija ciljanog jona niska u odnosu na koncentraciju ne-ciljanog jona; korozija elektroda usled kiselih uslova i elektrolitičkog propadanja; put za migraciju može biti dug ili mogu postojati zone veoma niske propustljivosti; zone taloženja usled promene pH mogu da spreče uklanjanje; heterogenost matriksa i prisustvo velikih količina gvožđa i gvožđe-oksida i neželjene hemijske reakcije zagađenja sa prisutnim jedinjenjima; prisustvo provodnika i izolatora; taloženje u blizini elektrode (*Hansen i dr., 1997; Ottosen i dr., 1997*).

Sušenje u blizini anode može predstavljati problem pa su neophodni procesni fluidi. Proces se može koristiti za uklanjanje jona iz zemljišta, mulja, izmuljavanja i drugih materijala (*Mulligan i dr., 2001*). Izmuljani materijal se tretira (2 i 7400 m³) u vremenu od 8 sati do 15 dana, u zavisnosti od struje i razmaka elektroda. Razmak može biti i do 3 m sve dok se održava potencijalni gradijent od 1 V cm⁻¹. Metali kao rastvorni joni i vezani za okside, hidrokside i karbonate mogu se ukloniti ovom metodom. I neke nejonske komponente se mogu transportovati na ovaj način. Za razliku od pranja ovaj tretman se može primeniti na glinena zemljišta.

Ova tehnologija je primenjena samo na nekoliko mesta u Severnoj Americi i Evropi (*Mulligan i dr., 2001*). Za sada se primenjuje za bakar, cink, olovo, arsen, kadmijum, hrom i nikal ali i za cijanide, nitrata i radionuklide. Heterogenost, velike količine oksida, velike stene, veliki metalni objekti, sadržaj vlage, temperatura mogu uticati na proces. U poslednje vreme posebna pažnja se posvećuje primeni elektrokinetike za visoko kontaminirani sediment a mogućnost obnavljanja metala će svakako doprineti ekonomskoj efikasnosti metoda (*Shrestha i dr., 2003*).

3.3.7. Hemijska oksidacija

Oksidacija/redukcija metala je još jedna od metoda remedijacije ex-situ sedimenta. Detoksifikaciona tehnologija TR-DETOX uključuje prevođenja neorganskih i organskih jedinjenja do redukovanih oblika metala i građenja stabilnih organometalnih kompleksa. Jedan od najvažnijih je natrijum-politiokarbonat koji gradi precipitat smanjene rastvorljivosti tokom vremena. Reziduum se više ne izlužuje. Prednost su manji troškovi jer se ne dodaju cement, kalcijum-oksidi i silikati (*Mulligan i dr., 2001*).

3.3.8. Bioremedijacija

Ex-situ tehnička bioremedijacija podrazumeva vađenje zagađenog sedimenta, njegov transport i obradu. Primenjuje se nekoliko tehnika kao što su bioremedijacija u suspenziji, površinska obrada, tretman u biogomilama, kompostiranje i dr. (*USEPA, 2005*).

Posebno je interesantno bioizluživanje korišćenjem *Thiobacillus* sp. bacteria koje redukuju sulfurna jedinjenja pod aerobnim i kiselim uslovima (pH 4) i na temperaturama između 15 i 55°C. Izluživanje može biti indirektno, acidifikacijom sulfurnih jedinjenja do sumporne kiseline koja zatim desorbuje metale. Direktno izluživanje rastvara metalne sulfide oksidacijom do metalnih sulfata. U laboratorijskim uslovima *Thiobacilli* su uklonili 70–75% metala (osim olova i arsena) iz kontaminiranog sedimenta (*Karawaiko i dr., 1988; Mulligan i dr., 2001*). Za bioizluživanje se najčešće koriste izluživanje na gomili i bioreaktori. Potrebna je niža pH vrednost za ekstrakciju metala, jer su već izloženi oksidujućim uslovima. U oba slučaja se dodaje bakterija. U reaktoru je lakše mešanje i kontrola pH a omogućeno je i reciklovanje rastvora. Bakar, cink i zlato su uklonjeni *Thiobacillus* sp. u biohidrometalurškom procesu (*Mulligan i dr., 2001*).

Mikroorganizmi oksiduju i redukuju metalne kontaminante. Živa i kadmijum se oksiduju dok se gvožđe i arsen redukuju mikroorganizmima. Ovaj proces (nazvan mericrobes) razvijen je u Nemačkoj za koncentracije iznad 100 ppm. Kako je mobilnost uslovljena oksidacionim stanjem, ove reakcije utiču i na mobilnost kontaminanata (*Mulligan i dr., 2001*).

Uklanjanje metala je moguće i uz uklanjanje organskog zagađenja. Na primer Vega je razvio proces sa helatnim organskim kiselinama, nutrijentima i kondicionerima zamljišta za započinjanje biodegradacije. Organske kiseline vezuju metale i podstiču organsku degradaciju. Temperatura, vlaga i pH se moraju kontrolisati kao i u svakom mikrobiološkom procesu. Ovo je uglavnom primenjivano na naftno zagađenje a vreme trajanja je 30 do 120 dana (*Mulligan i dr., 2001*).

Prednost korišćenja ovih metoda je da nije potrebno uklanjanje vode. Postoje kao i kod pranja sedimenta ograničenja. Najveća prednost bioremedijacije je mala cena ali ove tehnike nisu razvijene kao za organska jedinjenja. Troškovi su oko US\$ 15–200 t⁻¹ (*USEPA, 2005*).

3.3.8.1. Fitoremedijacija

Fitoremedijacija je skupa tehnika i tehnologija u kojima se koriste biljke u cilju prečišćavanja kontaminiranih lokaliteta. Dokazano je da neke biljke zadržavaju metale u korenju, peteljka i lišću. Istraživači fitoremedijacije generalno definišu hiperakumulatore kao biljke koje mogu da vežu više od 1g Co, Cu, Cr, Pb i Ni ili 10g Mn ili Zn po 1g njihove suve materije (*Watanabe, 1997*). Sediment se priprema da bi se poboljšalo gajenje biljaka uz odgovarajuće dodatke, kao što su helatni agensi, koji treba da učine zagađenje dostupnim za biljke. Identifikovane su vrste biljaka koje akumuliraju Zn, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Mn i Se.

Vegetacija se postavlja u svežoj vodi i trebalo bi da se sediment tu zadrži. Ovo je u povelju za tretman otpadnih voda ali još nije razvijeno za sediment. Moguć je razvoj genetski modifikovanih biljaka koji će hiperakumulirati metale (*Mulligan i dr., 2001*). Najverovatnija je primena ove metode kao in-situ tehnike u redukovanju velike zapremine sedimenta za transport. Efikasnost metode zavisi od karakteristika sedimenta i najbolje je kada je zagađenje malo ili srednje i ako je u prvih 100 cm da bi ga korenje moglo preuzeti. Olovo se teško preuzima usled niskog pH a i zbog prisustva nutrijenata.

Odlaganje posećenog bilja, posebno ako sadrži visok nivo teških metala, može biti problem. Biljke se mogu spaljivati ili kompostirati da bi reciklirali metale. Ako se biljke spaljuju, pepeo mora biti odložen na deponiju za opasan otpad, ali zapremina pepela je manja

od 10% zapremine koja bi nastala ako bi se spaljivao zagađeni sediment. Neki istraživači veruju da skinuto bilje eventualno može imati tržišnu vrednost ako bi se metali ekstrahovali iz njih i ponovo upotreбили, ali tržište za ove biljke zapravo ne postoji.

Osim ekološkog značaja i pripadanja grupi »zelenih tehnologija«, ekonomski značaj fitoremedijacije je veoma bitan. Troškovi fitoremedijacije sedimenta su desetotostruko manji od mehaničko-fizičko-hemijskih postupaka tretmana.

3.3.9. Odlaganje sedimenta

Odlaganje sedimenta podrazumeva smeštanje izmuljanog materijala na odabranu lokaciju uz dodatno sprečavanje širenja zagađenja. Sediment se najčešće odlaže u zonama u blizini obale, bilo privremeno kao lokacija za čuvanje ili predtretman ili kao konačno mesto odlaganja. Bira se depresija, iskopana rupa ili jama. Jedan od preduslova za odlaganje je "bez suvišne vode" - prvo se sediment mora obezvodniti.

Mesto odlaganja ne mora biti konstruisano. Ipak, troškovi mogu biti veliki, pošto mesto odlaganja može biti kilometrima udaljeno od mesta izmuljivanja i cena prekrivanja odloženog materijala može biti velika. Najčešći se sediment transportuje kamionima od mesta predtretmana do mesta odlaganja (*Myers i Williford, 2000; Palermo i Averett, 2003*). Potencijalni mehanizmi za oslobađanje kontaminanata je preko curenja, tj. izluživanja, spiranja, efluenata, volatilizacije, uzimanje od strane biljaka i životinja. Oksidacija sedimenta kišom može dovesti do kontaminacije podzemnih voda metalima. Troškovi ovog tretmana su oko US\$ 20–66 m⁻³ (*Mulligan i dr., 2001*) i oni su obično manji od onih koji uključuju odlaganje na zemljište.

Objekti za odlaganje mogu osim za tu funkciju poslužiti i za uklanjanje vode kao i za određene predtretmane. Odlaganje se može izvesti i u vodenim sredinama i ove oblasti strateški se mogu smestiti u depresije. Čist materijal se stavlja iznad i na ivice materijala koji se odlaže. Postoji pristup i postavljanja u propustljive sintetičke kese, geotekstilne cevi ili kontejnere. Troškovi su oko US\$ 66 m⁻³ (*Mulligan i dr., 2001; USEPA, 2005*).

U Americi su ispitane mogućnosti primene geokontejnera za odlaganje izmuljanog sedimenta (*Mulligan i dr., 2001*). Geokontejneri su napravljeni od sintetičkih materijala i u njih je moguće odložiti značajne količine sedimenta hidrauličkim ili mehaničkim putem. Dizajnirane su tako da se odupiru degradaciji pod uticajem uslova okoline. Koriste se zaštitne folije za sprečavanje isparavanja i oticanja toksičnih komponenti, očuvanje temperature biološke reakcije, sprečavanje UV degradacije do toksičnih komponenti. Folije mogu biti od različitih materijala – npr. od polietilena, polipropilena, itd. (*Mulligan i dr., 2001*).

Kester (1983) je predložio da se zagađeni sediment izoluje u permanentno redukcionom okruženju - "subsediment-depozit" – velika količina zagađenog sedimenta se prekrije sa čistim sedimentom da se dobiju stabilni anoksični uslovi što doprinosi niskoj rastvorljivost sulfida metala u odnosu na karbonate, fosfate i okside, a važno je zbog mobilizacije metala formiranjem kompleksa sa ligandima nastalim razgradnjom organske materije.

3.3.10. Komparacija tehnologija

Jedan od glavnih problema kod komparacije tehnologija je da je veoma malo studija izvedeno na istim uzorcima. I ako su brojne tehnike testirane na kontaminiranom zemljištu malo ih je ispitano na sedimentu. Teško je praviti komparaciju tehnologija s obzirom da postoji malo istraživanja sa istim uzorcima. Uslovi značajno variraju za svaki tip sedimenta a i troškovi su za sada za sve tehnologije dosta visoki. Predtretman može biti jedna od faza neophodna u remedijaciji s obzirom da se na ovaj način smanjuje zapremina koja mora biti tretirana (*Mulligan i dr., 2001; USEPA, 2005*). Međutim, za svaki od ovih predloga su vezani izvesni problemi.

Studija evaluacije tehnologija remedijacije na sedimentu iz reke Trenton (*Zarull i dr., 1999, USEPA, 2005*) uključila je sledeće tehnologije: ekstrakcija, solidifikacija, pranje, termalna desorpcija i plazma vitrifikacija. Olovo je bilo glavni zagađivač. Operativni troškovi su najveći za pranje zemljišta (US\$ 118 m⁻³), vitrifikaciju (US\$ 110 m⁻³) pa onda značajnije jeftiniji za termalnu desorpciju (US\$ 63 m⁻³) i solidifikaciju (US\$ 59 m⁻³). Cementna imobilizacija i vitrifikacija su postigle najbolje uklanjanje, korisne finalne proizvode i preporučene su za dalje pilot testove.

Fizički tretmani omogućavaju separaciju jako kontaminiranih finih čestica od ostatka sedimenta, smanjujući masu koja se mora tretirati a na taj način i cenu tretmana. Izolacija se široko primenjuje ali ovde postoje brojne poteškoće u smeštanju a i javnost baš nije neki ljubitelj odlaganja na zemljište. Korišćenje geokontejnera je u povoju ali za sada nema dovoljno informacija o oslobađanju kontaminanata. Glavni tretmani za metal kontaminirane sedimente je S/S tretman i pranje. Pranje se pre svega koristi za pesak i šljunak. Solidifikacija/stabilizacija je korisna tehnika ali zahteva monitoring jer solidifikacioni proces može biti reverzibilan. Prisustvo organskih materija može umanjiti efikasnost ovih metoda. Vitrifikacija je izuzetno efikasna metoda ali i skupa. Samo ako stakleni proizvodi nađu kupca ovaj proces može biti ekonomski amortizovan. Termalni procesi su primenljivi samo za volatilne metale ali ne i opravdani zbog previsoke cene. Biološki procesi se još razvijaju i imaju potencijal pre svega zbog niske cene.

4. EKSPERIMENTALNI DEO

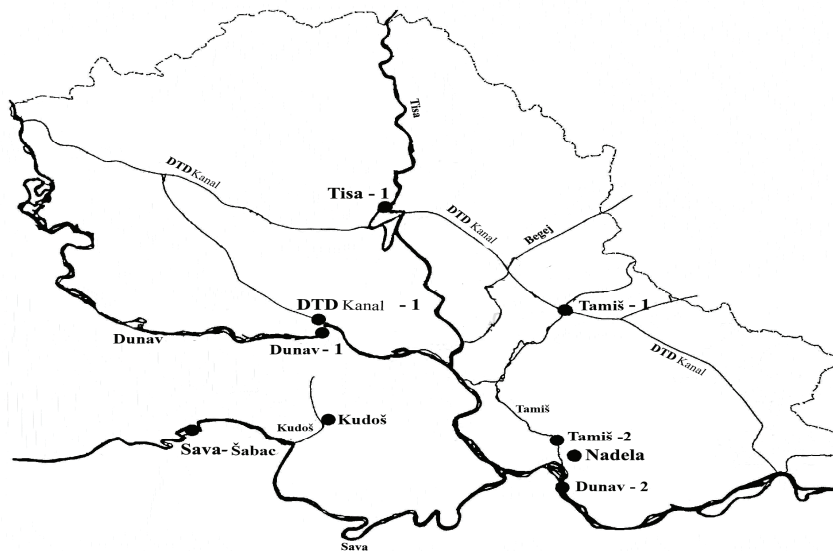
4.1. PLAN ISTRAŽIVANJA

Eksperiment je rađen u dva pravca: u prvom su ispitivane različite metode procene rizika na osnovu praćenja kvaliteta sedimenta vodotokova u Vojvodini, a u drugom je ispitana mogućnost primene različitih remedijacionih tretmana na sedimentu zagađenom u laboratorijskim uslovima.

4.1.1. Kvalitet sedimenta vodotokova Vojvodine

Površinske vode Vojvodine se nalaze u slivu Dunava i koriste se za različite namene: navodnjavanje, snabdevanje industrije, turističke i sportsko-rekreativne aktivnosti, transport. Vodoprivredna osnova republike Srbije (*Sl. Glasnik RS 11/02*) ukazuje na probleme u vodosnabdevanju Vojvodine zbog iscrpljivanja izdani podzemnih voda i sa tim u vezi je neophodno poboljšati stanje kvaliteta površinskih voda kako bi se omogućila njihova što veća i bezbednija eksploatacija a samim tim neophodno je pratiti i kvalitet sedimenta.

Monitoring je obuhvatio one lokacije na vodotocima koji su najugroženiji ispuštanjem otpadnih voda. Lokacije za uzorkovanje su u najvećem broju slučajeva odabrane na mestima pre brana ili ustava. Na taj način obezbeđena je dovoljna količina sedimenta za uzorkovanje i dobijen sediment koji je transportovan duž rečnog toka i sadržavao informaciju o zagađenju koje se dešavalo uzvodno od mesta uzorkovanja. Sediment je analiziran u sledećim vodotocima: Tisa, Tamiš, Nadela, Kudoš, DTD – kanal, Sava kod Šapca i Dunav (slika 11). Studija je izvedena tokom 2006 u dva perioda: proleće (Mart-April) i leto (Juli-Avgust).



Slika 11. Lokacije mesta uzorkovanja i GPS koordinate: Tisa-1 (N 45°34,624', E 20°07,309'), Tamiš-1 (N 45°17,889', E 20°24,119'), Tamiš-2 (N 44°02,123', E 20°24,229'), Nadela (N 44°22,221', E 20°14,620'), Dunav-1 (N 45°20,181', E 20°12,230'), Dunav-2 (N 45°16,221', E 19°51,620'), Sava-Šabac (N 44°44,755', E 19°46,118'), DTD-Kanal (N 45°33,153', E 19°51,287'), Kudoš (N 45°00,424', E 19°47,408')

4.1.2. Kvalitet sedimenta kanala Begej

Kanal Begej (rumunski naziv je "Bega") se nalazi u Autonomnoj Pokrajini (AP) Vojvodini, u severo-istočnom delu Republike Srbije. Ukupna dužina Kanala je 120 km, od čega se 45 km nalazi u Rumuniji, a preostalih 75 km u Srbiji. Kanal započinje kod Temišvara i nastavlja se sve do reke Tise. Deo Kanala koji je predmet ove Studije dug je 32.26 km i proteže se od granice između Rumunije i Srbije do ustave (brane/vodojaže) i prevodnice Klek. Njegova prosečna dubina je oko 2.5 m, širina oko 30 m i protok/ propusnost od 10 do 25 m³/s.

Kanal Begej se koristi već više od 250 godina. Iskopavanje Kanala Begej započeto je 1718. godine i tada je korišćen za transport drvene građe i odvodnjavanje okolnog močvarnog terena. Godine 1760. završena je izgradnja dvostruke veze između reke Begeja i Tamiša i hidrotehnički radovi kod mesta Costei i Topolovac te je uspostavljena gotovo neprekidna plovna trasa. Od samog početka Kanal je imao važnu hidrološku i ekonomsku funkciju u slivu Begej-Tamiš koji se proteže velikim delom Banata.

Početkom dvadesetog veka započela je izgradnja nekoliko hidrotehničkih kompleksa (ustava i prevodnica) što je utrlo put savremenoj plovidbi Kanalom. Brodovi maksimalne nosivosti do 500 tona plovili su Kanalom između reke Dunav i Temišvara.

Godine 1958., zbog političke i ekonomske situacije u regionu, Kanal Begej bio je zatvoren za plovidbu. Ovo je dovelo do ozbiljnog pogoršanja stanja životne sredine, a posebno kada je reč o kvalitetu vode.

Tokom devedesetih godina prošlog veka ovakvo stanje izazvalo je veliku zabrinutost u regionima u Rumuniji i Srbiji. U proleće 2000. godine predstavnici iz Srbije, Rumunije i Mađarske saglasili su se da pokrenu projekte rehabilitacije/revitalizacije Kanala Begej u cilju poboljšanja stanja u oblasti upravljanja vodama i plovidbe u okviru evropskog regiona DKMT (Dunav-Kriš-Moriš-Tisa). Iste te godine (2000. godine) grad Temišvar prihvatio je inicijativu da izradi Prethodnu studiju izvodljivosti za rumunski deo Kanala. U decembru 2000. godine završen je izveštaj o Prethodnoj studiji pod nazivom "Održivi razvoj Kanala Begej i pribrežnih područja". Prethodna studija izvodljivosti bila je ograničena samo na rumunski deo, ali je prihvaćeno da je treba proširiti i na deo Kanala u Srbiji. Studija izvodljivosti za rumunski deo Kanala završena je 2002. godine. Izrada Studije izvodljivosti "Rekonstrukcije i rehabilitacije Kanala Begej" započela je u junu 2003. godine. U radu su prikazani rezultati vezani za deo Kanala u Srbiji.

Trenutno se srpski deo Kanala Begej koristi kao kanal za sakupljanje viška vode za odvodnjavanje sa pribrežnog zemljišta tokom perioda jakih/velikih kiša. Uzvodnije u Rumuniji Kanal Begej ima važnu ulogu u vodoprivredi grada Temišvara. Kanal obezbeđuje vodu za piće za stanovništvo, vodu za hlađenje i obradu za industriju, a hidrocentrala obezbeđuje električnu energiju kojom se dopunjavaju količine u mreži.

Nanosi ulaze u Kanal Begej u Rumuniji preko pritoka iz brdovitih područja na istoku rečnog sliva ili kao posledica ljudskih aktivnosti, kao što je fabrika vode u gradu Temišvaru. Količina sedimenta zavisi od količine padavina i posledične erozije u slivnom području. Velike padavine uzrok su jače erozije i većih količina sedimenta i boje vode u tamniju nijansu braon boje nego što je to slučaj u sušnim periodima.

Trenutno su voda i sediment/mulj u Kanalu zagađeni. Zagađujuće materije su uglavnom posledica naglog razvoja industrije i poljoprivrede u Temišvaru i rumunskom delu Banata nakon 1945. godine. Zajedno sa nedovoljnom izgradnjom adekvatnih postrojenja za preradu otpadnih voda ovaj razvoj je doveo do pogoršanja kvaliteta vode i porasta količine zagađenog sedimenta/mulja što je ozbiljno uticalo na stanje životne sredine u Rumuniji i Srbiji.

Problemi koji su i na srpskoj i na rumunskoj strani su:

- Kvalitet vode je trenutno ispod standarda;
- Visok i nizak vodostaj. Tokom visokih vodostaja može doći do poplava duž toka reke Tamiš, a tokom sušnih perioda nema dovoljno dobre vode za snabdevanje domaćinstava i industrije vodom;
- Dno/ korito Kanala je prekriveno slojem kontaminiranog nanosa (sedimenta/mulja);
- Hidro-tehnički objekti su u lošem stanju; brodske prevodnice su blokirane i nisu u funkciji i njima je, baš kao i pripadajućim ustavama potrebno održavanje/popravka pre nego što se osposobe za rad.

4.1.2.1. Uzorkovanje u kanalu Begej

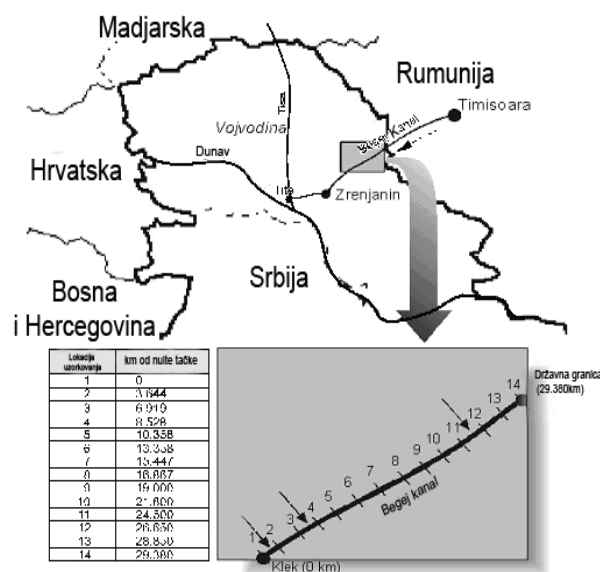
Tokom septembra i oktobra meseca 2003. godine uzeti su uzorci sa 14 lokacija u Kanalu i 3 uzorka zemljišta izvan Kanala. Za potrebe poređenja, uzorci zemljišta su uzeti sa nasipa (slika 11) kako bi se koristili kao "nenarušeni" referentni uzorci koji poseduju prirodne karakteristike zemljišta u kome je iskopano korito Kanala. Uzorci su se mogli upotrebiti da se utvrde polazni nivoi zagađujućih materija.

Lokacije uzorkovanja se prostiru čitavom dužinom Kanala (slika 12). Uzimanjem uzoraka sa različitih dubina moguće je napraviti razliku između trenutne i situacije iz prethodnog perioda i uporediti nivo zagađenja; jer je dublji sediment reprezentativan za stanje iz prethodnog perioda.

Ukupno je uzeto 25 uzoraka sedimenta sa 14 lokacija u Kanalu (na svakih 2-3 km). Četrnaest uzoraka je uzeto iz gornjeg sloja (0-30 cm), a jedanaest sa dna (30-80 cm dubine). Uzorci su uzeti na sredini Kanala, osim deonice između 19. i 22. km gde su uzorci uzeti sa leve obale jer je sediment u sredini Kanala bio previše kompaktan za uzimanje uzoraka. Na lokacijama 2, 4 i 14 uzorak je uzet samo sa površine.

Sa tri lokacije su uzeta 3 uzorka zemljišta uz obalu Kanala: lokacija 1 (0 km), između lokacija 3 i 4 (između 6 i 7 km od Kleka, nulte tačke) i između lokacija 11 i 12 (između 24 i 26 km od Kleka) (slika 12).

Uzorkovano je sa Eijkelkamp core uzorkivačem. Odmah po uzorkovanju, svi uzorci su podeljeni i stavljeni u plastične kese za analizu. Uzorci su čuvani na 4⁰C i transportovani u laboratoriju (*USEPA, 2001b*).



Slika. 12. Lokacije mesta uzorkovanja prikazane u odnosu na udaljenost (u km) od mesta uzorkovanja 1 koje je uzeto kao nulta tačka

4.1.3. Metode analize opštih parametara kvaliteta sedimenta

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.

Posle digestije sa azotnom kiselinom, uzorci sedimenta su analizirani na sadržaj ukupnih metala na AAS u skladu sa NEN procedurama: NEN 5762:1990 (Cd), NEN 5767:1991 (Cr), NEN 5758:1990 (Cu), NEN 5779:1994 (Hg), NEN 5765:1991 (Ni), NEN 5761:1990 (Pb), NEN 5759:1990 (Zn), i u skladu sa Rumunskom ISO procedurom - SR ISO 13315-96 (Fe) i ISO procedurom - ISO 11466-95 (Fe) i ISO 11047-98 (Mn). Koncentracija metala u pornoj vodi je određena metodom AAS (Zn, Cu, Cr, Pb, Cd, Ni). Praktične granice kvantitacije (PQL) određivanja metala u sedimentu su (mg kg⁻¹): Hg (0.02), Ni (6-13), Cd i Zn (0.6-13), Cr (4-10), Pb (3-6), Cu (2-5). Svi rezultati su izraženi u odnosu na suhu materiju.

Koncentracija metala određena je u uzorcima sedimenta vodotoka Vojvodine na AAS. Porna voda je dobijena centrifugiranjem u laboratorijskim uslovima (*USEPA, 2001b*). Filtrirana je (0.45 µm), zakišeljena sa azotnom kiselinom do pH < 1 i čuvana u polietilenskim posudama na 4⁰ C.

Za analizu podataka korišćen je softverski program Statistica 7.0 i to program ANOVA (two-way analysis of variance) da bi odredili da li lokacije i dubina uzorkovanja imaju uticaja na koncentraciju metala. Nivo poverenja < 0.05 je korišćen za određivanje značajnih razlika.

4.1.4. Određivanje koncentracije kiselog volatilnog sulfida (AVS) i simultano ekstrahovanih metala (SEM) u sedimentu

Metod određivanja AVS se zasniva na konvertovanju sulfida u $H_2S(aq)$, njegovom purgovanju sa gasovitim azotom i kasnijim hvatanjem u rastvor u ispiralicama po metodi EPA 9030B (*Di Toro i dr., 1990; 1992; USEPA, 1996b*). Korišćen je balon od 500 ml, uzorak (oko 20 g vlažnog sedimenta) je razblažen sa odgovarajućom količinom vode koja je održavala koncentraciju HCl na 9.8 N. Određivan je i procenat vlage koji je bio jedan od pokazatelja količine vode koju je trebalo dodati. Postavljene su i dve ispiralice i u svakoj su se nalazile jednake zapremine smeše cink-acetat/natrijum-acetat pufera i formaldehida. Nakon 90 minuta mešanja na hladno rastvori iz ispiralica su spojeni i sulfidi su određivani standardnom titrimetrijskom metodom po USEPI 9034 (*USEPA, 1996b*). Zaostali zakišljen rastvor je profiltriran i u njemu su određeni na AAS simultano ekstrahovani metali (SEM). Za uzorke kanala Begej analiza AVS/SEM urađena je i po proceduri koju je predložio *Allen i dr. (1993)*. Komparacija rezultata je bila zadovoljavajuća (rezultati su se razlikovali $\pm 10\%$). Rezultati su dati u odnosu na suhu masu sedimenta.

4.1.5. Akutni testovi toksičnosti

Akutni testovi toksičnosti urađeni su u pornoj vodi iz površinskog sedimenta sa lokacija 1, 6 i 13 sedimenta kanala Begej. Statički 48h akutni test toksičnosti sa test vrstom *Daphnia magna* izveden je na $20^{\circ}C$ koristeći celokupnu pornu vodu dobijenu centrifugiranjem (*Burton i dr., 1996*). Pokazano je da su ti rezultati pouzdani za procenu sveukupne toksičnosti u sedimentu (*Burton i MacPherson, 1995*). *Daphnia magna* neonates (< 24 h stari), uzgajani u skladu sa USEPA standardnim metodama (*USEPA, 1994b*), korišćeni su u ovom testu, sa 20 vrsta po tretmanu (pet vrsta u test posudi u 4 replikata).

Standardna model sveža voda korišćena je kao kontrolna. Analiza podataka akutnog testa toksičnosti urađena je korišćenjem Dunetovog testa (Dunnett's Test) – višestruka komparaciona procedura za poređenje nekoliko tretmana sa kontrolnim. ANOVA je dala vrednost greške za Dunetov test. Dunetov test ukazuje koja se srednja koncentracija toksikanta razlikuje od srednje kontrolne na nivou od 5% značajne razlike.

4.1.6. Sadržaj radionuklida u sedimentu

Sadržaj radionuklida meren je reversnom elektrodom „GMX“ tipa HPGe spektrometra (ORTEC). Korišćena je modifikovana verzija SAMPO programa za procesuiranje spektra. Rezultati su prikazani sa nivoom poverenja od 90%.

4.2. TRETMAN KONTAMINIRANOG SEDIMENTA

Cilj rada je ispitivanje mogućnosti imobilizacije teških metala u sedimentu Carske bare S/S tretmanom korišćenjem cementa, kalcijum-oksida i njihovih smeša. Ispitana je i mogućnost imobilizacije metala u kontaminiranom sedimentu korišćenjem prirodnog zeolita. Takođe je ispitivan i termički tretman korišćenjem gline kao S/S agensa.

U izmuljani sediment iz Carske bare u laboratorijskim uslovima dodate su adekvatne soli metala da bi se postigle sledeće početne koncentracije u sedimentu (klasa 4 prema holandskoj regulativi): Pb (1080±23), Ni (498±33), Cd (50.90 ± 3.4), Zn (1370±110), Cu (590±25) i Cr (615±60). Sadržaj organske materije bio je 4.28±0.1, a pH vrednost sedimenta 7.3±0.4. pH vrednost sedimenta određena je u 1:2.5 sediment:voda suspenziji (*Guevara-Riba i dr., 2004*). Date vrednosti su srednje vrednosti tri merenja. Granulometrijska analiza dala je sledeće rezultate u procentima: 29 (<2 µm), 51 (2-63 µm) i 20 (>63 µm).

Da bi se uradila frakcionacija metala u sedimentu primenjena je BCR sekvencijalna ekstrakciona procedura (*Rauret i dr., 1999, 2001; Mossop i Davidson, 2003; Hlavay i dr., 2004*) uzorka sedimenta koji je korišćen za ispitivanje mogućnosti primene remedijacionih tretmana. Ova ekstrakcija se sastoji iz četiri ekstrakciona koraka: prvi (sirćetna kiselina, 0.11 M, pH 2.85; 16h), drugi (hidroksilamin-hidrohlorid, 0.5M, pH 1.5, 16h), treći (8.8 M H₂O₂, 2 x 1h; 1MNH₄CH₃COO, pH 2) i četvrti (kisela digestija u carskoj vodi). Odstupanje ukupne koncentracije dobijene sabiranjem četiri koraka sekvencijalne ekstrakcione procedure i koncentracije dobijene određivanjem pseudoukupnog sadržaja metala u sedimentu je 10%, što je u skladu sa literaturnim podacima (*Fytianos i Lourantou, 2004*). Sekvencijalna ekstrakciona analiza urađena je u istom sedimentu koji je stario 18 meseci.

4.2.1. Portland cement, kalcijum-oksidi, glina i zeolit

Sastav korišćenog Portland cementa (u daljem tekstu cement) bio je sledeći (%maseni): SiO₂ (23.4), Al₂O₃ (6.12), Fe₂O₃ (3.21), MgO (1.01), CaO (63.2), K₂O (0.54), Na₂O (0.12), SO₃ (1.18) i gubitak žarenjem (1.4). Sastav korišćenog zeolita (cliptilolit) 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). Lokalna glina, sa teritorije Vojvodine, je korišćena kao osnovni solidifikacioni agens pri termičkom tretmanu. Sastav korišćene gline prikazan je u tabeli 7. Korišćen je CaO, p.a. (proizvođač Lach-Ner).

Tabela 7. Kvalitet domaće gline koja je korišćena kao S/S agens

Glineni minerali	59%	10% sagoriva glina, 2% muskovit, 17% ilit, 15% smektit, 15% hlorit
Ne-glineni minerali	41%	26% kvarc 7% oligoklas 3% kalcit, 3% dolomit, 1% siderit 0.5% hematit
Al ₂ O ₃	15,5%	Srednji sadržaj
Fe ₂ O ₃	5,99%	Srednji sadržaj
K ₂ O	2,58%	Srednji sadržaj
Organski ugljenik	0,291%	Srednji sadržaj
Čestice < 2 µm	46,1%	Visok sadržaj
Čestice < 0,4 µm	28,8 %	Visok sadržaj
Čestice > 250 µm	0,3%	Nizak sadržaj

4.2.2. Priprema S/S smeša sa glinom

Sediment, čiji je sadržaj vlage bio oko 65%, sušen je na 105°C dok nije postignuta vlažnost od 18%. Zatim je mešana sirova glina sa sedimentom u odnosu 80 : 20 masenih % i tako dobijena smeša homogenizovana je na mašini za mlevenje, sa otvorima sita od 3 mm. Posle postignute homogenizacije, materijal je obrađen na laboratorijskom vakuum agregatu,

izvlačenjem profila određene veličine (115 X 15 x 25 cm). Sušenje oblikovanih gredica vršeno je najpre na vazduhu, a zatim sušenjem na 105 °C do konstantne mase. Pečenje uzoraka obavljeno je u pogonskim uslovima, odnosno u tunelskoj peći pogona za proizvodnju crepa, uz kontrolu maksimalne temperature pečenja. Uzorci su pečeni na sledećim temperaturama: 950 °C (uzorak SG1) i 1100 °C (uzorak SG2).

Pripremljeni uzorci hermetički zatvoreni u plastične kese ostavljeni su da stoje 28 dana.

Posle kisele digestije u carskoj vodi (*Rauret i dr., 1998, 2001; de Bartolomeo i dr., 2004*) oko 1 g sedimenta i gline, analiziran je sadržaj ukupnih metala (Cu, Cr, Ni, Cd, Pb i Zn) atomskom apsorpcionom spektrometrijom (Perkin Elmer AAnalyst™ 700) ili ICP-MS (Perkin Elmer Sciex Elan 5000) ukoliko su koncentracije bile niže od: 0.6 mg kg⁻¹ (Cd), 4 mg kg⁻¹ (Cr), Cu (2 mg kg⁻¹), 3 mg kg⁻¹ (Pb), 6 mg kg⁻¹ (Ni), 0.6 mg kg⁻¹ (Zn).

Početne koncentracije metala kretale su se od: 190-197 mg kg⁻¹ (Pb), 81-85 mg kg⁻¹ (Ni), 10-15 mg kg⁻¹ (Cd), 250-270 mg mg kg⁻¹ (Zn), 120-140 mg kg⁻¹ (Cu) i 110-125 mg kg⁻¹ (Cr). Rezultati su dati na masu suvog uzorka. Vrednosti su srednje vrednosti tri merenja pri čemu relativna standardna devijacije (%RSD) nije prelazila 15%.

4.2.3. Priprema stabilizacionih smeša sa cementom i kalcijum-oksikom

Sediment, čiji je sadržaj vlage bio oko 65%, osušen je na 105°C do suva. Zatim je napravljena smeša sedimenta i cementa, odnosno kalcijum-oksida sa 5, 10, 15, 20, 30 i 40% maseno (uzorci C5, C10, C15, C20, C30, C40; K5, K10, K15, K20, K30, K40 respektivno). Na isti način su napravljene i smeše sedimenta, cementa i kalcijum-oksida (C10K5, C10K10, C20K10, C10K20, C20K20, C30K10). Zatim je smeši dodata voda prema proceduri koju su predložili *Viguri i dr., (2001)*. Smeše su zatim postavljene u PVC kalupe i dobijeni su uzorci odnosa površina/zapremina oko 1.3 (*Dermatas i dr., 2004; Moon i dr., 2004; Malvya i Chaunhadrya, 2006; Moon i Dermatas, 2006; Malliou i dr., 2007*). Tako dobijene smeše su korišćene za ANS 16.1 test izluživanja (*ANS, 1986*). ANS 16.1 test je primenjen u modifikovanoj formi koja se odnosi na pripremu uzorka (bez kompaktiranja), kako bi se što bolje simulirali realni uslovi. Pripremljeni uzorci hermetički zatvoreni u plastične kese ostavljeni su da stoje 28 dana.

Posle kisele digestije u carskoj vodi oko 1 g smeše, analiziran je sadržaj ukupnih metala (Cu, Cr, Ni, Cd, Pb i Zn) na AAS ili ICP-MS u smešama sedimenta i S/S agenasa. Početne koncentracije metala kretale su se od: 300-970 mg kg⁻¹ (Pb), 230-450 mg kg⁻¹ (Ni), 26-48 mg kg⁻¹ (Cd), 590-1000 mg mg kg⁻¹ (Zn), 200-480 mg kg⁻¹ (Cu) i 350-210 mg kg⁻¹ (Cr). Date vrednosti su srednje vrednosti tri merenja pri čemu vrednost relativne standardne devijacije nije prelazila 10%. Rezultati su dati na masu suvog uzorka.

Sa aspekta stabilnosti, treba napomenuti, da kod smeša sa bar 30% S/S agenasa nije došlo do dezintegracije tokom trajanja eksperimenta.

4.2.4. Testovi izluživanja S/S smeša

Primenjena su četiri testa izluživanja nakon 28 dana mirovanja stabilizovane smeše.

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

Za nemački standardni test izluživanja (DIN 38414-4) uzorci SG1 i SG2 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 (l 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.

4.2.4.2. TCLP test izluživanja

Ovaj test izluživanja primenjen je na sledećim uzorcima: SG1, SG2, C40, K40, C20K20, C30K10. Za ovaj test izluživanja korišćena je frakcija čestica <1 cm. Za izvođenje TCLP testa najpre je neophodno odrediti adekvatan ekstrakcioni fluid kao što je i opisano u TCLP proceduri (USEPA, 1996a): 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; pH=4.93±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 °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 pH ≤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; pH=2.88±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 µm membranskom filteru. Rastvor je konzervisan sa azotnom kiselinom nakon čega je je analiziran na sadžaj metala na AAS i ICP-MS tehnikom. Svo posuđe je prethodno oprano HNO₃ i zatim isprano dejonizovanom vodom.

TCLP test za uzorke SG1 i SG2 urađen je u triplikatu. Relativna standardna devijacija manja je od 10%, osim za olovo i cink gde je manja od 20%.

4.2.4.3. Test izluživanja u rezervoaru – semi-dinamički test ANS 16.1 (ANS, 1986)

Za ovaj test izluživanja korišćeni su uzorci SG1 i SGT2 u obliku monolita mase oko 20 grama i uzorci C5, C10, C15, C20, C30, C40, K5, K10, K15, K20, K30, K40 kao i C10K5, C10K10, C20K10, C10K20, C20K20, C30K10 mase oko 10 g.

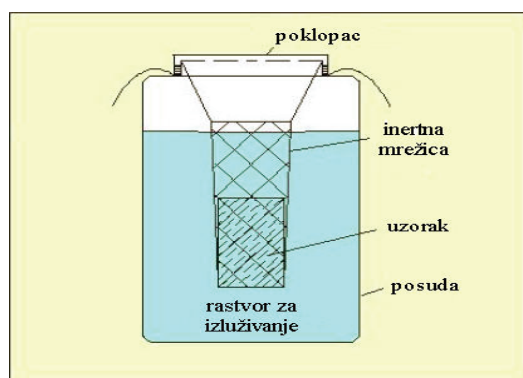
Ovaj test je izveden na sobnoj temperaturi sa destilovanom vodom kao agansom za izluživanje. Uzorci su smešteni u inertne plastične mrežice i postavljeni u visećem položaju u plastičnu posudu sa destilovanom vodom (slika 13), pri čemu je odnos tečnost/čvrsto (L/S) bio 10:1 (l kg⁻¹).

Test je rađen pod semidinamičkim uslovima (slika 13) 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.

Za uzorke SG2, C30, C40, K40, C20K20, C30K10 eksperiment je izveden pod istim uslovima ali sa pH rastvorom 3.25 ± 0.1 da bi se simulirali uslovi koji oponašaju kisele kiše, odnosno uslove u realnom sistemu. pH rastvora podešena je adekvatnom kiselinom (Moon i Dermatas, 2006).

Za smeše sa najvećim procentom S/S agensa, C40 i K40 urađena su dva merenja u ANS 16. 1 (ANS, 1986) eksperimentu sa destilovanom vodom kao rastvorom za izluživanje a relativna standardna devijacija manja je od 20%.



Slika 13. Semi dinamički test izluživanja

4.2.4.4. pH modifikovani statički test izluživanja

pH modifikovani statički test izluživanja je primenjen samo na uzorku SG2. Ispitivani su monoliti sa dužinom stranica od 2 cm, kao i frakcije < 2 mm i > 2 mm. Uzorci su postavljeni u plastične flaše. pH vrednost održavana je konstantnom na odgovarajućim vrednostima (4, 8, 11) pomoću adekvatne kiseline ili baze (HNO_3 , NaOH). Odnos tečnost/čvrsto (L/S) bio je 10:1 (1 kg^{-1}) kao u nemačkom standardnom testu izluživanja (DIN 38414-4). Posle 4 h na kontinualnoj mešalici uzorci su profiltrirani (membranska filtracija, 0,45 μm) i analizirani na sadržaj metala.

4.2.4.5. Test izluživanja u koloni

Test izluživanja u koloni primenjen je za smešu sedimenta i zeolita. 10 g smeše sa različitim udelom zeolita (0, 5, 7.5 i 10%, Z0, Z5, Z7.5 i Z10 respektivno) postavljeno je u staklene kolone. Na donjem delu kolone postavljena je staklena vuna kako bi se sprečio gubitak smeše. Protok je podešen na 50 ml h^{-1} a odnos tečno čvrsto bio je 10:1 1 kg^{-1} . Fluid je održavan 5 cm iznad smeše i izluživan tek posle 24 h kontakta ili duže u zavisnosti kako su uzimani uzorci. Kao rastvor za izluživanje korišćeni su destilovana voda i rastvori pH 2 i pH 4 čija je pH vrednost podešena sa azotnom kiselinom (Shanableh i Kharabsheh, 1996; Suzuki i Ono, 2008).

Na kontrolnom uzorku (Z0) urađene su paralelna merenja koncentracije izluženih metala. Vrednost relativne standardne devijacije manja je od 20%.

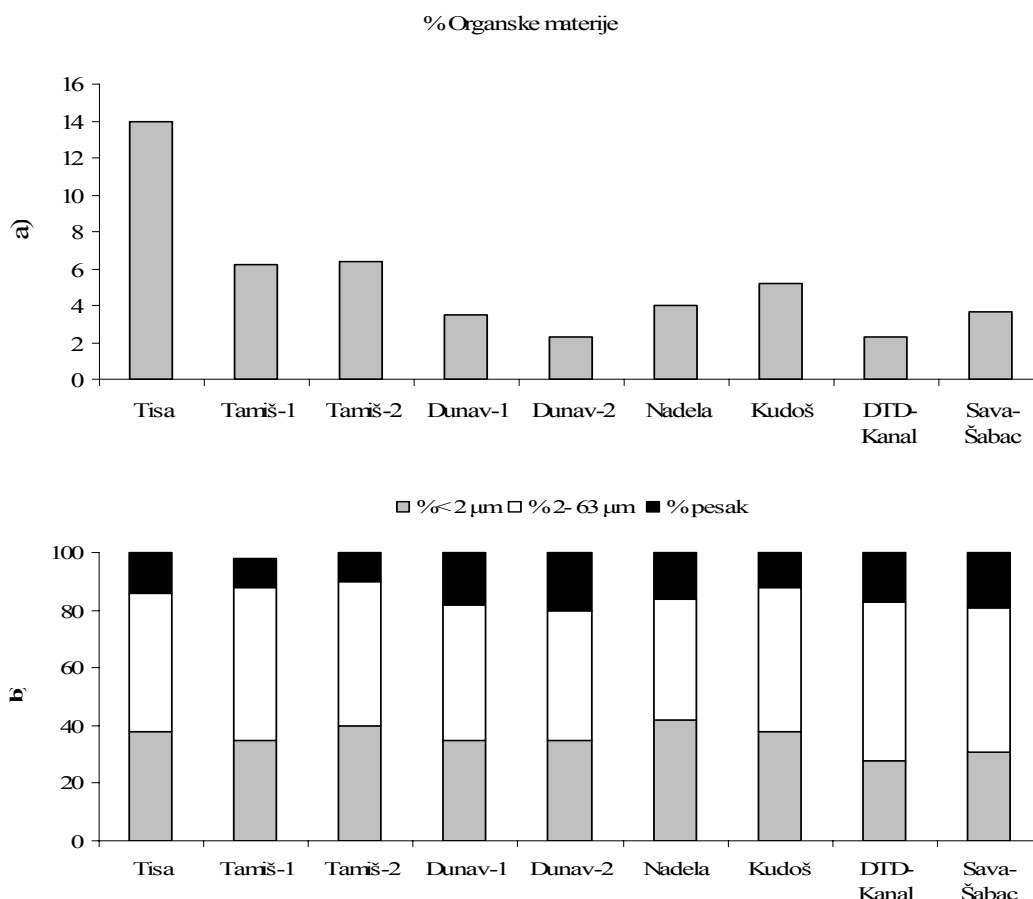
5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. KVALITET SEDIMENTA VODOTOKOVA VOJVODINE

U ovom poglavlju će se razmatrati različite metode procene rizika na osnovu praćenja kvaliteta sedimenta vodotokova Vojvodine. Odrediće se i pseudo-ukupna koncentracija metala, koncentracija metala u pornoj vodi i prikazaće se rezultati akutnih testova toksičnosti, radioaktivnosti i odnosa kiselog volatilnog sulfida i simultano ekstrahovanih metala.

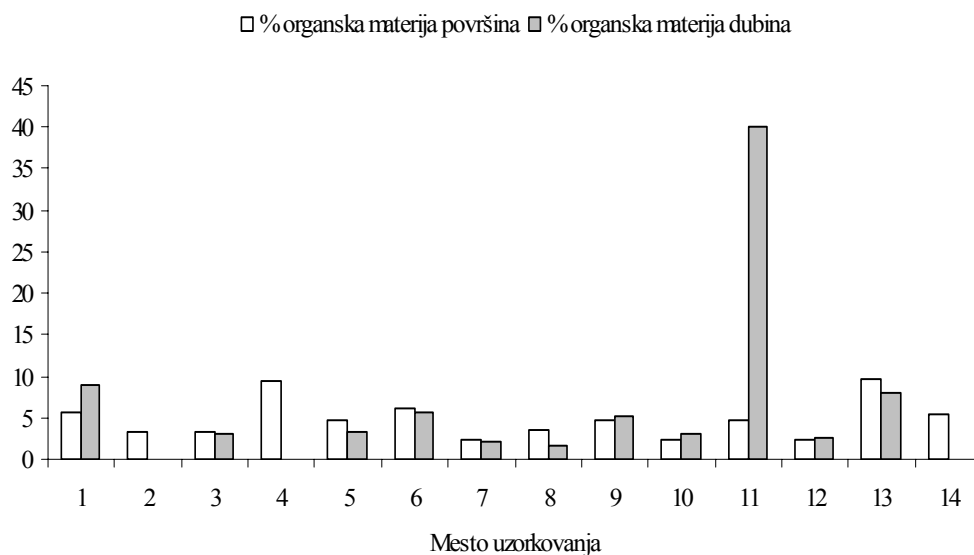
5.1.1. Karakteristike sedimenta

Sve uzorke sedimenta vodotokova Vojvodine karakteriše visok sadržaj fine mineralne frakcije i niske koncentracije organske materije. Sadržaj organske materije se kretao od 2 do 7 % osim na lokaciji Tisa gde je sadržaj organske materije nešto povećan - 14% (slika 14). Mineralna frakcija čestica manjih od 2 μm (glina) varirala je u rasponu od 25-40%. Frakcija 2-63 μm (fina frakcija sedimenta) se kretala od 35 do 60%. Sadržaj peska je bio manji od 20% (slika 14).



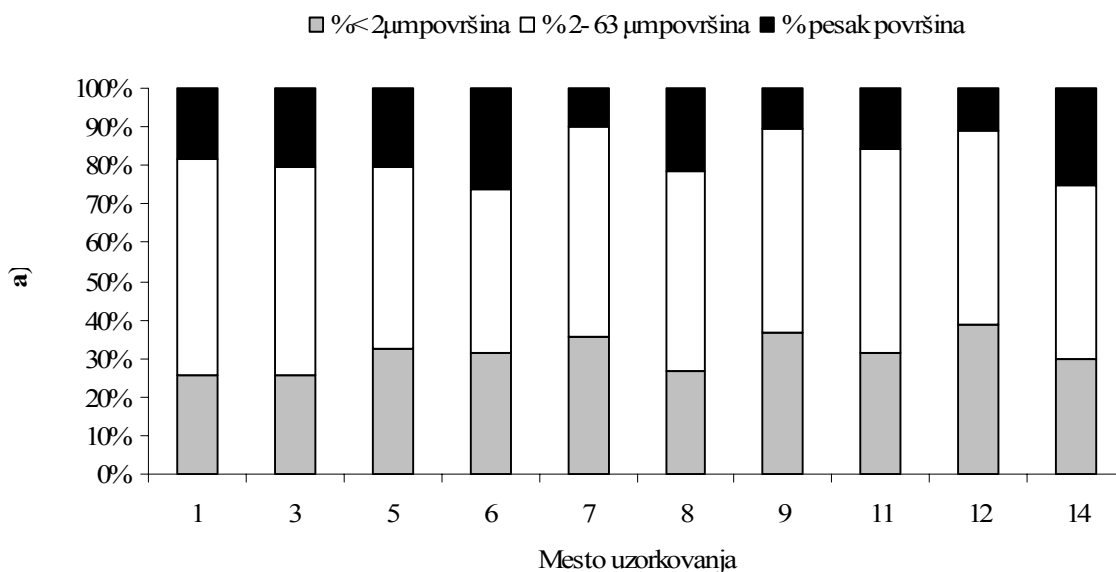
Slika 14. Sadržaj organske materije (%), (a) i procentualni udeli pojedinih frakcija u uzorcima sedimenta vodotokova Vojvodine (b)

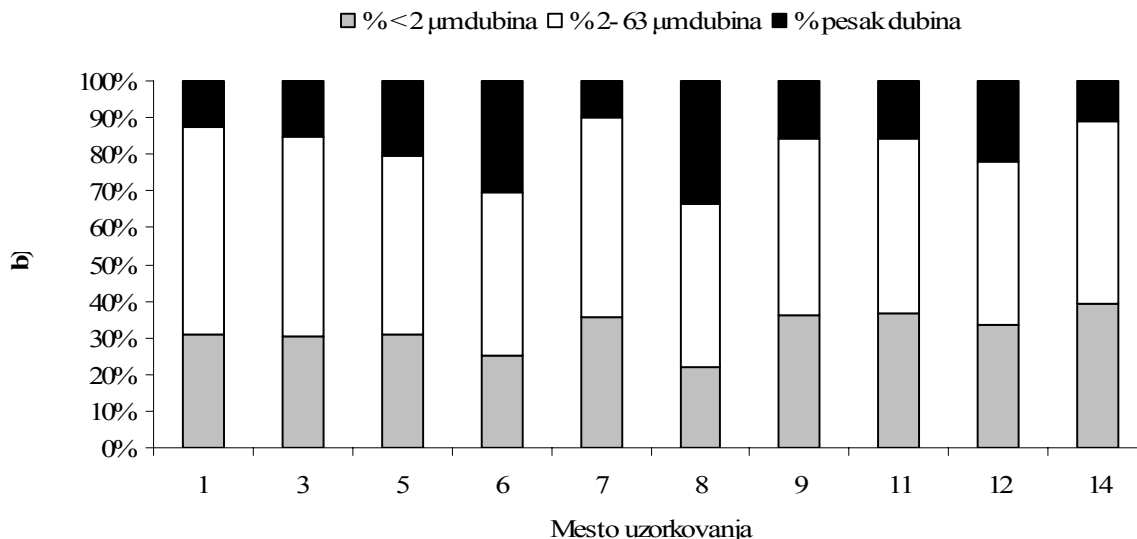
Sadržaj suve materije u uzorcima sedimenta kanala Begej varira od 30-70%. U proseku, niži sadržaj vlage zabeležen je u uzorcima sa lokacija od 1 do 9. Svi uzorci sedimenta karakterisani su visokim sadržajem fine mineralne frakcije i niskim sadržajem organske materije (slika 15). Isti slučaj je i u vertikalnom sastavu sedimenta. Sadržaj organske materije je ispod 10% osim sa uzorak sa dna sa lokacije 11 gde je sadržaj organske materije bio 40%.



Slika 15. Procenat organske materije u uzorcima kanala Begej

Sadržaj čestica u uzorcima sedimenta kanala Begej manjih od 2 μm (glina) je varirao od 20-35%. Frakcija 2-63 μm (fina frakcija sedimenta) je varirala od 40 do 55% (slika 16). Referentni uzorak zemljišta je sadržao 35-40% gline, do 60% fine frakcija sedimenta, i manje od 10% peska.





Slika 16. Procentni udeli pojedinih frakcija u površinskom (a) i dubinskom (b) uzorku sedimenta kanala Begej

5.1.2. Pseudo-ukupni sadržaj metala

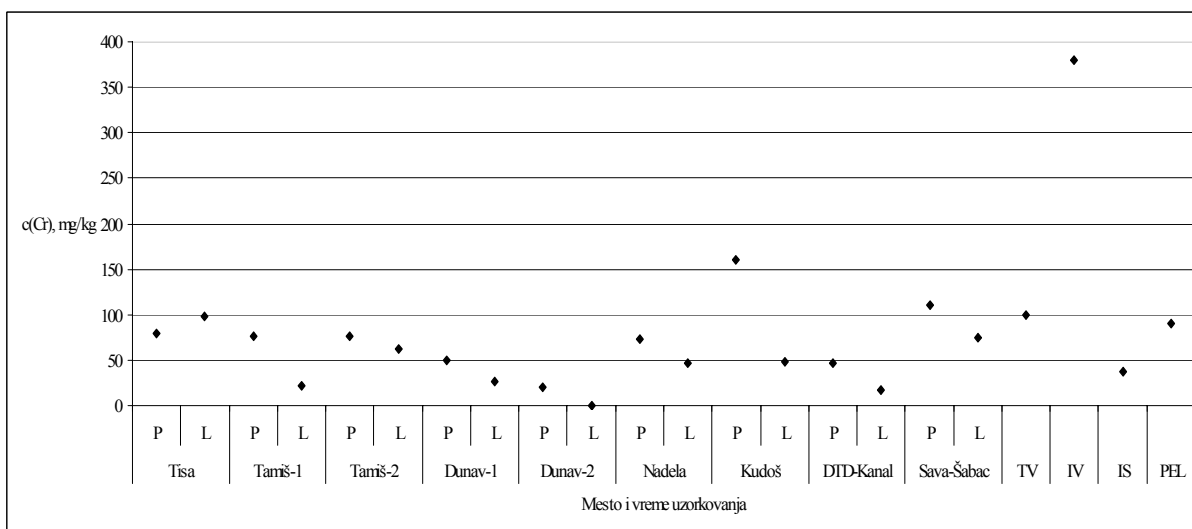
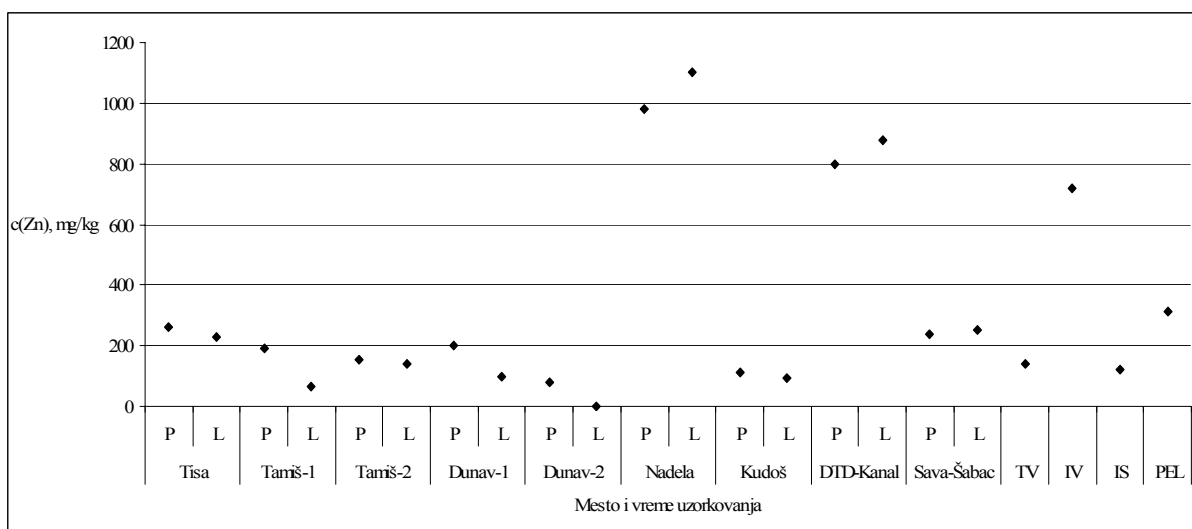
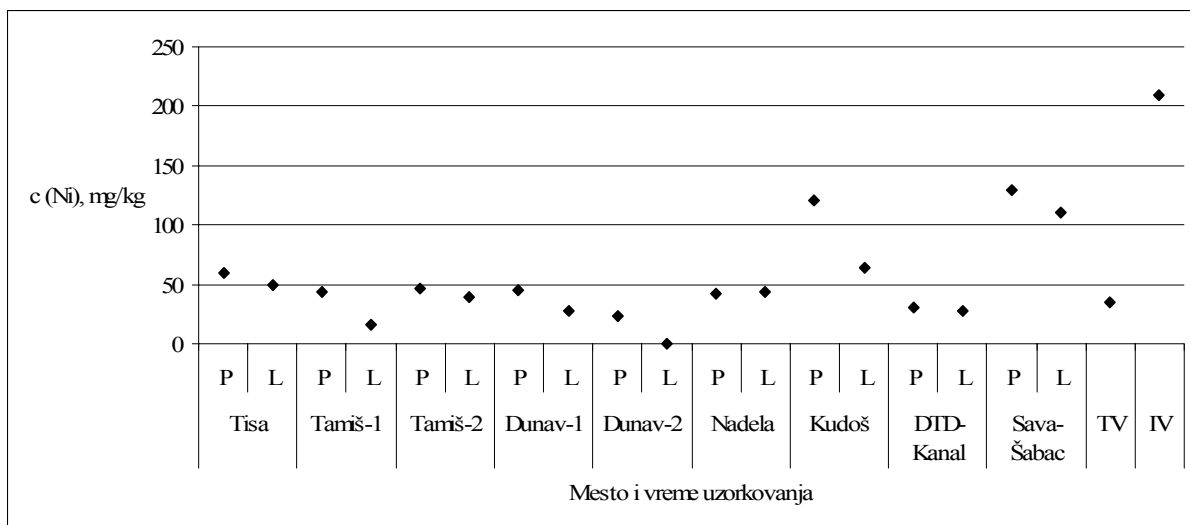
Rezultati pseudo-ukupnog sadržaja metala u sedimentu vodotokova Vojvodine prikazani na slici 17 su poređeni sa holandskim vrednostima (*Ministry of Transport and Public Works, 1994; Vierde Nota Waterhuishouding, Ministerie V&W, 1998; Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate-General for Environmental Protection, 2000*) i sa kanadskim preporukama (*CCME, 1995*).

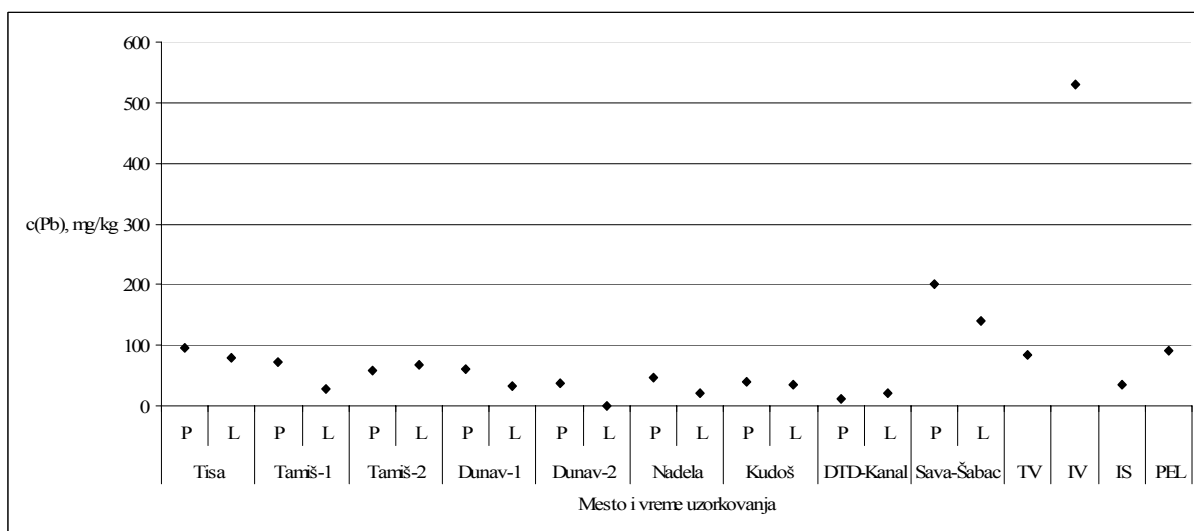
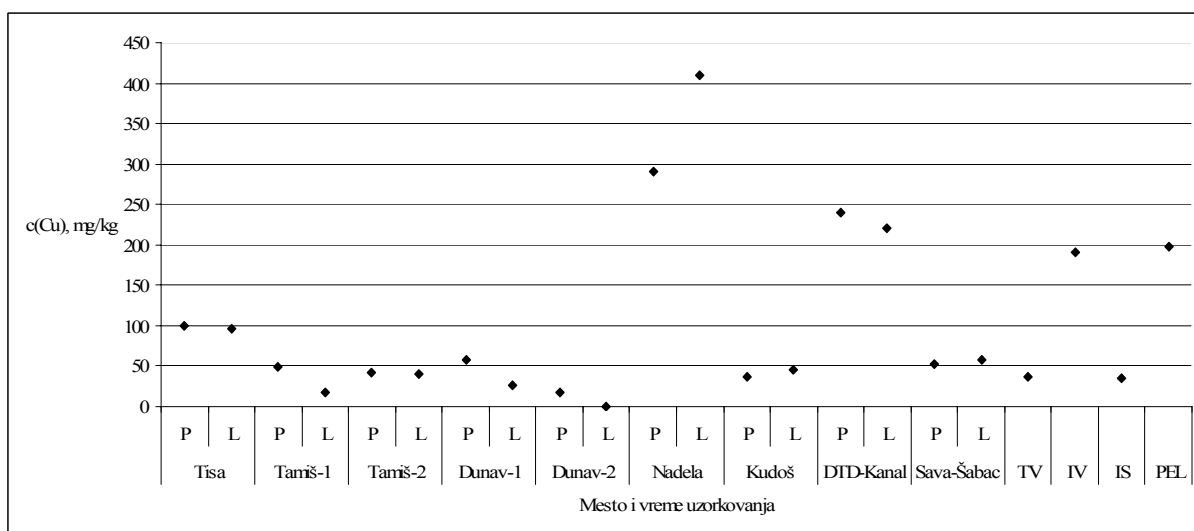
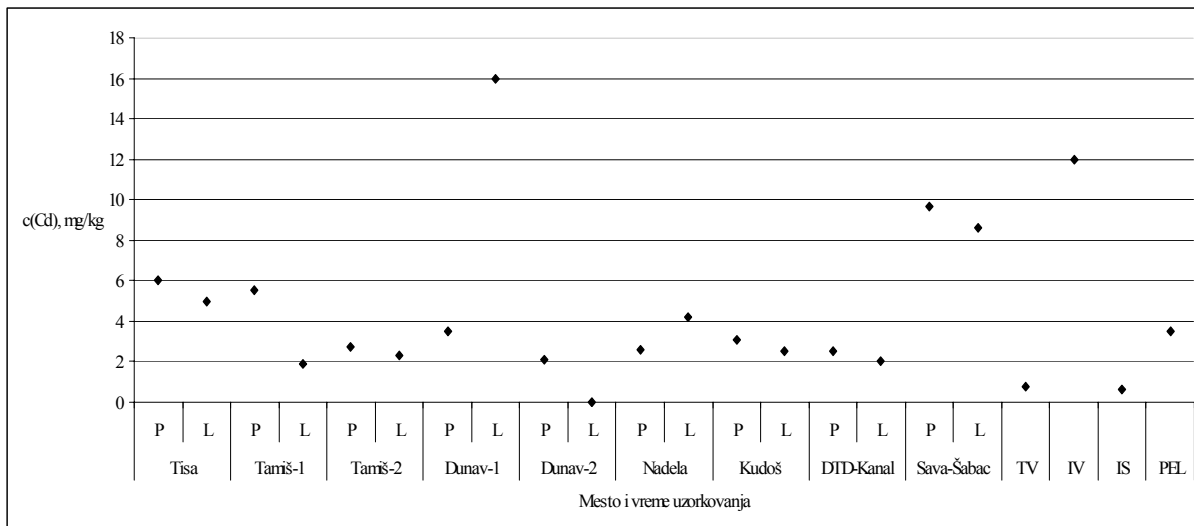
Holandska regulativa obuhvata dve numeričke vrednosti: ciljnu i interventnu. Ciljna vrednost je niža vrednost, osnovna koncentracija ispod koje se zna ili pretpostavlja da element/jedinjenje ne utiču na prirodne osobine sedimenta. Interventna vrednost je viša vrednost, maksimalna tolerantna koncentracija iznad koje se zahteva remedijacija. Ove dve vrednosti za metale (Cd, Cu, Ni, Zn, Cr, Hg, Pb) zavise od sadržaja gline i organske materije. U skladu sa holandskim sistemom, klase i vrednosti su definisane za "standardni" sediment, sa 10% organske materije i 25% gline.

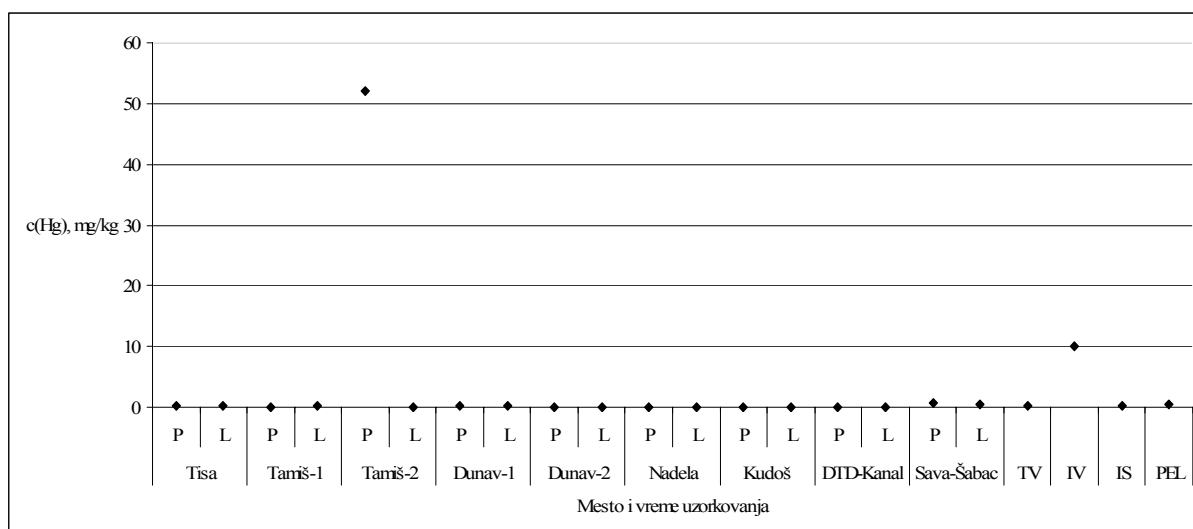
Pri oceni kvaliteta sedimenta vrednosti za standardni sediment se prevode u vrednosti za aktuelni sediment na osnovu određenog sadržaja organske materije (izmerene kao izgubljeni procenat mase nakon volatilizacije, računato preko suve mase sedimenta) i sadržaja gline (maseni procenat čestica manjih od 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.

Koncentracija kadmijuma je relativno visoka (1.9 do 16 mg kg⁻¹). Ona je iznad ciljne vrednosti u svim uzorcima i iznad interventne vrednosti na lokaciji Dunav-1 (16 mg kg⁻¹).

Sadržaj hroma varira od 17 mg kg^{-1} do 160 mg kg^{-1} , olova od 20 do 200 mg kg^{-1} , i nikla od 16 do 130 mg kg^{-1} . Iako su ove koncentracije iznad holandske ciljne vrednosti u 43% uzoraka za hrom, 33% za olovo i 76% za nikal, koncentracije nisu prelazile interventnu vrednost.







Slika 17. Sadržaj Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn u sedimentu tokom perioda uzorkovanja (P-prolećni period uzorkovanja, L-letnji period uzorkovanja), holandske vrednosti za kvalitet sedimenta (TV-ciljna vrednost, IV- interventna vrednost) i kanadske preporuke za sediment (IS-privremena preporuka za sediment, PEL – nivo verovatnog efekta).

Sadržaj bakra bio je između 17 mg kg^{-1} i 410 mg kg^{-1} , a u Nadeli ($290\text{-}410 \text{ mg kg}^{-1}$) i DTD-kanalu ($220\text{-}240 \text{ mg kg}^{-1}$) iznad interventne vrednosti. U drugim uzorcima koncentracija bakra je uglavnom bila povećana u odnosu na holandsku ciljnu vrednost (81% uzoraka).

Sadržaj cinka varirao je od 58 mg kg^{-1} do 1100 mg kg^{-1} . Koncentracija cinka je u 71% uzoraka iznad holandske ciljne vrednosti dok je u uzorcima Nadela ($980\text{-}1100 \text{ mg kg}^{-1}$) i DTD-kanal ($800\text{-}880 \text{ mg kg}^{-1}$) iznad holandske interventne vrednosti (720 mg kg^{-1}).

Sadržaj žive je iznad interventne vrednosti u sedimentu Tamiša-2 (52 mg kg^{-1}), dok je u sedimentu Save koncentracija iznad ciljne vrednosti.

Gvožđe i mangan su prisutni u prirodnim koncentracijama i za njih ne postoje standardi: gvožđe od 1.9 g kg^{-1} do 29 g kg^{-1} , mangan od 180 mg kg^{-1} do 730 mg kg^{-1} .

U kanadskim preporukama (CCME, 1995) za svaki parametar, definisane su dve vrednosti: niža koja je nazvana privremena preporuka kvaliteta sedimenta – ISQGs i viša vrednost PEL (verovatna vrednost negativnog efekta). Kada su u sedimentu koncentracije određenih parametara iznad PEL vrednosti, može se očekivati a i često se dešava negativan biološki efekat.

Poređenjem sa kanadskim preporukama za kvalitet sedimenta i zaštitu akvatičnog života (CCME, 1995), sadržaj metala je bio iznad nivoa verovatnog efekta (PEL) u 47% uzoraka za Cd, 23% za zink i olovo, 18% za hrom i 12% za živu. Kanadske preporuke ne obuhvataju nikal ali su strožije u odnosu na maksimalno dozvoljene koncentracije kadmijuma, hroma, olova i žive.

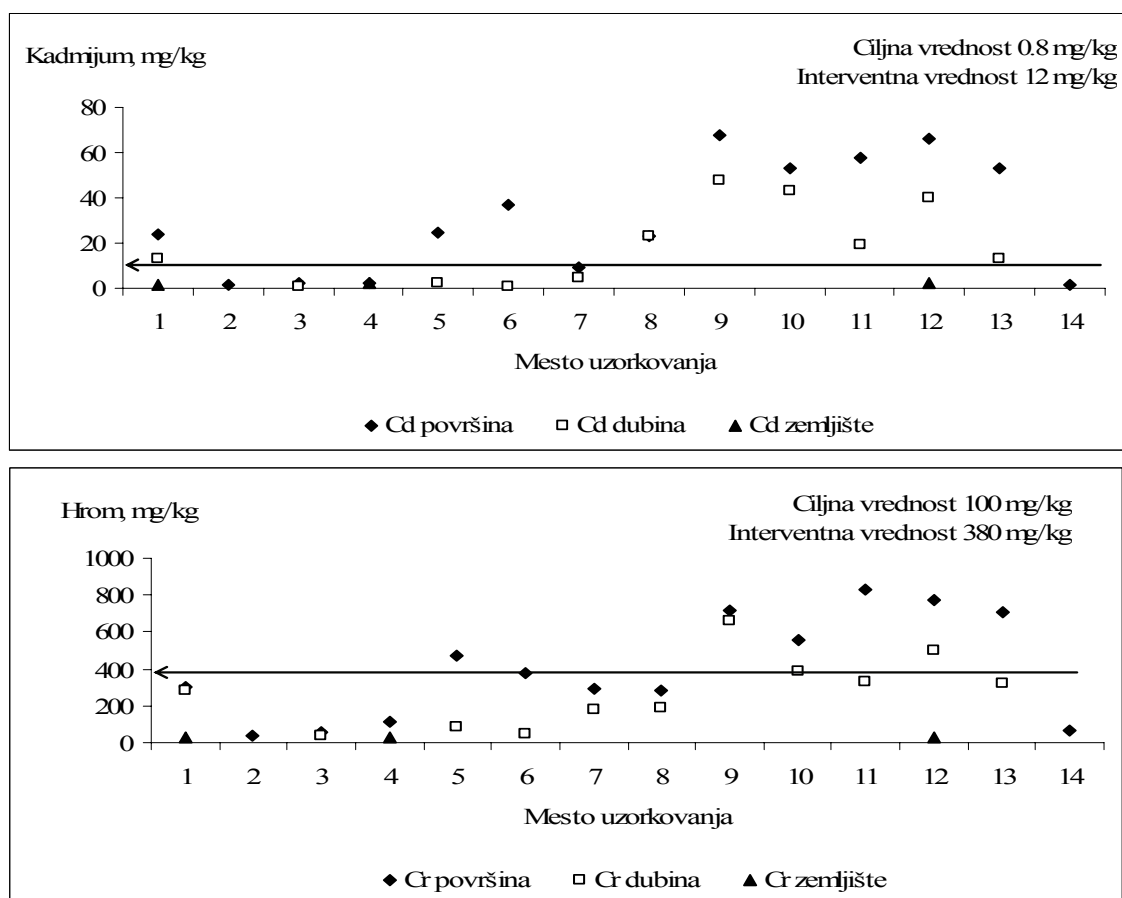
Koncentracije sledećih metala su iznad PEL vrednosti za: cink (Nadela, Kudoš, $800\text{-}1100 \text{ mg kg}^{-1}$), kadmijum (Tisa, Dunav-1, Sava-Šabac, oba perioda uzorkovanja, $3.5\text{-}16 \text{ mg kg}^{-1}$; Tamiš, prolećni period uzorkovanja, 5.5 mg kg^{-1} , Nadela, letnji period, 4.2 mg kg^{-1}), hrom (Sava-Šabac i Kudoš u prolećnom periodu, $110\text{-}160 \text{ mg kg}^{-1}$; Tisa-1 u letnjem periodu, 98 mg kg^{-1}), bakar (Nadela i DTD-kanal, oba perioda uzorkovanja, $220\text{-}410 \text{ mg kg}^{-1}$), olovo (Tisa i

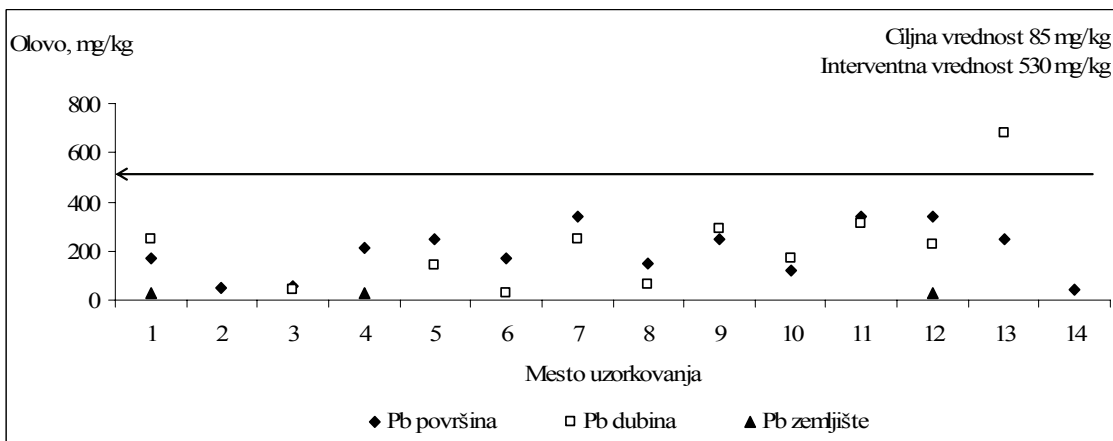
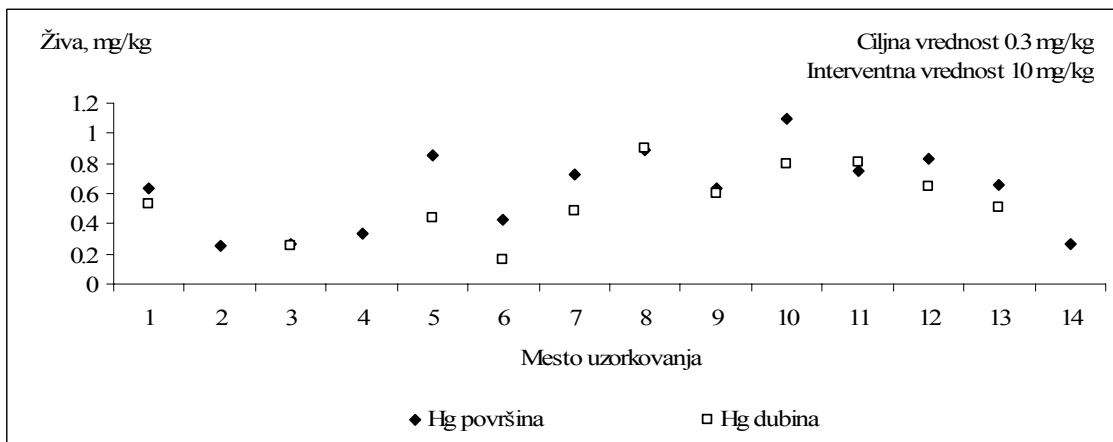
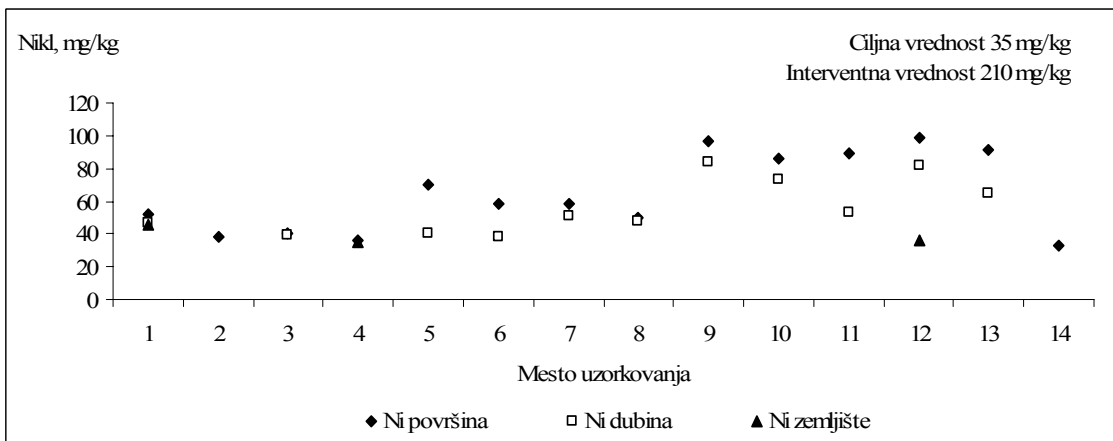
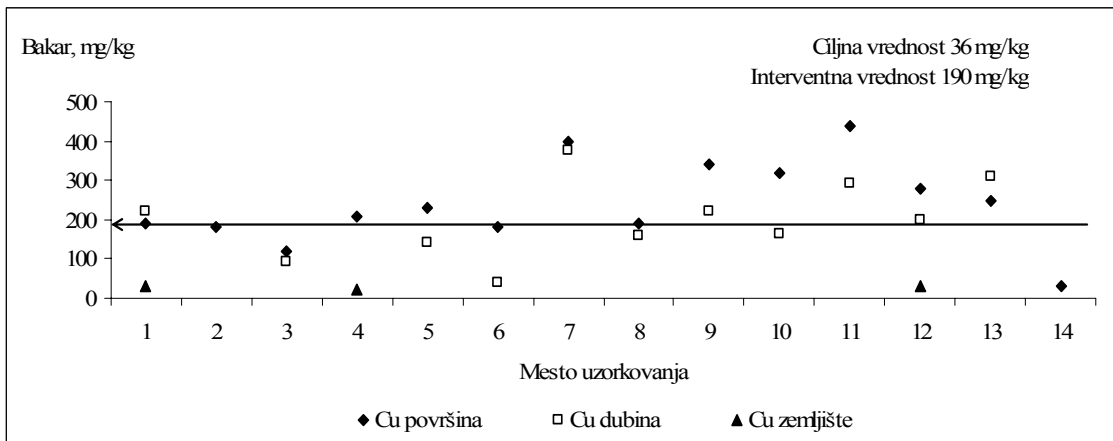
Sava-Šabac, oba perioda uzorkovanja, 92-200 mg kg⁻¹) i živu (Tamiš i Sava-Šabac, 0.60-52 mg kg⁻¹).

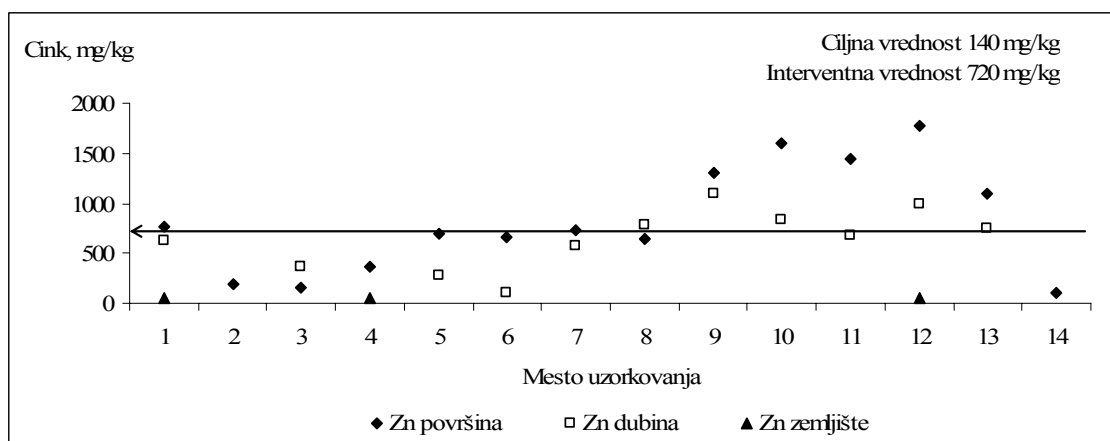
Poređenjem holandskih i kanadskih preporuka možemo zaključiti da su prema kanadskim preporukama koncentracije kadmijuma, hroma, olova i žive u većem procentu iznad gornje maksimalno dozvoljene koncentracije (PEL) kada se smatra da je verovatan negativan efekat usled prisustva povećanih koncentracija 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.

Ukoliko posmatramo pseudo-ukupni sadržaj metala u sedimentu kanala Begej možemo zaključiti da je visok sadržaj metala, pre svih hroma, bakra, kadmijuma i cinka (slika 18), u uzorcima 1 i 4-13. Sadržaj u površinskom sedimentu je generalno povećan u odnosu na sadržaj metala u dubini, osim na pojedinim lokacijama za sledeće metale: olovo (uzorci 1, 9, 10, i 13), bakar (uzorci 1 i 13) i cink (3 i 8).







Slika 18. Sadržaj kadmijuma, hroma, bakra, žive, nikla, olova i cinka u sedimentu i referentnim uzorcima zemljišta, holandska ciljna i interventna vrednost (←)

Sadržaj kadmijuma je bio generalno visok i kretao se u širokom opsegu od 0.88 do 66 mg kg⁻¹. Koncentracija je uglavnom bila iznad ciljne vrednosti kako za površinski tako i za sediment iz dubine i iznad interventne vrednosti u većini uzoraka (lokacije 1, 8-13; površinski i dubinski sediment).

Koncentracija hroma je za 64% površinskih i dubinskih uzoraka iznad holandske interventne vrednosti. Na nekim lokacijama, posebno u delu lokacija od 9 do 13, koncentracija hroma je iznad interventne vrednosti, u 50% površinskih i 30% dubinskih uzoraka.

Koncentracija bakra se kretala od 42 mg kg⁻¹ do 940 mg kg⁻¹, premašujući holandske interventne vrednosti u sledećim uzorcima: 1 (površinski sediment), 4-5 (dubinski sediment) i 7, 9-13 (površinski i dubinski sediment). Prema tome, 64% površinskih i 54% dubinskih uzorka imaju sadržaj bakra iznad interventne vrednosti.

Koncentracija olova je između 28 mg kg⁻¹ i 680 mg kg⁻¹, ali samo uzorak sa lokacije 13 (dubinski sediment) prelazi interventnu vrednost.

Sadržaj cinka varira od 100 mg kg⁻¹ do 1770 mg kg⁻¹, a određeni broj uzoraka, posebno onih sa lokacija 8-13, pokazuje nivoe iznad interventnih. Koncentracija cinka u 57% površinskih i 36% dubinskih uzoraka prelazi ovu vrednost.

Trend promene u sadržaju žive je sličan onom za bakar i hrom: povećane vrednosti na lokaciji 1, minimumi na lokaciji 4 i zatim povećanje prema granici (lokacija 13). Međutim, koncentracije žive nisu prešle interventnu vrednost.

Što se tiče gvožđa i mangana, nema preporuka za ove metale. Oni se nalaze u prirodnim koncentracijama: gvožđe od 2.3 g kg⁻¹ do 31 g kg⁻¹, i mangan od 190 mg kg⁻¹ do 790 mg kg⁻¹.

U poređenju sa kanadskim preporukama za kvalitet sedimenta i zaštitu akvatičnog života (CCME, 1995) koncentracije metala su uglavnom iznad verovatnog nivoa dejstva (PEL), posebno uzorci sa lokacija 7-13. U odnosu na holandske preporuke kriterijumi za cink, kadmijum, hrom, olovo i živu su rigorozniji pa su i češća odstupanja od gornje preporučene vrednosti.

U sledećim procentima su povećane koncentracije metala u odnosu na PEL u površinskim uzorcima za: kadmijum (74% uzoraka), hrom (86% uzoraka), bakar (57% uzoraka), olovo i cink (79% uzoraka). Za dubinske uzorke procenat odstupanja koncentracije metala od PEL je sledeći: kadmijum (64% uzoraka), hrom (73% uzoraka), bakar (54% uzoraka), olovo (73% uzoraka) i cink (82%). Na osnovu ovih prekoračenja PEL vrednosti može se zaključiti da je verovatan negativan efekat metala u pojedinim uzorcima.

Da bi se uporedile koncentracije metala, urađene su međulaboratorijske analize u dve nezavisne laboratorije: jedna u laboratoriji za Hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine; Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu a druga u Laboratoriji za instrumentalnu analizu u Nacionalnom istraživačkom i razvojnom institutu za industrijsku ekologiju u Bukureštu (Rumunija). Primenjeni su različiti analitički instrumenti i tehnike digestije. Komparacija rezultata bila je zadovoljavajuća (Rončević i dr., 2004).

Sadržaj Hg, Fe, i Mn nije značajno varirao sa lokacijom sedimenta vodotoka Vojvodine (p-vrednosti između 0.11025 i 0.55860 Tabela 8). S druge strane, lokacije su imale snažan uticaj na distribuciju Cd, Cr, Cu, Ni, i Zn (p-vrednosti između $1.69 \cdot 10^{-6}$ i 0.00292).

Tabela 8. Statistička analiza zavisnosti sadržaja metala od lokacije

Sadržaj metala	Lokacija	
	p-vrednost	Značajna razlika
Cd	0.00292	Da
Cr	0.00252	Da
Cu	$3.1 \cdot 10^{-6}$	Da
Hg	0.55860	Ne
Ni	0.00265	Da
Pb	$3.0 \cdot 10^{-4}$	Da
Zn	$1.7 \cdot 10^{-6}$	Da
Fe	0.11002	Ne
Mn	0.19425	Ne

Sadržaj Pb, Fe, i Mn u sedimentu kanala Begej nije značajno varirao sa dubinom uzorkovanja (p-vrednosti su između 0.125460 i 0.694760 za lokacije, i između 0.367940 i 0.969209 za dubinu, tabela 9). S druge strane, lokacija i dubina su imale snažan uticaj na distribuciju Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, i Zn. Tako, sadžaj ovih metala varira značajno u odnosu na mesto uzorkovanja (p-vrednosti su između 0.000284 i 0.007291) i dubinu (p-vrednosti između 0.001314 i 0.013567).

Tabela 9. Statistička analiza zavisnosti sadržaja metala od lokacije i dubine uzorkovanja

Sadržaj metala	Lokacija		Dubina	
	p-vrednost	Značajna razlika (na nivou od 0.05)	p-vrednost	Značajna razlika (na nivou od 0.05)
Cd	0.001837	Da	0.001591	Da
Cr	0.002297	Da	0.001914	Da
Cu	0.002894	Da	0.013567	Da
Hg	0.000574	Da	0.007128	Da
Ni	0.000284	Da	0.001314	Da
Pb	0.125460	Ne	0.969209	Ne
Zn	0.007291	Da	0.009216	Da
Fe	0.615039	Ne	0.367940	Ne
Mn	0.694760	Ne	0.450609	Ne

Poređenjem koncentracije pojedinih metala u sedimentu kanala Begej sa njihovim koncentracijama u referentnom zemljištu možemo zaključiti da su koncentracije u sedimentu znatno veće (slika 18).

Ako poredimo prosečne koncentracije u referentnim uzorcima (jer su relativne standardne devijacije srednjih vrednosti u referentnim uzorcima manje od 5%) sa pojedinačnim koncentracijama metala u sedimentu, može se zaključiti da su druge esencijalno povećane na većini lokacija: Cd (2-34 puta), Pb (1.4-23 puta), Zn (2-31 puta), Cr (1.3-27 puta), Cu (1.4-15 puta) i Ni (do 2.5 puta). Ovo ukazuje da je povećana koncentracija antropogenog porekla. Koncentracije nekih metala na pojedinim lokacijama su blizu koncentracijama istih u referentnim uzorcima: Cd (uzorci 2 i 4, površinski sediment; 3 i 6, dubinski sediment) i Ni (uzorci 2, 4 i 14, površinski sediment; uzorci 5 i 6, dubinski sediment; uzorci 3, površinski i dubinski sediment).

Rezultati klasifikacije sedimenta vodotokova Vojvodine su prikazani u tabeli 10, prikazujući kontaminante koji su odgovorni za pripadnost određenoj klasi. U skladu sa holandskim sistemom, neki uzorci su u klasi izuzetnog zagađenja usled povećanih koncentracija kadmijuma, bakra, cinka i hroma (klasa 4).

U skladu sa holandskom klasifikacijom 48% analiziranog sedimenta je veoma zagađeno (klasa 4). Na nekim lokacijama klasa sedimenta ostaje ista tokom oba perioda uzorkovanja, dok je za neke lokacije ona povećana u letnjem periodu: Dunav-1 i Sava-Šabac usled povećane koncentracije kadmijuma u tom periodu.

Tabela 10. Konačna klasifikacija sedimenta

Uzorak	Period uzorkovanja	Klasa	Parametar koji određuje klasu	Uzorak	Period uzorkovanja	Klasa	Parametar koji određuje klasu
Tisa-1	P	2	svi	Dunav-1	P	2	svi
	L	2	svi		L	4	Cd
Tamiš-1	P	2	svi	Dunav-2	P	2	svi
	L	2	svi				
Tamiš-2	P	4	Hg	Nadela	P	4	Zn, Cu
	L	2	svi		L	4	Zn, Cu
DTD-Kanal	P	4	Cd, Zn, Cu	Kudoš	P	2	svi
	L	4	Cd, Zn, Cu		L	2	svi
Sava-Šabac	P	3	Ni, Cd				
	L	4	Cd				

Zagađenje je klasifikovano prema holandskoj shemi evaluacije (*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*): klasa 0, nema zagađenja; klasa 1, neznatno zagađenje; klasa 2, umereno zagađenje; klasa 3, teško zagađenje; klasa 4, ekstremno zagađenje. P-prolećni period uzorkovanja, L-letnji period uzorkovanja.

Rezultati klasifikacije sedimenta kanala Begej su prikazani u tabeli 11. Osim za lokacije 2, 3 i 14, u odnosu na holandske standarde, sediment je zagađen metalima, posebno kadmijumom, bakrom, cinkom i hromom (klasa 4). Prema klasi zagađenja, oko 72% svih uzoraka (78% površinskih i 64% dubinskih) u kanalu Begej su klase 4.

Tabela 11. Konačna klasifikacija sedimenta

Uzorak	Klasa, površina	Parametar koji određuje klasu, površina	Klasa, dno	Parametar koji određuje klasu, dno
1	4	Cd, Cu, Zn	4	Cd, Cu
2	3	Cu		Nema uzorka
3	3	Cu	2	Cu
4	4	Cu		Nema uzorka
5	4	Cd, Cr, Cu	3	Cu
6	4	Cd	2	Cu, Ni
7	4	Cu	4	Cu
8	4	Cd, Cu	4	Cd, Cu, Zn
9	4	Cd, Cr, Cu, Zn	4	Cd, Zn
10	4	Cd, Cr, Cu, Zn	4	Cd, Zn
11	4	Cd, Cu, Zn	3	Cd, Cu
12	4	Cd, Cr, Cu, Zn	4	Cd, Cr, Cu, Zn
13	4	Cd, Cr, Cu, Zn	4	Cd, Cu, Pb
14	1	Cd, Hg		Nema uzorka

Zagađenje je klasifikovano prema holandskoj shemi evaluacije (*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*): klasa 0, nema zagađenja; klasa 1, neznatno zagađenje; klasa 2, umereno zagađenje; klasa 3, teško zagađenje; klasa 4, ekstremno zagađenje.

5.1.3. Procena potencijalne toksičnosti/biodostupnosti metala u sedimentu

Potencijalna mobilnost i toksičnost sedimenta je direktno povezana sa odnosom $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ za sediment (*Di Torro i dr., 1992; Berry i dr., 1996; USEPA, 2001a; 2004a*). Korišćenje ukupne, odnosno pseudo-ukupne koncentracije metala u sedimentu kao meru njegove toksičnosti i sposobnosti bioakumulacije je problematična jer različiti sedimenti pokazuju različit stepen biodostupnosti za isti ukupan sadržaj metala (*Di Torro i dr., 1990*).

AVS je jedna od najvažnijih komponenti koja kontroliše aktivnost i dostupnost metala u pornoj vodi. Sulfid reaguje sa nekoliko metalnih katjona (Cd, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn) i gradi visoko nerastvorna jedinjenja, koja se smatraju bionedostupnim (*Allen i dr., 1993, Ankley i dr., 1996; Berry i dr., 1996, USEPA, 2004a*).

Potvrđeno je da ovi metali (*Di Torro i dr., 1990*) ne pokazuju toksičnost sve dok se rezervoar sulfide ne potroši (na primer, dok molarna koncentracija metala ne pređe molarnu koncentraciju sulfida). Polazeći od ove pretpostavke razvijene su laboratorijske tehnike merenja razlike SEM koncentracije i AVS koncentracije u uzorcima radi određivanja potencijalne toksičnosti.

Da bi se odredio potencijalni efekat metala na bentičke vrste, molarna koncentracija AVS ($[\text{AVS}], \mu\text{mol g}^{-1}$) poredi se sa sumom SEM molarnih koncentracija ($[\text{SEM}], \mu\text{mol g}^{-1}$) pet metala: Cd, Cu, Ni, Zn i Pb. Živa je isključena iz AVS komparacija jer drugi faktori imaju

značajnu ulogu u određivanju bioakumulacionog potencijala žive. Specifično, pod određenim uslovima, živa se vezuje za organsku metil grupu i postaje lako dostupna živim organizmima.

Kada je odnos $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}] < 1$, akutna toksičnost usled teških metala postaje malo verovatna. S druge strane, sediment se može smatrati potencijalno toksičnim kada je odnos > 1 (Di Toro i dr., 1990; Ankley i dr., 1996).

Parametri koji određuju biodostupnost/toksičnost metala u sedimentu vodotokova Vojvodine (rezultati SEM i AVS analiza) su prikazani u tabelama 12 i 13.

Koncentracija metala koji se mogu ekstrahovati kiselom ekstrakcijom varira od sedimenta do sedimenta ($3.10\text{-}16.0 \mu\text{mol g}^{-1}$). Oko 40% ispitivanih uzoraka sedimenta ima AVS nivo preko $10 \mu\text{mol g}^{-1}$. AVS sadržaj varira tokom godine (3-13%), što dodatno komplikuje adekvatnu implikaciju AVS.

AVS je pod uticajem ne samo vremena uzorkovanja nego i dinamičkog ponašanja vodenog stuba (kolone) iznad sedimenta. Brzina toka površinskih voda reke je veća u odnosu na ostale sisteme, što uglavnom zavisi od vremenskih uslova. Veće varijacije AVS su znatno uočljivije u većim sistemima (Dunav, Sava Šabac) u poređenju sa drugim sistemima. Takođe ΣSEM nivoi variraju tokom godine, od $3.71 \mu\text{mol g}^{-1}$ do $13.0 \mu\text{mol g}^{-1}$.

Odnos SEM/AVS raste od proleća do leta u uzorcima Tisa-1, Tamiš-1, Nadela i Kudoš, a smanjuju se u Dunav-1 i DTD-Kanal, dok ostaje konstantan u sedimentu sa lokacija Tamiš-2 i Sava-Šabac. Iako odnos $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$ varira od 0.4 do 3.3, manji je od 1 u 65% uzoraka.

Kako je već napomenuto, sediment pokazuje varijacije i u AVS i u SEM koncentracijama tokom godine, a SEM/AVS odnos zadržava sličan trend. Kao što se vidi iz tabela 12 i 13, mesta (lokacije) sa $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 1$ su već priznate kao lokacije visokog rizika prema holandskim standardima: Nadela i DTD-Kanal. Uzorci sa lokacija Tamiš-2 i Dunav-1 imaju odnos $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}] < 1$, uprkos visokoj vrednosti klase prema holandskom sistemu klasifikacije.

Prema USEPA (USEPA, 2004a), ocena potencijalne toksičnosti metala je zasnovana na razlici odgovarajućih SEM i AVS molarnih koncentracija. Prema ovom pristupu svaki uzorak ulazi u tri kategorije (grupe): moguć negativan efekat na akvatični život (grupa 1), verovatan negativan efekat na akvatični život (grupa 2) i bez negativnog efekta. Prema USEPA evaluaciji, kada je $\Sigma[\text{SEM}]-[\text{AVS}]$ veće od 5, mesto uzorkovanja se klasifikuje kao grupa 1. Ako je odnos $\Sigma[\text{SEM}]-[\text{AVS}]$ između 0 i 5, mesto uzorkovanja se klasifikuje kao grupa 2. Ako je odnos $\Sigma[\text{SEM}]-[\text{AVS}]$ manji od 0, mesto uzorkovanja se klasifikuje kao grupa 3.

Sa ove tačke gledišta, sedimenti sa $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 1$ pripadaju grupi, sa verovatnim negativnim efektom na akvatični život (USEPA, 2004a). Za druge uzorke se to ne može reći.

Uočljiva je dominacija SEM(Zn) u odnosu na ostale metale u svim uzorcima ($1.81 - 7.85 \mu\text{mol g}^{-1}$). Samo za cink odnos SEM(Zn)/AVS u uzorcima Nadela i DTD-Kanal je > 1 , ukazujući na moguće prisustvo cinka u pornoj vodi i njegov negativan efekat. Za druge metale SEM(Cu), SEM(Pb) i SEM(Cd) su znatno niži, sa nešto povećanim vrednostima SEM(Ni).

Tabela 12. Parametri koji određuju biodostupnost/toksičnost metala u sedimentu tokom prolećnog perioda uzorkovanja

Uzorak	[SEM _{Ni}]/R	[SEM _{Cd}]/R	[SEM _{Zn}]/R	[SEM _{Pb}]/R	[SEM _{Cu}]/R	[AVS]	Σ[SEM _i]	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Tisa-1	1.41/0.1	0.02/0.001	5.65/0.4	0.01/0.001	0.16/0.01	14.1	7.25	0.5	<0	86.7	6.80
Tamiš-1	1.38/0.1	0.01/0.001	2.77/0.2	0.68/0.05	0.69/0.05	13.8	5.53	0.4	<0	266	5.67
Tamiš-2	2.10/0.2	0.04/0.003	5.40/0.4	0.14/0.01	0.27/0.02	13.6	7.95	0.6	<0	252	5.42
Dunav-1	1.24/0.1	0.06/0.004	5.60/0.5	0.65/0.06	0.37/0.03	11.2	7.90	0.7	<0	185	5.72
Dunav-2	1.02/0.1	0.02/0.02	3.06/0.4	0.45/0.04	0.98/0.19	10.2	5.53	0.6	<0	173	5.51
Nadela	3.84/0.8	0.10/0.001	6.24/1.3	0.42/0.09	0.81/0.20	4.80	11.4	2.4	6.6	92.9	4.57
Kudoš	0.41/0.1	0.01/0.002	2.24/0.6	0.62/0.02	0.86/0.20	4.31	4.14	0.6	<0	123	4.40
DTD-Kanal	3.07/0.5	0.06/0.02	5.89/1.9	0.80/0.26	0.26/0.15	3.10	10.1	3.3	7.0	140	10.2
Sava-Šabac	1.55/0.2	0.07/0.01	4.65/0.6	0.40/0.05	0.10/0.52	7.75	6.67	0.9	<0	110	5.02

Tabela 13. Parametri koji određuju biodostupnost/toksičnost metala u sedimentu tokom letnjeg perioda uzorkovanja

Uzorak	[SEM _{Ni}]/R	[SEM _{Cd}]/R	[SEM _{Zn}]/R	[SEM _{Pb}]/R	[SEM _{Cu}]/R	[AVS]	Σ[SEM _i]	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Tisa-1	1.76/0.1	0.12/0.01	7.85/0.5	0.63/0.04	0.76/0.05	16.0	11.1	0.7	<0	82.1	6.86
Tamiš-1	1.69/0.1	0.21/0.01	5.32/0.3	0.98/0.10	0.69/0.05	14.8	8.89	0.6	<0	260	5.70
Tamiš-2	2.10/0.1	0.04/0.002	5.69/0.4	0.54/0.04	0.57/0.04	14.8	8.84	0.6	<0	260	5.30
Dunav-1	1.04/0.1	0.06/0.004	5.24/0.5	0.45/0.03	0.37/0.03	12.9	7.16	0.6	<0	180	5.60
Nadela	3.70/0.9	0.10/0.02	7.44/1.5	0.62/0.12	1.11/0.22	4.99	13.0	2.6	7.98	96.0	4.68
Kudoš	0.41/0.1	0.01/0.002	1.81/0.4	0.62/0.13	0.86/0.20	4.63	3.71	0.7	<0	120	4.62
DTD-Kanal	3.07/0.90	0.06/0.02	5.06/1.6	0.80/0.25	0.26/0.81	3.19	9.25	2.9	6.06	140	9.60
Sava-Šabac	1.05/0.12	0.07/0.01	4.38/0.5	0.40/0.05	0.10/0.01	8.68	7.64	0.8	<0	115	5.43

[SEM_i] (μmol g⁻¹); R = [SEM_i]/[AVS]; [AVS] (μmol g⁻¹); Σ[SEM_i] = SEM (Cd)+SEM (Cu)+SEM (Ni)+SEM (Pb)+SEM (Zn) (μmol g⁻¹); R₁ = Σ[SEM_i]/[AVS]; R₂= Σ[SEM_i]-[AVS]; R₃= [Fe]/[AVS] i R₄ = [Mn]/[AVS]

Parametri koji određuju biodostupnost/toksičnost metala u sedimentu (rezultati SEM i AVS analiza) uzoraka 1, 6, 9 i 13 (površinski i dubinski sediment) i 4 i 14 (površinski sediment) kanala Begej su prikazani u tabeli 14.

Za većinu uzoraka odnos $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ je veći u uzorku sa površine u odnosu na vrednosti za uzorke u dubini. Ovo ukazuje da je potencijalna mobilnost metala veća u gornjim slojevima sedimenta. Kao što se vidi iz tabele 14, odnos $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ je > 1 na nekoliko lokacija koje su se već pokazale kao lokacije sa povećanim rizikom po okolinu u odnosu na holandske standarde: lokacija 1 (površinski i dubinski sediment), i lokacije 9 i 13 (površinski sediment). Ostali uzorci imaju odnos $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}] < 1$, uprkos visokoj klasi prema holandskim standardima.

Nizak udeo $[\text{SEM}_i]$ u odnosu na ukupnu koncentraciju metala ($< 55\%$) ukazuje da su metali vezani za relativno inertnu fazu, i ukazuju na njihovu limitiranu biodostupnost (*Liu i dr., 1999*).

Koncentracija AVS je generalno povećana u površinskim slojevima sedimenta u poređenju sa dubinskim. Ovo je u skladu sa literaturnim podacima prema kojima je površinska koncentracija AVS povećana u odnosu na koncentracije u dubljim slojevima, verovatno od bioturbacije bentičkih organizama (*Howard i Evans, 1993; Hansen i dr., 1996; Peterson i dr., 1996; Yu i dr., 2001; Fang i dr., 2005*). Samo na lokaciji 1, koncentracija AVS je veća na površini ($3.73 \mu\text{mol g}^{-1}$) nego u dubljem sloju ($3.42 \mu\text{mol g}^{-1}$) sedimenta. Slične situacije su zabeležene i u nekim drugim ispitivanjima (*Yu i dr., 2001, Machado i dr., 2004*).

Sa USEPA aspekta, napred pomenuti uzorci sa $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 1$ pripadaju grupi 2, sa "verovatnim negativnim efektima na akvatični život" (*USEPA, 2004a*). Drugi uzorci ne pokazuju takav uticaj.

Zbog ograničenja dostupnih metoda merenja kvaliteta sedimenta i metoda procene, USEPA karakteriše ovaj pristup kao skenirajući. Ova vrsta analize identifikuje mnoge potencijalne probleme koji se opet mogu a ne moraju pokazati značajnim tokom daljih analiza. Tako, klasifikacija uzoraka u ovom pristupu ne smatra se definitivnom, ali je treba uključiti u procene kvaliteta sedimenta.

U uzorcima sedimenta Begeja je kao i uzorcima sedimenta Vojvodine jasna dominacija SEM(Zn) u odnosu na ostale metale ($0.33 - 6.6 \mu\text{mol g}^{-1}$). Samo za ovaj metal odnos SEM(Zn)/AVS u uzorcima 1, 9 i 13 je > 1 , ukazujući na moguće prisustvo cinka u pornoj vodi i negativan efekat. Za druge metale, SEM(Ni), SEM(Pb) i SEM(Cd) su znatno niže, sa nešto povećanim vrednostima za SEM(Cd) na lokaciji 9. SEM(Pb) je relativno stabilna ($0.002-0.08 \mu\text{mol g}^{-1}$), sa nešto većim vrednostima u dubinskom sedimentu na lokaciji 13 ($0.36 \mu\text{mol g}^{-1}$).

Međutim, ne pokazuju svi uzorci sa odnosom $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 1$ povećanu toksičnost jer postoji niz drugih faza u sedimentu za koje se vezuju metali kao što su različiti oblici Fe i Mn (*Ankley i dr., 1996; Leonard i dr., 1996; Chapman i dr., 1998*). Odnosi Mn i AVS ($0.81-5.67$), i posebno Fe i AVS ($82.3 - 266$) (tabela 14), su mnogo viši u odnosu na odnose drugih metala i AVS-a. Ovo ukazuje da odnos $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ možda precenjuje dostupnost metala (*Allen i dr., 1993; Ankley i dr., 1996, Fang i dr., 2005*). Kada je odnos $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}] < 1$, druge faze koje vezuju metale postaju značajne sa aspekta njihove potencijalne biodostupnosti, pa samim tim i toksičnosti.

Tabela 14. Parametri koji određuju biodostupnost/toksičnost metala u sedimentu

Uzorak	[SEM _{Ni}]/R/%	[SEM _{Cd}]/R/%	[SEM _{Zn}]/R/%	[SEM _{Pb}]/R/%	[SEM _{Cu}]/R/%	[AVS]	$\frac{[SEM_i]}{[AVS]}$	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1 (površina)	0.05/0.01/4.5	0.08/0.02/40	6.6/1.8/55	0.05/0.01/6.1	1.05/0.3/35	3.73	7.83	2.1	4.1	115	3.02
1 (dubina)	0.06/0.02/7.5	0.03/0.01/32	4.0/1.2/42	0.07/0.02/5.8	0.94/0.3/27	3.42	5.13	1.5	1.7	110	2.77
4 (površina)	0.03/0.01/5.0	0.004/0.001/20	1.6/0.5/30	0.03/0.01/2.9	1.1/0.3/33	3.45	2.76	0.8	<0	82.9	1.69
6 (površina)	0.03/0.01/3.0	0.06/0.01/20	2.2/0.5/20	0.04/0.01/4.9	0.56/0.1/20	4.13	2.89	0.7	<0	86.7	1.8
6 (dubina)	0.08/0.04/13	0.001/0.0007/18	0.71/0.3/42	0.07/0.003/5.5	0.21/0.1/30	4.18	1.01	0.2	<0	266	5.67
9 (površina)	0.14/0.02/8.4	0.21/0.03/35	9.4/1.2/47	0.02/0.002/1.4	1.59/0.2/30	7.57	11.36	1.5	3.8	66.2	1.42
9 (dubina)	0.08/0.02/5.6	0.16/0.04/38	3.74/1.01/33	0.08/0.02/5.7	0.77/0.2/22	7.71	4.83	0.6	<0	125	1.72
13 (površina)	0.07/0.01/4.5	0.15/0.02/32	6.29/0.94/3.0	0.07/0.01/6.0	1.48/0.22/38	6.72	8.06	1.2	1.3	82.3	0.81
13 (dubina)	0.01/0.002/1.0	0.037/0.008/34	4.7/1.02/42	0.36/0.08/11	1.37/0.3/28	6.83	6.48	0.9	<0	92.9	1.57
14 (površina)	0.02/0.02/3.5	0.003/0.003/26	0.33/0.3/22	0.002/0.002/1.0	0.08/0.08/17	1.10	0.44	0.4	<0	260	13

[SEM_i] (μmol g⁻¹); R = [SEM_i]/[AVS]; %- procenat [SEM_i] i-tog metala u odnosu na ukupnu koncentraciju metala u sedimentu; [AVS] (μmol g⁻¹); Σ [SEM_i] = SEM (Cd)+SEM (Cu)+SEM(Ni)+SEM (Pb)+SEM (Zn) (μmol g⁻¹); R₁ = Σ [SEM_i]/[AVS]; R₂= Σ [SEM_i]-[AVS]; R₃= [Fe]/[AVS] i R₄ = [Mn]/[AVS]

Sekvencijalna ekstrakciona procedura se mora koristiti kao dodatna metoda u proceni biodostupnosti metala, jer tek onda možemo zaista proceniti koliki je udeo metala vezan za najlakše biodostupne faze. Iako je uloga AVS da transformiše metale iz biološki dostupne faze u nerastvorne sulfide, sedimentni sulfidni sistem je visoko dinamičke prirode.

Metali koji su u vezani sa AVS mogu biti oslobođeni tokom oluja, izmuljavanja, oksidacije, itd. i opet mogu imati uticaj na okolinu (Fang i dr., 2005). Prilikom izmuljavanja koje je neophodno u slučaju kanala Begej kao i sedimenta DTD-kanala, Nadele i Save kod Šapca mora se voditi računa o visoko dinamičkoj prirodi sulfidnog sistema u sedimentu. Izmuljavanje, izlaganje oksidacionim uslovima će svakako povećati koncentraciju biodostupnih metala i poremetiti dinamiku sedimenta.

5.1.4. Koncentracija metala u pornoj vodi

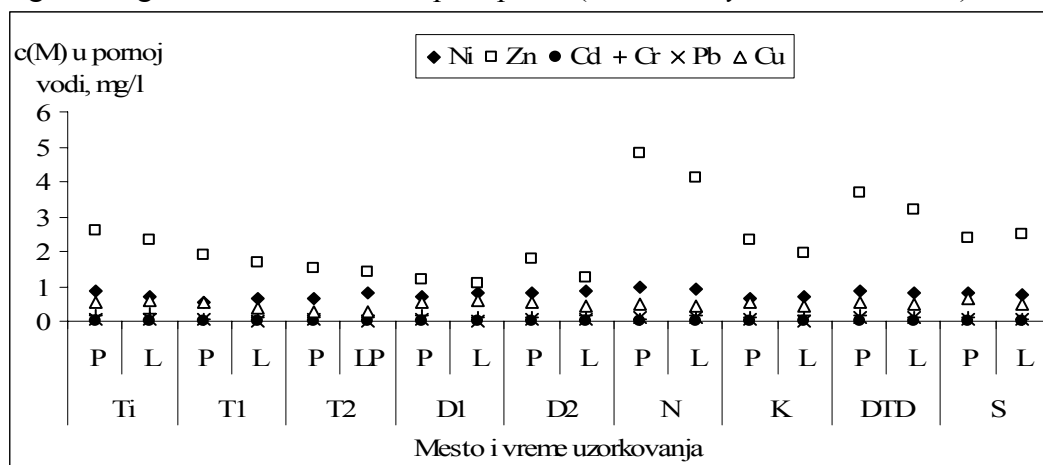
Porna voda sa lokacije Nadela i DTD-Kanal, u poređenju sa drugim mestima uzorkovanja (slika 19) ima povećane koncentracije cinka, bakra i nikla.

Povećanje koncentracije metala u pornoj vodi može doći usled:

1. povećane mobilnosti ili rastvorljivosti elemenata u sedimentu tako da je veći udeo vezanih konstituenata oslobođen u pornoj vodi i
2. povećane koncentracije konstituenata u sedimentu.

Mehanizam 1 je povezan za fizičko-hemijskim osobinama sedimenta (na primer redoks potencijal) ili sa prirodom vezivanja elementa ili inkorporacije u sedimentu. Na primer, Förstner (1983), Cheevaporn i dr. (1995), Blasco i dr. (2000), su otkrili da su metali u tragovima čije je prisustvo posledica antropogenog zagađenja lako vezani i samim tim se lako oslobađaju u pornoj vodi.

Kako ovi sedimenti nemaju visok sadržaj S, ali imaju visok sadržaj metala, verovatno je da je drugi mehanizam odgovoran za povećanu koncentraciju metala u pornoj vodi. Ovo ukazuje da su cink, nikel i bakar inkorporirani u sediment pre svega kao adsorbovane vrste, dok druge vrste grade više nerastvorne precipitate (von der Heyden i New, 2004).



Slika 19. Koncentracija (mg l^{-1}) metala (Ni, Zn, Cd, Cr, Pb, Cu) u pornoj vodi, Tisa (Ti), Tamiš-1 (T1), Tamiš-2 (T2), Dunav-1(D1), Dunav-2(D2), Nadela (N), Kudoš (K), DTD-Kanal (DTD), Sava-Šabac (S) i periodi uzorkovanja P - prolećni, L- letnji.

U tabeli 15 prikazani su rezultati testa akutne toksičnosti na uzorcima porne vode sa lokacija 1, 6 i 13 kanala Begej. Testovi su urađeni samo u uzorcima sa površine.

Tabela 15. Rezultati testa akutne toksičnosti porne vode uzoraka 1, 6 i 13 kanala Begej

Uzorak	Broj test vrsta	Broj mrtvih vrsta posle 48 h	Preživljavanje posle 48 h		
			Preživljavanje	SD	CV%
Standardna model voda	20	0	1.00	0.0000	0.0
1	20	1	0.95	0.1000	10.5
6	20	1	0.95	0.1000	10.5
13	20	2	0.90	0.1155	12.8

Iako se vrednosti osnovnih parametara kvaliteta razlikuju od kontrolnih, procenat preživelih vrsta u uzorcima porne vode sa površine na lokaciji 13 je 90% a 95% u pornoj vodi u sedimentu sa lokacije 6. Mortalitet se ne razlikuje značajno (one-way ANOVA, $p < 0.05$).

Iako su koncentracije metala u uzorcima sedimenta relativno visoke, potencijal akutne toksičnosti je nizak. Analizirani uzorci sedimenta ne sadrže supstance u akutnim toksičnim koncentracijama za analizirane vrste. Ovo se objašnjava visokim sadržajem Fe i Mn (*Di Toro i dr., 1990; Allen i dr., 1993; Ankley i dr., 1996; Fang i dr., 2005*) i gline (*Yu i dr., 2001; Prokop i dr., 2003*).

Istraživanje Lawrence Barkeley National Laboratorije takođe je pokazalo da postoje lokacije sa vrednostima SEM-AVS većim od 1 bez toksičnosti za bentičke organizme (*Grabowski i dr., 2001*). Pored toga, brojna istraživanja ukazuju da prisustvo drugih faza u sedimentu koje vezuju metale može uticati na to da odnos $\Sigma[SEM]/[AVS]$ veći od 1 ne pokazuje povećanu toksičnost (*Ankley i dr., 1996; Leonard i dr., 1996; Yu i dr., 2001*). Tako, te dodatne ključne faze, osim AVS, koje vezuju metalne jone, postaju esencijalne u predviđanju biodostupnosti metala. Ipak, ovde distribucija drugih faza (Fe i Mn-oksida, karbonata, organske materije, . . .) nije razjašnjena pa se konkretnija objašnjenja ne mogu dati. Takođe, nisu jasno definisani ni odnosi ovih faza i metala u pornoj vodi. Pošto testovi hronične toksičnosti nisu urađeni ne može se tvrditi da porna voda ima sub-letalni ili moguć hronični toksični potencijal.

5.1.5. Rezultati radioaktivnosti

Kontributori mogućeg radioaktivnog zagađenja vode poreklo iz ne-nuklearnih tehnologija: sagorevanje goriva, fosfatna đubriva i bazične hemije (TENORM). Posledice atmosferskih nuklearnih testova i Černobilskog akcidenta, posebno ^{137}Cs , mogu se akumulirati u sedimentu kanala. Rezultati dobijeni sa lokacije 1 su prikazani u tabeli 16. Srednje vrednosti aktivnosti radionuklida u uzorcima sedimenta su prikazani u tabeli 17. Rezultati koji su prikazani u tabelama 16 i 17 a odnose se na kanal Begej mogu se porediti sa podacima koji su dobijeni za dunavski sediment (*Varga i dr., 2003*) i poljoprivredno zemljište (*Bikit i dr., 2004*). U okviru statističkih varijacija, aktivnosti ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{40}K su slične u sva tri medija. Međutim, srednja aktivnost ^{137}Cs je 1.6 puta veća u Begeju nego u dunavskom sedimentu, i 3.7 puta veće od aktivnosti u vojvođanskom zemljištu. Podaci iz tabela 16 i 17 pokazuju da je aktivnost ^{238}U u sedimentu Begeja povećana. Takođe je povećan odnos $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$. Za dunavski sediment i poljoprivredno zemljište, ovaj odnos je 1.3 ± 0.3 (*Bikit i dr., 2004*), dok je za Begej 2.4 ± 0.3 .

Tabela 16. Rezultati gama-spektrometrijskih merenja u uzorcima sedimenta sa lokacije 1

Uzorak	1 (površina)	1 (dubina)		1 (površina)	1 (dubina)
Radionuklid	A[Bq/kg]		Radionuklid	A[Bq/kg]	
⁷⁵ Se	<0.26	<0.8	⁹⁵ Zr	<1.0	<0.4
¹⁴⁴ Ce	<1.9	<2.3	⁹⁵ Nb	<1.2	<0.6
¹⁴¹ Ce	<0.12	<1.06	⁵⁸ Co	<0.5	<0.4
¹²⁵ Sb	<0.8	<2.1	¹⁶⁰ Tb	<1.6	<1.4
⁷ Be	<6	<8	⁶⁰ Co	<0.29	<0.3
¹⁰³ Ru	<0.5	<1.0	²³⁸ U	73±27	79±29
¹³⁴ Cs	<1.1	<0.6	²³⁵ U	2.4±1.3	<2.7
¹²⁴ Sb	<0.6	<0.4	²²⁶ Ra	31±4	31.0±1.9
¹⁰⁶ Ru	<4	<4	²³² Th	52.1±2.9	48.7±2.8
^{110m} Ag	<0.4	<0.7	⁴⁰ K	510±30	550±40
¹³⁷ Cs	39.0±2.4	17.6±1.9			

Imajući u vidu da je ²²⁶Ra potomak ²³⁸U, ovaj rezultat ukazuje na zagađenje ²³⁸U. Ono može da vodi poreklo od osiromašenog uranijuma, ali naši rezultati isključuju tu mogućnost. Prirodni odnos aktivnosti ²³⁵U/²³⁸U je 0.0451 i u dobrom je slaganju sa izmerenim vrednostima za sediment Begeja (0.03 ± 0.02). Zato se smatra da je zagađenje od prirodnog ²³⁸U, i da potiče najverovatnije od ekstenzivne upotrebe fosfatnih đubriva iz okolnih poljoprivrednih oblasti.

Aktivnosti svih fisionih i korozionih proizvoda su ispod granica detekcije (tabela 17). Ovo ukazuje da rad nekoliko nuklearnih elektrana u regionu ne doprinosi značajno zagađenju kanala. 22 uzorka ima merljive koncentracije ¹³⁷Cs. Dominantan izvor kontaminacije ¹³⁷Cs je Černobilski akcident iz 1986. godine.

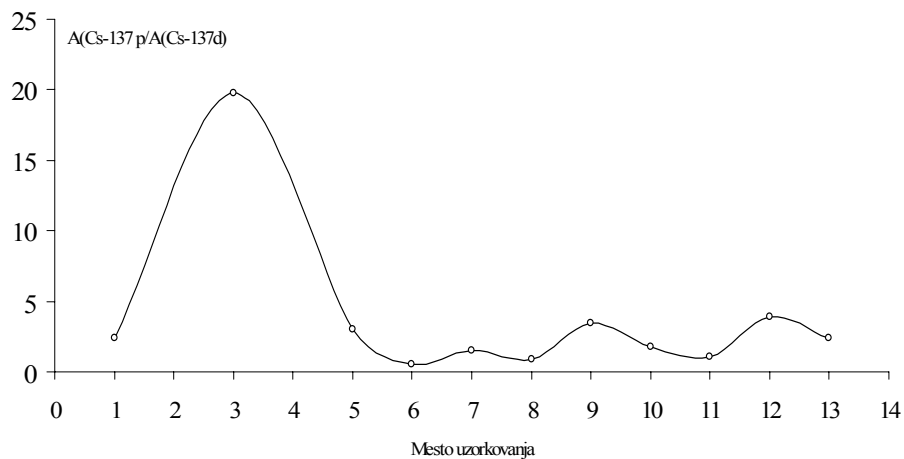
Tabela 17. Statistička analiza gama-spektrometrijskih podataka

Radionuklid	n	\bar{A}	$\delta \bar{A}$	$A_{\max}(i)$	$A_{\min}(i)$
⁷⁵ Se	-	<0.34	-	-	-
¹⁴⁴ Ce	-	<1.90	-	-	-
¹⁴¹ Ce	-	<1.10	-	-	-
¹²⁵ Sb	-	<1.5	-	-	-
⁷ Be	2	4	3	4[3.6 t]	4[24.5 t]
¹⁰³ Ru	-	<0.9	-	-	-
¹³⁴ Cs	-	<0.8	-	-	-
¹²⁴ Sb	-	<0.5	-	-	-
¹⁰⁶ Ru	-	<5	-	-	-
^{110m} Ag	-	<0.6	-	-	-
¹³⁷ Cs	22	45	74	365 (26.6 t)	<0.5 (6.9 b)
⁹⁵ Zr	-	<0.71	-	-	-
⁹⁵ Nb	-	<1.0	-	-	-
⁵⁸ Co	-	<0.8	-	-	-
¹⁶⁰ Tb	-	<1.5	-	-	-
⁶⁰ Co	-	<0.4	-	-	-
²³⁸ U	25	71	15	100(26.6 t)	53(13.3 b)
²³⁵ U	16	2.2	0.6	3.3(21.8 t)	<1.4 (15.4 b)
²²⁶ Ra	25	30	3	36(8.5 t)	25(16.8 b)
²³² Th	25	49	4	59(26.6 t)	42(13.3 t)
⁴⁰ K	25	520	48	610(6.9 b)	420(16.8 b)

n – broj uzoraka gde su radionuklidi detektovani; \bar{A} – srednja vrednost; $\delta \bar{A}$ – standardna devijacija srednje vrednosti; $A_{\max}(i)$ – maksimalna vrednost (na mestu uzorkovanja); $A_{\min}(i)$ – minimalna vrednost (na mestu uzorkovanja); <x – manje od (1.65 δ nivo detekcije)

Činjenica da se ^{137}Cs snažno vezuje za staloženi sediment (*Aarkrog i dr., 2000; Gulin i dr., 2003*) može se iskoristiti za procenu brzine sedimentacije duž kanala. Varijacije odnosa ^{137}Cs površina/dubina prikazane su na slici 20. Na većini lokacija, površinski sediment ima veće ^{137}Cs koncentracije. Ove lokacije su pokrivene “svežim” sedimentom (lokalna sedimentacija je brža nego u prošlosti). Ipak, na nekim lokacijama dubinski sediment ima veći sadržaj ^{137}Cs nego površinski. Ovo su mesta sa “starim” sedimentom (brzina sedimentacija je veća u prošlosti). Intenzivna “sveža” sedimentacija je zabeležena na lokacijama 7, 9 i 12. Na lokaciji 6 i 8, odnos površina-dubina je manji od jedan. Zanimljiva koncentracija ^{137}Cs u dubinskom sedimentu na lokaciji 3 pokazuje da je sediment skoro “spran” (izmešten u reku Tisa) otvaranjem Klek ustave.

Osnovni cilj ovog ispitivanja nije migracija ^{137}Cs već pokušaj određivanja starosti sedimenta Begeja. Totalno zanemarujući migraciju ^{137}Cs u sedimentu i prepostavljajući da je ^{137}Cs poreklom iz Černobila, prisustvo ^{137}Cs u dubinskim slojevima ukazuje da sediment u kanalu nije stariji od 17 godina.

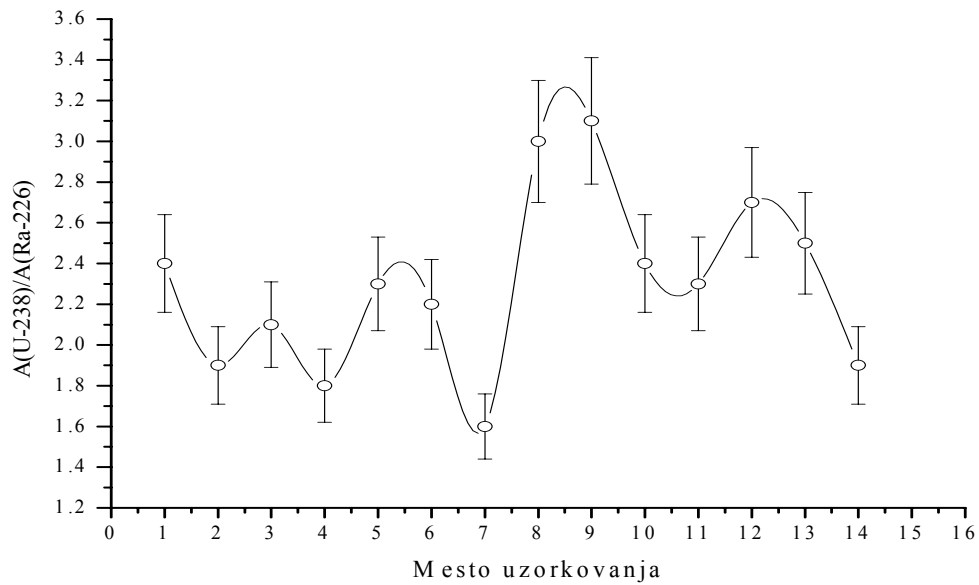


Slika 20. Varijacije odnosa aktivnosti ^{137}Cs površina/dubina duž kanala

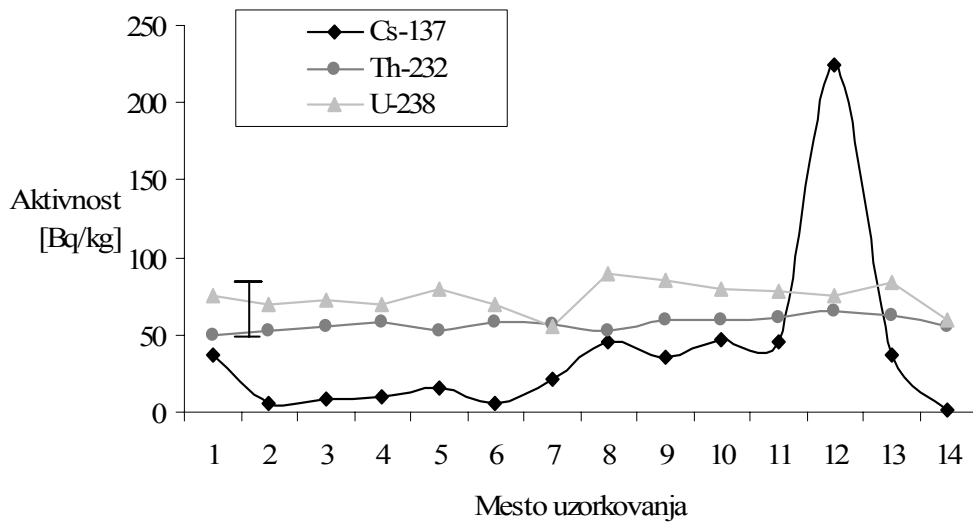
Da bi otkrili izvore kontaminanata, analiziran je odnos $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ (slika 21) i varijacije aktivnosti ^{137}Cs , ^{238}U i ^{232}Th (slika 22). Prilično uniformna ^{232}Th distribucija dokazuje njegovo prirodno poreklo.

Odsustvo stalnog povećanja ^{137}Cs , ^{238}U i $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ odnosa u pravcu rumunske granice ukazuje na difuznu depoziciju ^{137}Cs i ^{238}U na mestima sa povećanim brzinama sedimentacije. Veoma je impresivna jasna depozicija na lokaciji 12, izazvana smanjenom brzinom toka.

Na ovoj lokaciji, zabeležena je i povećana depozicija metala. Kao što se vidi na slikama 21 i 22, kriva ima sličan trend na lokacijama posle 7, sa maksimumima na mestima sa povećanim brzinama sedimentacije sa sličnim mehanizmima depozicije ^{137}Cs i ^{238}U . Na slikama, prikazani podaci su srednje vrednosti za površinske i dubinske sedimente. Na slici 21 izmerene vrednosti su povezane interpolacijom, a na slici 22 prikazana je granica greške za $A - ^{238}\text{U}$. Greške koje se odnose na podatke za ^{137}Cs i ^{232}Th su manje od simbola za njihove vrednosti aktivnosti.



Slika 21. Varijacije aktivnosti ^{238}U i ^{226}Ra duž kanala



Slika 22. Varijacije aktivnosti ^{137}Cs , ^{232}Th i ^{238}U duž kanala (srednje vrednosti za površinske i dubinske sedimente)

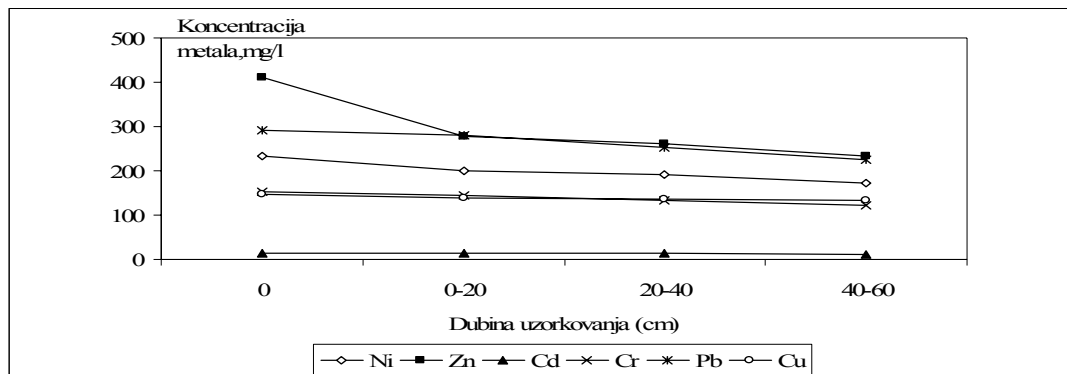
5.2. PROCENA DOSTUPNOSTI METALA U SEDIMENTU PRE PRIMENE REMEDIJACIONOG TRETMANA

U sedimentu koji je korišćen za ispitivanje efikasnosti različitih remedijacionih tretmana urađena je procena dostupnosti metala na osnovu koncentracije metala u pornoj vodi, odnosa simultano ekstrahovanih metala i kiselog volatilnog sulfida i sekvencijalne ekstrakcione procedure.

5.2.1. Koncentracija metala u pornoj vodi

Smatra se da se metal koji je u najvećoj koncentraciji prisutan u pornoj vodi pokazuje i najveću dostupnost i potencijalnu toksičnost (*Kersten i Förstner, 1991*).

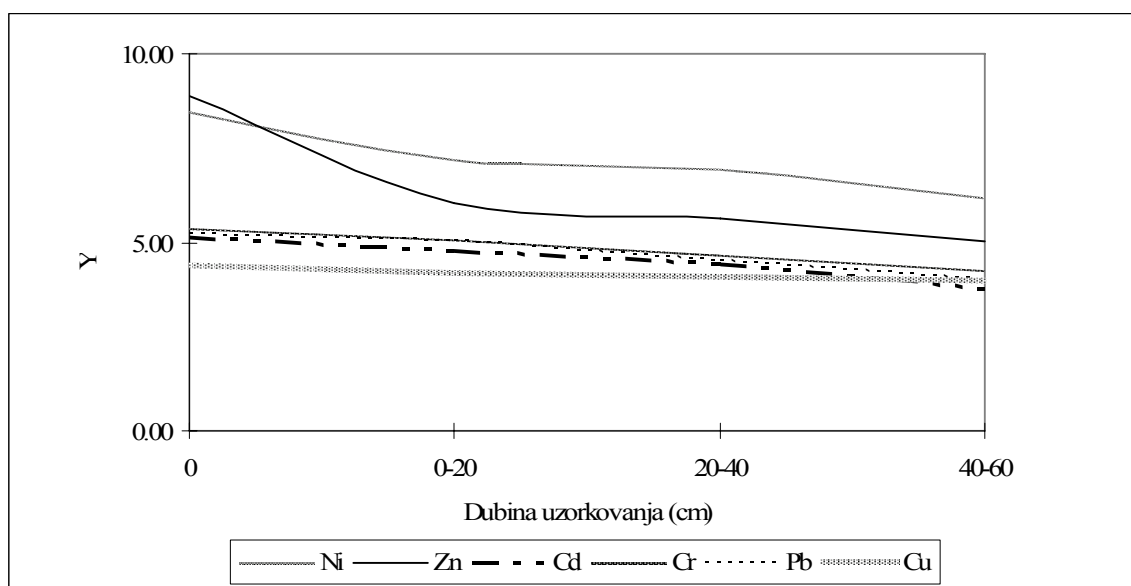
Analiza porne vode obuhvatila je sledeće uzorke: uzet je uzorak sa površine (0 cm), 0-20 cm, 20-40 i 40-60 cm dubine. Porna voda sedimenta je bogata pre svega cinkom, niklom i olovom što je već bio slučaju u ispitivanim sedimentima (slika 23).



Slika 23. Koncentracija metala (Ni, Zn, Cd, Cr, Pb, Cu) u pornoj vodi (mg l^{-1}) u zavisnosti od dubine uzorkovanja (0 cm, 0 – 20 cm, 20 – 40 cm, 40-60 cm).

Povećanje koncentracije metala može doći usled dva mehanizma: povećanja mobilnosti ili rastvorljivosti elemenata i usled povećane koncentracije metala u sedimentu. Prvi mehanizam je povezan sa fizičko-hemijskim karakteristikama sedimenta (na primer redoks potencijalom) i prirodnom vezivanja ili inkorporacije u sediment. Kako je u sedimentu povećana koncentracija metala moguće je da je i drugi mehanizam odgovoran za povećane koncentracije metala u pornoj vodi. Ovo možda ukazuje da su ovi metali inkorporirani u sediment dominantno kao adsorbovane vrste, dok drugi metali grade nerastvorne precipitate (*von der Heyden i New, 2004*).

Ukoliko dobijene koncentracije u mg l^{-1} preračunamo u mg kg^{-1} možemo izračunati procenat metala u pornoj vodi u odnosu na ukupnu koncentraciju metala u sedimentu (mg kg^{-1}). Vidimo sa slike 24 da je najveći procenat nikla, cinka i olova u površinskom uzorku. On se smanjuje sa dubinom, što ukazuje da su metali sa povećanjem dubine, manje dostupni. Najmanju mobilnost pokazuju bakar i kadmijum u uzorcima sa 40-60 cm dubine. To je u skladu sa literaturnim podacima (*Wen i Allen, 1999; von der Heyden i New, 2004; Turetta i dr., 2005*).



Slika 24. Zavisnost dubine uzorkovanja (cm) i procenta metala (%) u pornoj vodi u odnosu na ukupnu koncentraciju u sedimentu (Y- procenat metala u pornoj vodi u odnosu na ukupnu koncentraciju u sedimentu)

5.2.2. Procena toksičnosti sedimenta na osnovu odnosa kiselog volatilnog sulfida i simultano ekstrahovanih metala

Parametri koji određuju biodostupnost/toksičnost metala u sedimentu (rezultati SEM i AVS analiza) uzoraka sedimenta sa površine izmuljanog sedimenta na početku eksperimenta i posle 18 meseci starenja su prikazani u tabeli 18.

Kao što se vidi iz tabele 18, odnos $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ je za cink i na početku i na kraju eksperimenta > 1 . Samo nikel na kraju eksperimenta ima ovaj odnos veći od jedan što ukazuje da će se ova dva metala najlakše naći u pornoj vodi i potencijalno biti dostupna.

Za sve metale se ovaj odnos povećava sa vremenom starenja (od 22 do 45%) s tim da je ta razlika veća za nikel, cink i olovo. Ovde nije prisutna situacija da je odnos $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}] < 1$, i pored visoke koncentracije metala, iako se to događalo u prethodnim ispitivanjima (*Dalmacija i dr., 2006; Prica i dr., 2008*). Koncentracija AVS se tokom vremena smanjila sa $8.32 \mu\text{mol g}^{-1}$ na $4.27 \mu\text{mol g}^{-1}$ što je u skladu sa literaturnim podacima (*Åstrom, 1989; Alloway, 1995; Stephens i dr., 2001*).

Visok udeo $[\text{SEM}_i]$ cinka, olova i nikla u odnosu na ukupnu koncentraciju metala (~70-80 %) ukazuje da su metali vezani za relativno mobilnu fazu, i ukazuju na njihovu povećanu biodostupnost (*Liu i dr., 1999*). Ovo je u skladu sa rezultatima sekvencijalne ekstrakcione procedure kao i sa rezultatima analize porne vode.

Prema USEPA kriterijumima, uzorak sa $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}] > 5$ pripada grupi 1, sa "verovatnim negativnim efektima na akvatični život" (*USEPA, 2004a*). Vrednost ovog odnosa se povećala starenjem sa 30.8 na 36.2. Ovo je u skladu sa literaturnim podacima (*Stephens i dr., 2001*).

Tabela 18. Parametri koji određuju biodostupnost/toksičnost metala u sedimentu

Uzorak	[SEM _{Ni}]/R/%	[SEM _{Cd}]/R/%	[SEM _{Zn}]/R/%	[SEM _{Pb}]/R/%	[SEM _{Cu}]/R/%
0 (cm)	9.41/1.13/80	0.20/0.02/45	15.9/1.91/74	10.12/1.22/80	3.52/0.42/40
Posle 18 meseci					
0 (cm)	9.51/1.90/82	0.45/0.05/45	16.4/3.83/86	10.25/2.40/74	3.91/0.91/43
	[AVS]	Σ[SEM _i]	R ₁	R ₂	
0 (cm)	8.32	39.1	4.70	30.8	
Posle 18 meseci					
0 (cm)	4.27	40.5	9.50	36.2	

[SEM_i] (μmol g⁻¹); R = [SEM_i]/[AVS]; %- procenat [SEM_i] i-tog metala u odnosu na ukupnu koncentraciju metala u sedimentu; [AVS] (μmol g⁻¹); Σ[SEM_i] = SEM (Cd)+SEM (Cu)+SEM(Ni)+SEM (Pb)+SEM (Zn) (μmol g⁻¹); R₁ = Σ[SEM_i]/[AVS]; R₂= Σ[SEM_i]-[AVS].

5.2.3. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure

Ukupna koncentracija metala u sedimentu sledi ovaj redosled: Zn > Pb > Cr > Cu > Ni > Cd, što ne mora da znači da je takav redosled i sa aspekta njihove mobilnosti u sedimentu. Kao što smo više puta naglasili, mobilnost, toksičnost, odnosno biodostupnost sedimenta varira u zavisnosti od toga za koju su fazu u sedimentu metali vezani.

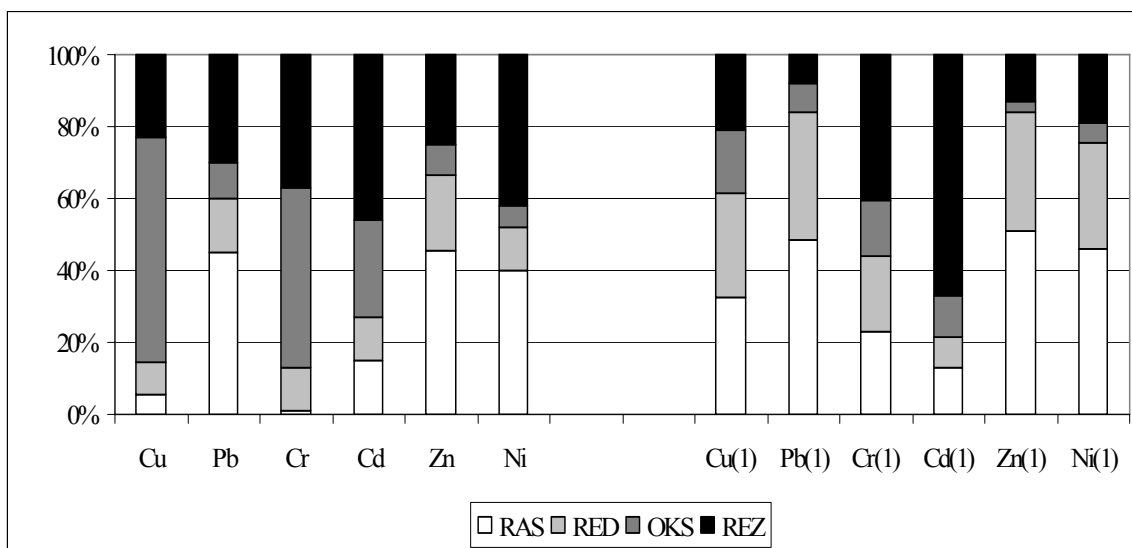
Mobilnost metala procenjena je na osnovu modifikovane BCR trofazne sekvencijalne ekstrakcione procedure (Rauret i dr., 1999; Mossop i Davidson, 2003; Hlavay i dr., 2004). Rezultati dobijeni modifikovanom BCR-SEP-om su sumirani i prikazani na slici 25. Na y osi je prikazan procenat ekstrakcije u odnosu na pseudoukupni sadržaj metala.

Ova ekstrakciona procedura razdvaja metale u sledeće frakcije:

- faza rastvorna u kiselinama (RAS) koju čine izmenljivi metali i metali vezani za karbonate (najlakše dostupna, najmobilnija)
- redukovana faza (RED) koja sadrži metale vezane za gvožđe i mangan oksihidrokside (frakcija umereno mobilnih metala, oslobodaju se usled promene u redukcionim uslovima)
- oksidovana faza (OKS) koja predstavlja metale vezane za organsku materiju i sulfide (oslobodaju se pod oksidacionim uslovima).
- rezidualna faza (REZ) koja sadrži najmanje interesantne metale sa aspekta mobilnosti i potencijalne toksičnosti jer su to metali vezani za minerale.

Slika 25 prikazuje količinu metala koji su ekstrahovani u prvom koraku. Uočeno je sledeće smanjenje mobilnosti: Zn>Pb>Ni>Cd>Cr>Cu. Procenat ekstrahovanih lakše mobilnih

metala u ovoj fazi ekstrakcije je od 40.1 % (Ni) do 45.4 % (Pb, Zn), dok je za Cu, Cd i Cr procenat ekstrahovane količine od 5.3 % (Cu) do 15.2% (Cd) od ukupne količine.



Slika 25. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure, na početku eksperimenta i posle 18 meseci (1)

Kod procene rizika (KPR) daje predstavu o mogućem riziku primenom skale za procenat metala koji je prisutan u izmenljivoj i karbonatnoj frakciji, odnosno u prvoj fazi modifikovane BCR procedure. Prema kodu procene rizika ako je procenat ove frakcije manji od 1% nema rizika za akvatične sisteme, 1-10% nizak rizik, 11-30% umeren rizik, 31-50% visok rizik i preko 75% veoma visok rizik (Jain, 2004).

U ovom ispitivanju, metali Zn, Pb i Ni pokazuju visok rizik, što može imati za posledicu snažnu dostupnost i toksičnost. Cr i Cd imaju umereno nizak procenat labilne frakcije što upućuje na umeren rizik usled njegovog prisustva, dok je bakar prisutan u koncentraciji koja predviđa nizak rizik (5.3%). Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima analize porne vode i odnosa SEM/AVS.

Raspored metala u ostalim frakcijama prema njihovom procentualnom udelu a na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure je sledeći:

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

Kao što smo videli dominantan je udeo Pb, Ni i Zn je u rastvorljivoj fazi, što ukazuje da su dominantno prisutni u izmenljivoj frakciji i frakciji vezanoj za karbonate. I druge studije su ukazale na dominantno vezivanje ovih metala za labilne frakcije (Cloutier i Dubé, 1998; Polyak i Hlavay, 1998; Yu i dr., 2001; Stephens i dr., 2001; Chartier dr., 2000; Guevara-Riba i dr., 2004; Jain, 2004, Yuan i dr., 2004; Pertsemli i Voutsas, 2007).

Cd, Cu i Cr pokazuju sličan trend i podjednako su u niskom procentu raspodeljeni u prve dve faze. Cu se u najvećem procentu nalazi u oksidovanoj fazi (62.4%) što dokazuje da pokazuje visok afinitet vezivanja za organsku materiju i sulfide (Pardo i dr., 1993; Marin i dr., 1997; Tokalioglu i dr., 2000; Chartier i dr., 2001; Jain, 2004; Morillo i dr., 2004; Caplat

i dr., 2005). *Buykx i dr. (2000)* su pokazali važnost prisustva organske i /ili sulfidne frakcije u vezivanju bakra, jer se u anoksičnom sedimentu značajna količina kadmijuma nalazi vezana za ovu fazu. *Calamano i dr. (1986)* su ispitivali promene vezivanja metala usled oksidacije i takođe su ukazali na važnost sulfidne faze u vezivanju kadmijuma, sa skoro 100% kadmijuma u anoksičnom sedimentu u ovoj fazi. Na to su ukazali i *Sahuquillo i dr., (1999)* i *Fytianos i Lourantou (2004)*. Cu lako gradi komplekse sa organskim jedinjenjima usled velike konstante stabilnosti organskih jedinjenja bakra. Ovo je u skladu sa rezultatima koje su objavili drugi istraživači (*Fang i dr., 2005*). Cr i Cd imaju značajnu rezidualnu frakciju: 44.6 i 47.2%, a posle toga najveći je udeo oksidovane frakcije (26.8 i 28.1, respektivno). Ovo je u skladu sa literaturnim podacima i za hrom (*Davidson i dr., 1994; Fytianos i Lourantou, 2004*).

Distribucija metala u različitim fazama prema proceduri sekvencijalne ekstrakcione procedure daje indikaciju o njihovoj dostupnosti koje sa druge strane daje mogućnost procene rizika vezano za njihovo prisustvo u akvatičnoj sredini. Metali su u rezidualnoj fazi uglavnom vezani za aluminosilikatne minerale i zbog toga se smatra da je mala verovatnoća da će biti oslobođeni u vodenu fazu, i ovde se to odnosi na kadmijum i bakar. Ukoliko uporedimo ove rezultate sa rezultatima analize porne vode vidimo da su ovi metali prisutni u najmanjoj koncentraciji.

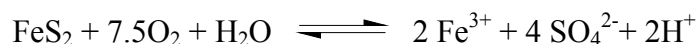
Sve u svemu, olovo, cink i nikal su značajno prisutni u rastvornoj frakciji, hrom i kadmijum u rezidualnoj frakciji dok se bakar u najvećem procentu nalazi u oksidovanoj frakciji.

U uzorku u koji je stario 18 meseci, takođe je urađena metoda sekvencijalne ekstrakcije. Rezultati ukazuju da se starenjem povećava mobilnost svih metala osim kadmijuma. Kadmijum je starenjem povećao svoj udeo u rezidualnoj frakciji (sa 46.3 na 67.1%), smanjio udeo u oksidovanoj fazi, dok su mu udeli u prve dve faze ostali približni onima na početku eksperimenta. Ovo je u skladu sa literaturnim podacima (*Stephens i dr., 2001; Eggleton i Thomas, 2004*). Kod ostalih metala se smanjio udeo u rezidualnoj frakciji od 5 do 23% a porastao udeo u prve tri faze. Naročito je uočljiva porast koncentracije olova, nikla i cinka u redukovanoj fazi. Udeo bakra na početku eksperimenta u izmenljivoj fazi bio je 5.3% s posle godinu dana on je porastao na čak 32.3% i postao mnogo mobilniji i dostupniji.

Generalno, starenjem je došlo do redistribucije metala iz „imobilisane“ u mobilnije faze, osim za kadmijum. Ovo je u skladu sa literaturnim podacima (*Stephens i dr., 2001; Zoumis i dr., 2001; Bull i Williams, 2002; Peijnenburg i Jager, 2003; Simson i Batley, 2003; Simson i dr., 2004*). Ovo je posebno karakteristično za olovo, nikal i cink koji su iz rezidualne prešli u redukovanu fazu (*Stephens i dr., 2001*). Povećanje koncentracije u ovoj fazi može biti usled zarobljavanja sa gvožđeoksidom koji lako nastaju ako se sediment oksiduje. Gvožđe hidratizirani oksid zarobljava metale iz sedimenta zahvaljujući promeni pH (*Alloway, 1995*).

Tri uobičajena hidratizirana oksida ferihidrit, hematit i getit pokazuju potencijalnu adsorpciju za određene metale. Ferihidrit adsorbuje metale prema sledećem redosledu: Pb > Cu > Zn > Ni > Cd, hematit (α -Fe₂O₃) po sledećem redosledu: Pb > Cu > Zn > Ni a geotit (-FeOOH) adsorbuje Cu > Pb > Zn > Cd (*Alloway, 1995*). U našem slučaju oko 20% olova se iz rezidualne premestilo u redukujuću, 12% cinka, i 23% nikla. Ovo je u skladu sa povećanim afinitetom ka ovim metalima ferihidrita i hematita. Koprecipitacija metala sa gvožđe/mangan oksidom može objasniti povećanje koncentracije metala (Pb, Zn i Ni) u redukujućoj fazi. Gvožđe oksid koprecipitira cink a mangan oksid koprecipitira olovo, nikal i cink (*Alloway, 1995, Stephens i dr., 2001*).

Kako se sediment suši i oksiduje metalni sulfidi se verovatno oksiduju do metalnih sulfata. Metali koji su bili vezani za površinu sulfida u anoksičnom sedimentu oslobađaju se, a zatim adsorbuju na novoformiranim sulfatnim površinama i/ili koprecipitiraju kao oksidi. U nekim slučajevima metalni oksidi su manje rastvorni od odgovarajućeg metala vezanog u obliku sulfida i može se očekivati njihova smanjena dostupnost. Kako se sulfid oksiduje prilikom stajanja:



manje metala je dostupno na površini organske materije (*Sposito, 1984*). Sama organska materija postaje strukturno manje kompleksna kako stari, odnosno kako se suši i oksiduje (*Gambrell i Patrick, 1978*). Kako sediment stari, metali se oslobađaju iz asocijacija sa organskom materijom, što dovodi do povećanja dostupnosti. Oksidacija sulfida (do sulfata) i organske materije, do koje dolazi kada se izmuljani sediment odloži, oslobađa metale vezane za oksidujuću fazu i posebno utiče na ponašanje cinka i nikla (*Åstrom, 1998; Stephens i dr., 2001*). Ovo je i u skladu sa rezultatima analize SEM/AVS.

Pošto su se tokom starenja metali iz nerastvornih, manje dostupnih formi raspodelili u dostupnije forme, o tome posebno treba voditi računa tokom operacija izmuljavanja i odlaganja takvog sedimenta, jer se usled tih migracija povećava i dostupnost metala. Neophodna su dodatna ispitivanja i određivanju prirode operacionih procesa nakon njihovog odlaganja na zemljište (*Stephens i dr., 2001; Zoumis i dr., 2001; Bull i Williams, 2002; Peijnenburg i Jager, 2003; Simson i Batley, 2003; Simson i dr., 2004*).

5.3. NEDOSTACI KRITERIJUMA KVALITETA SEDIMENTA

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. Ovaj model pretpostavlja da se jedinjenje ili element 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.

Poređenje rezultata dobijenih različitim procenama kvaliteta sedimenta pokazalo je da su oni ponekad kontradiktorni (tabela 19). Koncentracije metala u pojedinim uzorcima sedimenta (Begej, DTD-kanal, Nadela, Sava-Šabac) ukazuju na prisustvo zagađenja, uzorci su klase 4. Prema holandskoj regulativi, sediment klase 4 je neprihvatljivog kvaliteta i zahteva hitnu reakciju u smislu izmuljavanja, odlaganja u specijalne rezervoare i ako je moguće, remedijaciju. Jedna od osnovnih prednosti holandskog sistema klasifikacije je korekcija na sadržaj organske materije i gline što na neki način prilagođava preporuku ispitivanom sedimentu.

Prema USEPA i kanadskim preporukama, neki uzorci su potencijalno toksični, ali nije zabeležena akutna toksičnost za test vrste u pornoj vodi (uzorci 1, 6 i 13 kanala Begej). Za neke uzorke, i pored visoke pseudo-ukupne koncentracije (klasa 4), nije potvrđena potencijalna toksičnost na osnovu odnosa kiselog volatilnog sulfida i simultano ekstrahovanih metala (Tamiš-2, prolećni period uzorkovanja; Sava-Šabac i Dunav-1, letnji period uzorkovanja; Begej-4, 6, površinski uzorak; Begej 9 i 13, dubinski uzorak). Niska toksičnost je usled visokog sadržaja gline i Fe.

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.

Takođe, bi trebalo prilikom analize kvaliteta sedimenta trebalo uključiti i aspekt radioaktivnosti jer se pokazalo da rezultati ove analize ne samo da mogu potvrditi neke od rezultata drugih analiza nego mogu ukazati i na starost sedimenta, poreklo zagađenja i potencijalnu toksičnost. Ne treba zaboraviti ni statističku obradu podataka koja je za naše uzorke ukazala da dubina i lokacija imaju značajan efekat na distribuciju metala.

Ukoliko se prihvati holandski sistem klasifikacije sediment pojedinih vodotoka (Begej, DTD-kanal, Nadela, Sava-Šabac) na osnovu povećanih koncentracija metala zahteva izmuljavanje i remedijaciju. Pre početka radova na izmuljivanju mora se ukloniti rastinje na nasipima (drveće i visoko žbunje) i obalama (trska). Oprema za izmuljivanje i transport treba da budu u skladu sa propisima o zaštiti životne sredine, odnosno da dovede do minimalnog prosipanja i širenja zagađenog nanosa po obližnjem terenu.

Dok se ne primene skuplje metode remedijacije i tretmana sedimenta, najbolje rešenje je izolovano skladištenje na specijalnim deponijama. Nezagađeni sediment, koji ometa normalne funkcije vodotoka može da se skladišti na konvencionalniji način npr. razbacivanjem po okolnom poljoprivrednom zemljištu. Naredni koraci bi trebali da budu usredsređeni na kontrolu i sprečavanje zagađenja kako bi se obezbedilo da revitalizacija ovih vodotoka ima trajni pozitivan uticaj na životnu sredinu i nesmetanu i bezbednu plovidbu kao i na primenu remedijacionih metoda.

Tabela 19. Poređenje različitih kriterijuma kvaliteta sedimenta (holandske, kanadske, USEPA preporuke, testovi toksičnosti)

Uzorak	PU	Klasa	>PEL						R1	R2	
			Zn	Cd	Cu	Cr	Hg	Pb			
Tisa-1	P	2		+					0.5	<0	
	L	2		+		+			0.7	<0	
Tamiš-1	P	2		+					0.4	<0	
	L	2							0.6	<0	
Tamiš-2	P	4							0.6	<0	
	L	2					+		0.6	<0	
DTD-Kanal	P	4	+		+				3.3	7.0	
	L	4	+		+				2.9	6.06	
Sava-Šabac	P	3		+			+		0.9	<0	
	L	4		+			+		0.8	<0	
Dunav-1	P	2		+					0.7	<0	
	L	4		+					0.6	<0	
Dunav-2	P	2						0.6	<0		
Nadela	P	4	+		+				2.4	6.60	
	L	4	+	+	+				2.6	7.98	
Kudoš	P	2				+			0.6	<0	
	L	2							0.7	<0	
Uzorak	Tip uzorka	Klasa	>PEL						R1	R2	ATT
1	PU	4	+	+		+	+	+	2.1	4.1	-
2	DU	4	+			+	+	+	1.5	1.7	
3	PU	3									
3	DU	2	+								
4	PU	4	+		+	+	+	+	0.8	<0	
5	PU	4	+		+	+	+	+			
5	DU	3		+							
6	PU	4	+	+		+	+	+	0.7	<0	-
	DU	2							0.2	<0	

7	PU	4	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+					
	DU	4		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
8	PU	4		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
	DU	4		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
9	PU	4		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	1.5	3.8		
	DU	4		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0.6	<0		
10	PU	4		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
	DU	4		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
11	PU	4		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
	DU	3		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
12	PU	4		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
	DU	4		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
13	PU	4		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	1.2	1.3		-
	DU	4		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0.9	<0		
14	PU	1																	0.4	<0		

PU-period uzorkovanja; P-prolečni period uzorkovanja, L-letnji period uzorkovanja, klasa-klasa sedimenta prema holandskoj klasifikacionoj shemi (*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*), > PEL-verovatna vrednost negativnog efekta prema kanadskim preporukama je premašena (CCME, 1995); $R1 - R_1 = \Sigma[SEM_i]/[AVS]$; $R_2 = \Sigma[SEM_i]-[AVS]$; PU- površinski uzorak sedimenta, DU – uzorak sedimenta iz dubine; ATT – akutni testovi toksičnosti u pornoj vodi (da li sediment sadrži metale u akutnim toksičnim koncentracijama za analizirane vrste).

5.4. TRETMAN KONTAMINIRANOG SEDIMENTA

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 (*Reid i Brookes, 1999; Yukselen i Alpaslan, 2001; 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 i dr., 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 i dr., 2001; Silva i dr., 2007*).

Iz ovoga je i proistekla ideja o tretmanu sedimenta kontaminiranog metalima sa cementom i kalcijum-oksidiom. Takođe je ispitana mogućnost primene termičkog tretmana kontaminiranog sedimenta u smeši sa glinom kao i mogućnost imobilizacije metala korišćenjem prirodnog zeolita.

Cilj ispitivanja koje je prikazano u ovom poglavlju 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 indeks, TCLP, i drugih testova izluživanja),
- 2) određivanje važnosti dodavanja kalcijum-oksida, cementa i njihovih smeša, kao i gline i zeolita,
- 3) ocena dugoročnog stepena izluživanja metala iz tretiranih smeša, određivanjem koeficijenta difuzije (De)
- 4) određivanje glavnog mehanizma izluživanja (spiranje, difuzija, rastvaranje)
- 5) poređenje koncentracija metala u rastvoru sa maksimalno dozvoljenim koncentracijama aktuelnih pravilnika.

5.4.1. Kriterijumi za maksimalno dozvoljene izlužene koncentracije metala

Koncentracije metala, u ovom radu, poređene su sa maksimalno dozvoljenim koncentracijama koje je propisala USEPA i koje definišu hazardnu izluženu koncentraciju iz otpada (*SW-846, 1984; USEPA, 1996a*).

Takođe su korišćeni kriterijumi nemačke Državne radne grupe za otpad (nemački Länderarbeitsgemeinschaft Abfal), tzv. LAGA vrednosti (*LAGA, 1996*), vrednosti izluživanja propisane Odlukom Saveta Evropske unije (2003/03/EC) i maksimalno dozvoljene koncentracije za opasne materije u površinskim vodama prema aktuelnom Pravilniku R. Srbije (*Sl. glasnik SRS 31/82*).

5.4.2. Tretman kontaminiranog sedimenta sa cementom

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 i dr.*, 1996). Na izluživanje utiču: hemija elemenata, pH, redoks potencijal, kompleksiranje, odnos čvrsto-tečno, vreme kontakta, itd. (*van der Sloot i dr.*, 1996).

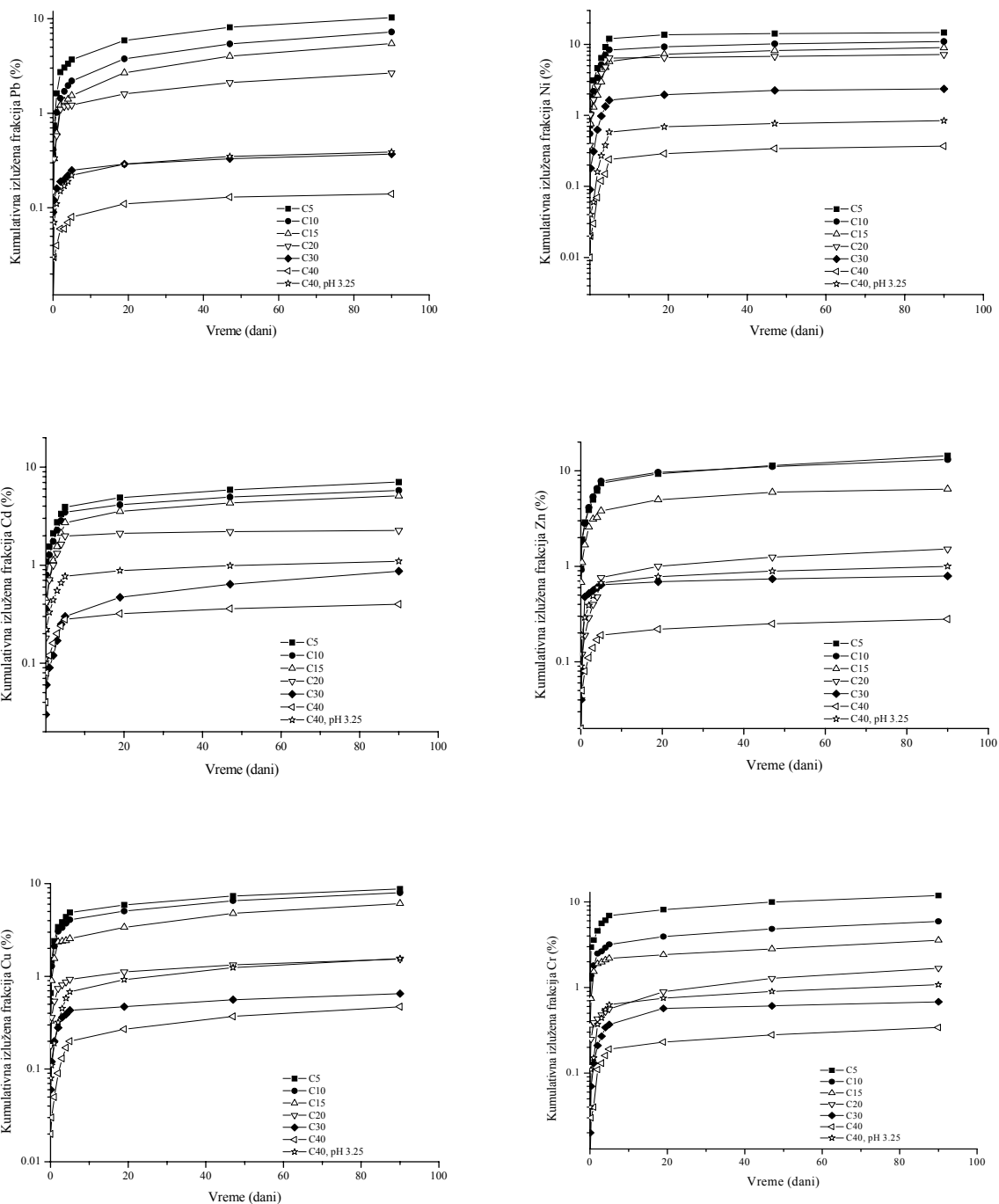
Kumulativne izlužene frakcije metala posle S/S tretmana sa cementom prikazane su na slici 26 kao funkcija vremena izluživanja u obliku semi-log grafika. Rezultati su prikazani ovako a ne kao linearni grafici zbog boljeg uočavanja visokih i niskih koncentracija izluženih metala.

Kumulativni procenti izluženih metala kretali su se od (slika 26):

- 0.14% (smeša sedimenta i 40% cementa) do 10.31% (smeša sedimenta i 5% cementa) za olovo,
- 0.37% (smeša sedimenta i 40% cementa) do 14.7% (smeša sedimenta i 5% cementa) za nikal,
- 0.38% (smeša sedimenta i 40% cementa) do 7.04% (smeša sedimenta i 5% cementa) za kadmijum,
- 0.29% (smeša sedimenta i 40% cementa) do 14.41% (smeša sedimenta i 5% cementa) za cink,
- 0.46% (smeša sedimenta i 40% cementa) do 8.75% (smeša sedimenta i 5% cementa) za bakar i
- 0.34% (smeša sedimenta i 40% cementa) do 11.84% (smeša sedimenta i 5% cementa) za hrom.

Ukoliko kao kriterijum efikasnosti posmatramo procenat kumulativno izluženih metala iz S/S smeše sa cementom onda je ovaj tretman najefikasniji za olovo (0.14%) i cink (0.29%).

Prilikom S/S tretmana sa cementom sa porastom udela cementa smanjivao se procenat metala izluženih iz S/S smeša, odnosno u smeši sa 40% cementa postignuti su najbolji rezultati, što je u skladu sa literaturnim podacima (*Viguri i dr.*, 2001; *Jing i dr.*, 2004; 2006; *Malliou i dr.*, 2007).



Slika 26. Kumulativne izlužene frakcije metala (Pb, Ni, Cu, Zn, Cd, Cr) iz S/S (%) smeša sa cementom

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 i dr.* (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 (*Thomas i dr., 1981; Cocke, 1990; Jing i dr., 2004*). Ovaj omotač precipitiranog olova se

ponaša kao barijera prodoru vodi (*Cartledge i dr., 1990*). Kada je koncentracija manja od rastvorljivosti oksida olova, olovo je direktno povezano sa C-S-H (*Rose i dr., 2000*).

Takođe je uočljivo izuzetno dobro fiksiranje cinka u matriks cementa pri udelu cementa od 40% u smeši. Samo 0.29% cinka se izluži pri udelu cementa od 40%. Cink gradi hidrokside u alkalnim uslovima ($\text{pH} > 8$). Cink-hidroksid tipično amfoterno jedinjenje reaguje i kao kiselina i kao baza. Takođe mogu biti prisutni $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ i $\text{Zn}(\text{OH})_5^{3-}$ u alkalnim uslovima. Njihova anjonska priroda onemogućava adsorpciju na negativnu površinu C-S-H, ali mogu graditi cink kompleksna hidratizana jedinjenja (*Ecke i dr., 2002; Todorovic i dr., 2003*).

I pored toga što je na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure primećeno da se cink i olovo nalaze u izmenljivoj, karbonatnoj frakciji njihova imobilizacija tretmanom sa cementom je značajna pri većem udelu cementa.

Za smešu sedimenta i 40% kalcijuma pri istim uslovima kao i kada je korišćena destilovana voda urađen je test izluživanja sa rastvorom pH 3.25 u cilju simuliranja kiselih kiša (*Moon i Dermatas, 2006*). Procenat kumulativno izluženih metala (%) bio je sledeći: Pb (0.39), Ni (0.84), Cd (1.08), Zn (1.01), Cu (1.57) i Cr (1.07). Procenti kumulativno izluženih metala su znatno povećani u odnosu na procenat kumulativno izluženih metala iz iste smeše sedimenta i cementa kada je kao rastvor za izluživanje korišćena destilovana voda (slika 26).

U smeši sa 40% cementa kumulativne koncentracije pojedinih izluženih metala (Pb, Zn, Cu, Cr) iz S/S smeša su I/II klasa prema aktuelnom nacionalnom Pravilniku (*Sl. glasnik SRS 31/82*). Izlužene koncentracije sledećih metala su III/IV klasa prema aktuelnom nacionalnom Pravilniku (*Sl. glasnik SRS 31/82*): nikla i kadmijuma (smeša sedimenta i 40% cementa) i cinka i hroma (smeša sedimenta i 30% cementa). Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala (tabela 20) poredimo sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (*2003/33/EC*), dolazimo do sledećeg zaključka: smeše sedimenta i 40% cementa sa aspekta koncentracije olova, cinka i bakra mogu se smatrati inertnim otpadom kao i smeša sedimenta i 30% cementa sa aspekta koncentracije bakra.

Sledeće smeše su neopasni otpad sa aspekta koncentracije određenih metala:

- olova (smeša sedimenta i 20 i 30% cementa)
- nikla (smeša sedimenta i 15, 20, 30 i 40% cementa)
- kadmijuma (sve ispitivane smeše sedimenta i cementa)
- cinka (smeše sedimenta i 5, 10, 15, 20 i 30% cementa)
- bakra (smeše sedimenta i 5, 10, 15 i 20% cementa) i
- hroma (smeše sedimenta i 5, 10, 15, 20, 30 i 40% cementa)

Međutim, neki metali su izluženi u koncentracijama prema kojima EU smatra da je u pitanju opasan otpad: olovo (smeša sedimenta i 5, 10 i 15% cementa) i nikal (smeša sedimenta i 5 i 10% cementa) kao i hrom (smeša sedimenta i 5% hroma).

Za smešu sedimenta i 40% cementa kada je kao rastvor za izluživanje korišćen rastvor pH 3.25 izlužene koncentracije metala su ispod maksimalno dozvoljenih koncentracija za neopasni otpad koje propisuje EU (*2003/33/EC*), tako da se i u tim uslovima ova smeša može tretirati kao neopasan otpad.

Tabela 20. Kumulativna izlužena koncentracija metala (ppm, mg kg⁻¹) iz S/S smeša sa cementom nakon 90 dana

	C5	C10	C15	C20	C30	C40	C40 (pH3.25)
Pb (Σc_l ppm)	9.40	5.39	5.10	1.44	0.14	0.04	0.118
Pb (Σc_s mg kg ⁻¹)	94.00	53.90	51.00	14.44	1.36	0.42	1.176
Ni (Σc_l ppm)	6.17	4.01	3.05	2.08	0.68	0.09	0.252
Ni (Σc_s mg kg ⁻¹)	61.70	40.10	30.50	20.80	6.80	0.90	2.52
Cd (Σc_l ppm)	0.34	0.24	0.18	0.08	0.03	0.01	0.028
Cd (Σc_s mg kg ⁻¹)	3.38	2.43	1.84	0.77	0.27	0.10	0.28
Zn (Σc_l ppm)	14.41	12.51	5.89	1.33	0.65	0.18	0.493
Zn (Σc_s mg kg ⁻¹)	144.10	125.05	58.85	13.29	6.47	1.76	4.928
Cu (Σc_l ppm)	4.20	3.24	2.20	0.47	0.17	0.10	0.330
Cu (Σc_s mg kg ⁻¹)	41.98	32.40	21.95	4.67	1.71	0.97	3.30
Cr (Σc_l ppm)	7.22	3.36	1.90	0.79	0.30	0.13	0.364
Cr (Σc_s mg kg ⁻¹)	72.24	33.64	18.96	7.93	3.00	1.30	3.64

Σc_l ppb – kumulativna koncentracija u izluženom rastvoru, Σc_s mg kg⁻¹ – kumulativna izlužena koncentracija metala u odnosu na početnu koncentraciju

Na osnovu poređenja ovih koncentracija sa maksimalno dozvoljenim koncentracijama metala pravilnika najefikasnija smeša je smeša sedimenta i 40% cementa, 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).

Ni jedna S/S smeša sedimenta i cementa ne može se smatrati inertnim otpadom na osnovu maksimalno dozvoljenih izluženih koncentracija (2003/33/EC).

Efikasnost S/S tretmana cementom u imobilizaciji metala u kontaminiranom sedimentu često se određuje korišćenjem testa American Nuclear Society (ANS) 16.1 test (ANS, 1986). Ovom metodom se može odrediti kumulativna količina metala koja se izlužuje iz solidifikovanih smeša u toku određenog vremena.

Prema literaturnim podacima metali iz otpada koji je stabilizovan cementom izlužuju se procesom difuzije (Dutr e i Vandecasteele, 1996; Dermatas i Meng, 2003; Dermatas i dr., 2004; Moon i dr., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008).

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 i dr., 2004; Moon i dr., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008) na osnovu određivanja koeficijenata difuzije (De) i indeksa izlužljivosti (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 21 i na slici 27. Srednje vrednosti koeficijenata difuzije (\overline{De}) su se kretale od 2.7E-08 do 1.30E-12 cm² s⁻¹. Kako raste udeo cementa tako se i smanjuje vrednost koeficijenta difuzije.

Prema Nathwaniju i Phillipsu (1980), koeficijenti difuzije metala iz S/S smeša se generalno kreću od vrednosti za veoma mobilne metale, (oko 10⁻⁵ cm² s⁻¹) do 10⁻¹⁵ cm²s⁻¹ (praktično imobilisani metali u S/S smešama).

Na osnovu toga se može zaključiti da su metali u smešama sa malim udelom cementa mobilni i umereno mobilni (koeficijenti difuzije od 10^{-7} do 10^{-10} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$). Sa porastom udela cementa u smeši njihova mobilnost opada i oni postižu malu mobilnost u smešama sa 20% cementa (koeficijenti difuzije oko $10^{-10,12}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) a praktično su imobilisani u smešama sa 30 i 40% cementa (koeficijenti difuzije oko $10^{-13,14}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

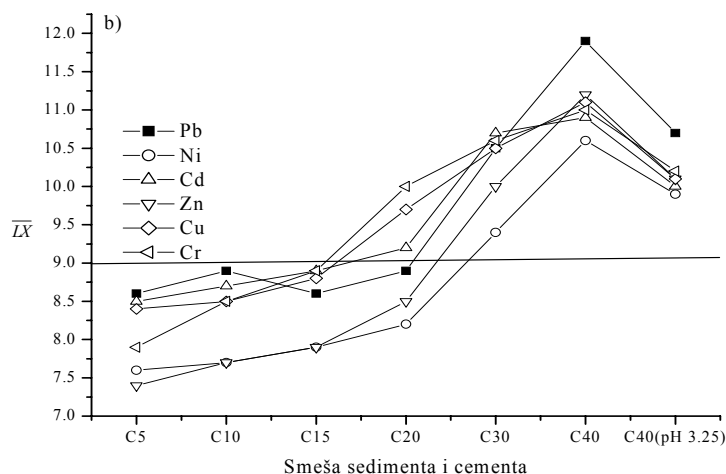
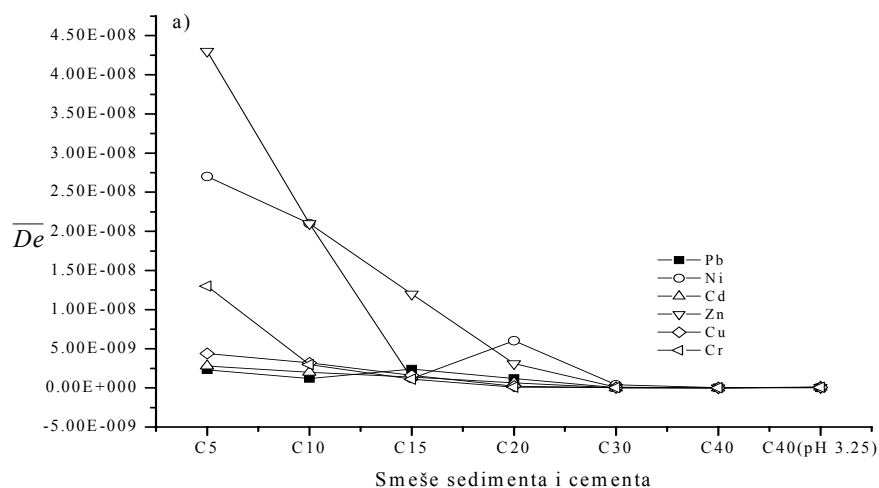
Tako se može zaključiti da je došlo do značajnog smanjenja mobilnosti metala sa povećanjem udela cementa.

Tabela 21. Srednji difuzioni koeficijenti, \overline{De} ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) i indeksi izlužljivosti, \overline{LX}

	C5	C10	C15	C20	C30	C40	C40(pH 3.25)
Pb							
\overline{De}	2.3E-09	1.2E-09	2.4E-09	1.2E-9	3.08E-11	1.3E-12	1.9E-11
\overline{LX}	8.6	8.9	8.6	8.9	10.5	11.9	10.7
Ni							
\overline{De}	2.7E-08	2.1E-08	1.2E-09	6.03E-09	4.2E-10	2.4E-11	1.1E-10
\overline{LX}	7.6	7.7	7.9	8.2	9.4	10.6	9.9
Cd							
\overline{De}	2.8E-09	2.0E-09	1.4E-09	6.4E-10	2.1E-11	1.4E-11	1.1E-10
\overline{LX}	8.5	8.7	8.9	9.2	10.7	10.9	10.0
Zn							
\overline{De}	4.3E-08	2.1E-08	1.2E-08	3.1E-9	9.7E-11	6.4E-12	7.8E-11
\overline{LX}	7.4	7.7	7.9	8.5	10.0	11.2	10.1
Cu							
\overline{De}	4.4E-09	3.2E-09	1.6E-09	2.1E-10	3.0E-11	7.1E-12	8.2E-11
\overline{LX}	8.4	8.5	8.8	9.7	10.5	11.1	10.1
Cr							
\overline{De}	1.3E-08	3.0E-09	1.1E-09	1.0E-10	3.1E-11	1.0E-11	6.5E-11
\overline{LX}	7.9	8.5	8.9	10.0	10.6	11.0	10.2

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 i dr., 2004; Moon i dr., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008*).

Srednje LX vrednosti su veće od 9 u sledećim slučajevima: smeša sedimenta i 20% cementa za sve metale osim za nikal, cink i olovo, smeša sediment i 30, odnosno 40% cementa za sve metale. Uzorci sa LX vrednostima manjim od 8 se smatraju neprihvatljivim sa aspekta daljeg korišćenja što ukazuje da su smeše sa 5, 10 i 15. Smeša sa 20% cementa prihvatljive može se odlagati u sanitarne deponije a smeše sa 30, odnosno 40% cementa se mogu koristiti.



Slika 27. a) Srednji difuzioni koeficijenti, \overline{De} ($cm^2 s^{-1}$) i b) indeksi izlužljivosti za metale, \overline{LX} u smešama sedimenta i cementa; (-) LX kriterijum za efikasnost S/S tretmana

Tako se tretman kontaminiranog sedimenta sa 30, odnosno 40% cementa smatra prihvatljivim sa aspekta LX vrednosti za S/S smeše.

Za smešu sedimenta i 40% cementa kada je kao rastvor za izluživanje korišćen pH rastvor 3.25 LX vrednosti su značajno smanjene u odnosu na iste vrednosti kada je kao rastvor za izluživanje korišćena destilovana voda ali su za sve metale ove vrednosti bile veće od 9 što ukazuje na njihovu prihvatljivost sa aspekta daljeg korišćenja.

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 olova (11.8), cinka (11.2) i bakra (11.1).

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

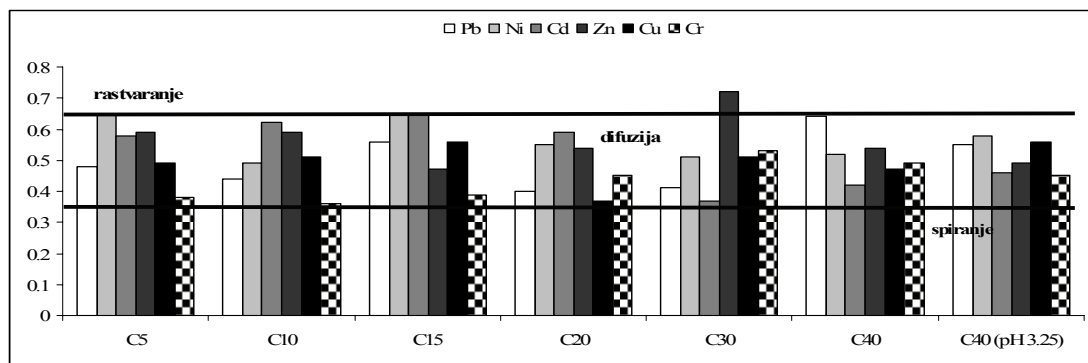
metala (spiranje, difuzija, i rastvaranje) se mogu odrediti na osnovu procene nagiba krive zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena u jednačini (3).

Vrednosti nagiba iz zavisnosti kumulativne izlužene frakcije i vremena i koeficijenti korelacije (R^2) prikazani su u tabeli 22 i na slici 28.

Prema vrednosti nagiba iz zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala B_t (mg m^{-2}) i vremena može se odrediti mehanizam izluživanja (*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 vidimo da je samo u jednom slučaju dominantan mehanizam rastvaranja: za cink u smeši sedimenta i 30% cementa ali samo zbog jedne povećane vrednosti posle prvog dana eksperimenta (usled toga je i mala vrednost koeficijenta korelacije). Ukoliko bi eliminisali ovu vrednost, vrednost nagiba je 0.52 i koeficijent R^2 je značajno veći 0.88.



Slika 28. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše sedimenta i cementa

U svim ostalim slučajevima dominantan mehanizam je difuzija što je u skladu i sa literaturnim podacima kada je primenjen S/S tretman (*Côté i dr., 1987; Andrés i dr., 1995, Dermatas i Meng, 2003; Dermatas i dr., 2004; Moon i dr., 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 0.65.

Kada je kao rastvor za izluživanje korišćen rastvor pH 3.25, dominantan mehanizam izluživanja je difuzija sa vrednostima nagiba od 0.38 do 0.56. Ovo je u skladu i sa literaturnim podacima kada je iz S/S smeša korišćen isti rastvor za izluživanje (*Prokop i dr., 2003; Dermatas i dr., 2004; Moon i Dermatas, 2006*).

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 uzorak C40 koncentracija metala je ispod graničnih vrednosti.

Tabela 22. Vrednosti nagiba iz zavisnosti kumulativne izlužene frakcije i vremena i koeficijenti korelacije (R^2)

Smeša	Nagib (Pb)	R^2	Nagib (Ni)	R^2	Nagib (Cd)	R^2
C5	0.48	0.98	0.65	0.86	0.58	0.92
C10	0.44	0.88	0.49	0.85	0.62	0.92
C15	0.56	0.92	0.65	0.90	0.65	0.90
C20	0.40	0.96	0.55	0.88	0.59	0.85
C30	0.41	0.86	0.51	0.86	0.37	0.98
C40	0.64	0.90	0.52	0.88	0.42	0.88
C40 (pH3.25)	0.55	0.90	0.58	0.92	0.46	0.92
	Nagib (Zn)	R^2	Nagib (Cu)	R^2	Nagib (Cr)	R^2
C5	0.59	0.94	0.49	0.94	0.38	0.92
C10	0.59	0.92	0.51	0.92	0.36	0.98
C15	0.47	0.94	0.56	0.92	0.39	0.81
C20	0.54	0.85	0.37	0.92	0.45	0.98
C30	0.72	0.61	0.51	0.86	0.53	0.96
C40	0.54	0.96	0.47	0.97	0.49	0.86
C40 (pH3.25)	0.49	0.90	0.56	0.96	0.45	0.92

5.4.3. Tretman kontaminiranog sedimenta sa kalcijum-oksikom

U radu je korišćen kalcijum-oksik koji ima nekoliko prednosti u odnosu na kalcijum-hidroksid (*Dermatas i dr., 2004*):

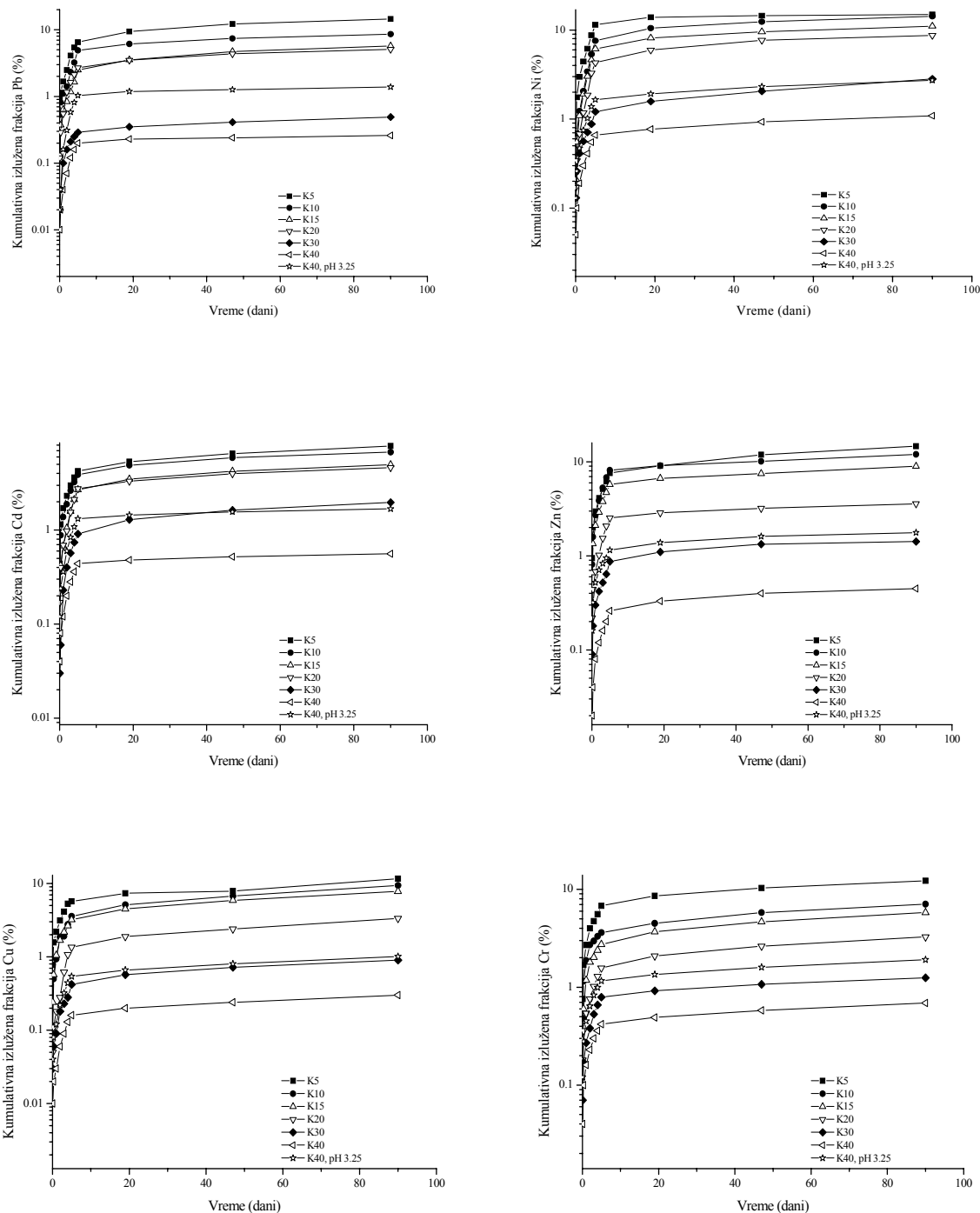
- njegova toplota hidratacije rezultuje u većoj brzini reakcije
- ne postoji dovoljno podataka o S/S na bazi kalcijum-oksida kako za zemljište tako i za sediment.
- ekonomska prednost u odnosu na cement i kalcijum-hidroksid

Kumulativni procenti izluženih metala iz S/S smeša sedimenta i kalcijum-oksida prikazani su na slici 29 i kretali su se od:

- 0.23% do 14.5% za olovo,
- 1.09% do 15.0% za nikal,
- 0.58% do 7.84% za kadmijum,
- 0.35% do 14.7% za cink,
- 0.40% do 11.6% za bakar i
- 0.69% do 9.22% za hrom.

Ukoliko kao kriterijum efikasnosti posmatramo procenat izluženih metala onda je tretman S/S sa kalcijum-oksikom najefikasniji za olovo, cink i bakar, ali je prema kumulativnom procentu izluženih metala smeša sedimenta i cementa efikasnija, jer su se u manjem procentu oslobađali metali iz smeša sa cementom. To je i u skladu sa literaturnim podacima (*Jing i dr., 2004; 2006; Dermatas i dr., 2006; Moon i dr., 2004; Kundu i Gupta, 2008*) koji se odnose na imobilizaciju arsena u zemljištu ali se takva situacija pokazala i u našem slučaju kada je korišćen isti S/S agens.

Kao i kod imobilizacije cementom i ovde se efikasnost imobilizacije metala tumači alkalnom prirodom S/S agensa i stvaranjem precipitata metala (*Jing i dr., 2004*). S obzirom na alkalnu prirodu S/S matriksa, Cu se nalazi kao metal hidratizani, 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.



Slika 29. Kumulativne izlužene frakcije metala (Pb, Ni, Cd, Zn, Cu, Cr) iz S/S (%) smeša sa kalcijum-oksidadom

Prethodna ispitivanja su ukazala da je kalcijum najznačajniji u redukciji koncentracije izluženih metala (pre svega se ispitivanja odnose na zagađenje arsenom) 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*).

Sa porastom udela kalcijum-oksida u smeši smanjivao se i procenat izluženih metala, tako da je u smeši sa 40% CaO udeo izluženih metala sledeći: Pb (0.23%), Cd (0.58%), Zn (0.35%), Ni (1.09%), Cr(0.69%) i Cu (0.40%) dok je sa najmanjim udelom kalcijum-oksida taj procenat sledeći: Pb (14.5%), Cd (7.84%), Zn (14.7.0%), Ni (15.0 %), Cr(9.22%) i Cu (11.6%).

Ukoliko poredimo procenat kumulativnih koncentracija metala izluženih iz smeše sedimenta i 40% cementa i smeše sedimenta i 40% kalcijum-oksida vidimo da je procenat kumulativno izluženih metala iz smeše sedimenta i kalcijum-oksida veći i to za: olovo (39%), nikal (66%), kadmijum (34%), cink (35%) i hrom (51%). Izuzetak je bakar gde je kumulativna oslobođena frakcija iz smeše sedimenta i 40% cementa (0.46%) veća od kumulativne oslobođene frakcije iz smeše sedimenta i kalcijum-oksida (0.40%).

Kako raste udeo kalcijum-oksida tako se i povećava procenat smanjenja koncentracije izluženih metala u odnosu na smešu sa 5% kalcijum-oksida. Za smešu sa 40% kalcijum-oksida to smanjenje je za: oko 97-99%.

Prilikom S/S tretmana sa kalcijum-oksidom najbolja efikasnost u imobilizaciji metala postignuta je u smeši sedimenta i 40% kalcijum-oksida.

Moon i Dermatas (2006) su ukazali na smanjenje procenta izluženog olova iz smeše sa kalcijum-oksidom i letećim pepelom, koje se može tumačiti povećanom imobilizacijom metala usled povećanja koncentracije kalcijuma jer je korišćen leteći pepeo sa značajnim udelom kalcijuma.

Dermatas i Meng (2003) su pokazali dobar stepen imobilizacije olova i hroma u smeši prilikom tretmana sa kalcijum-oksidom ali je tretman bio još efikasniji uz dodatak letećeg pepela što se može primeniti i na naš eksperiment, jer je i u jednom i u drugom slučaju imobilizacija efikasnija pri povećanom sadržaju kalcijuma.

Tabela 23 prikazuje krajnje kumulativne koncentracije izluženih metala iz S/S smeša sa kalcijum-oksidom posle završetka eksperimenta.

U poređenju sa smešom sedimenta i cementa ovde su koncentracije izluženih metala u manjem broju slučajeva ispod MDK metala za I/II klasu prema aktuelnom nacionalnom Pravilniku (*Sl. glasnik SRS 31/82*): cinka, bakra i hroma i to u smeši sa 40% kalcijum-oksida. III/IV klasa prema aktuelnom nacionalnom Pravilniku (*Sl. glasnik SRS 31/82*) je za sledeće metale: cink i hrom (smeša sedimenta i 30% kalcijum-oksida), dok su za sve ostale metale vrednosti znatno iznad MDK prema Pravilniku (*Sl. glasnik SRS 31/82*).

Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala u mg kg^{-1} (tabela 23) poredimo sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (2003/33/EC), dolazimo do sledećeg

zaključka: smeše sedimenta i 40% kalcijum-oksida sa aspekta koncentracije cinka i bakra mogu se smatrati inertnim otpadom.

Sledeće smeše su neopasni otpad sa aspekta koncentracije određenih metala:

- olova (smeša sedimenta i 30 i 40% kalcijum-oksida)
- nikla (smeša sedimenta i 20, 30 i 40% kalcijum-oksida)
- kadmijuma (sve ispitivane smeše sedimenta i kalcijum-oksida)
- cinka (smeše sedimenta i 5, 10, 15, 20 i 30% kalcijum-oksida)
- bakra (smeše sedimenta i 5, 10, 15, 20 i 30% kalcijum-oksida) i
- hroma (sve ispitivane smeše sedimenta i kalcijum-oksida)

Smeše sedimenta i 5 do 20% kalcijum-oksida sa aspekta koncentracije olova i nikla su i dalje opasan otpad sa aspekta izlužene koncentracije metala.

Za smešu sedimenta i kalcijum oksida (40%) koja je tretirana rastvorom pH 3.25 kao rastvorom za izluživanje koncentracije metala su ispod maksimalno dozvoljenih koncentracija za neopasan otpad. Koncentracije metala su povećane u odnosu na izluženu koncentraciju metala iz S/S smeša tretiranih sa destilovanom vodom.

Tabela 23. Kumulativna koncentracija metala (ppm, mg kg⁻¹) izluženih iz S/S smeša sa kalcijum-oksidom nakon 90 dana

	K5	K10	K15	K20	K30	K40	K40 (pH3.25)
Pb (Σ c _l ppm)	13.47	7.27	5.15	5.01	0.33	0.14	0.82
Pb (Σ c _s mg kg ⁻¹)	134.65	72.73	51.50	50.1	3.27	1.38	8.20
Ni (Σ c _l ppm)	6.60	5.80	4.21	2.83	0.85	0.31	0.76
Ni (Σ c _s mg kg ⁻¹)	66.04	57.95	42.06	28.32	8.48	3.05	7.60
Cd (Σ c _l ppm)	0.35	0.27	0.19	0.16	0.06	0.01	0.04
Cd (Σ c _s mg kg ⁻¹)	3.53	2.70	1.88	1.61	0.58	0.14	0.40
Zn (Σ c _l ppm)	10.74	8.49	5.57	2.04	0.62	0.19	0.59
Zn (Σ c _s mg kg ⁻¹)	107.40	84.87	55.70	20.36	6.15	1.85	5.90
Cu (Σ c _l ppm)	6.37	4.71	3.71	1.47	0.35	0.10	0.34
Cu (Σ c _s mg kg ⁻¹)	63.73	47.05	37.10	14.69	3.52	1.00	3.40
Cr (Σ c _l ppm)	5.89	3.24	2.37	1.24	0.43	0.20	0.560
Cr (Σ c _s mg kg ⁻¹)	58.90	32.40	23.72	12.40	4.26	2.00	5.60

Zbog velike sličnosti smeša na bazi cementa i smeša na bazi kalcijum-oksida pretpostavljeno je da su i smeše sa kalcijum-oksidom semi-beskonačan medijum kao i smeše na bazi cementa (Godbee i Joy, 1974; Côté i dr., 1987; Andrés i dr., 1995; Moon i Dermatas, 2006). Ovo nagoveštava da je izluživanje kontaminanta iz S/S smeša sa kalcijum-oksidom nezatno u odnosu na njegovu ukupnu koncentraciju. Na osnovu toga se implicira da je i u slučaju smeša na bazi kalcijum-oksida dominantan mehanizam izluživanja difuzija (Moon i Dermatas, 2006).

Srednje vrednosti difuzionih koeficijenata i indeksa izlužljivosti (LX) su prikazani u tabeli 24 i na slici 30.

Za smešu sedimenta i kalcijum-oksida srednje vrednosti koeficijenata difuzije su se kretale od 10⁻⁸ cm² s⁻¹ (veoma mobilni) do 10⁻¹² cm² s⁻¹ (umereno imobilisani).

Srednje vrednosti koeficijenata difuzije su se kretale za (tabela 24, slika 30):

- olovo od $9.3E-9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (smeša sedimenta i 5% kalcijum-oksida) do $5.5E-12 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (smeša sedimenta i 40% kalcijum-oksida),
- nikal od $2.5E-8 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (smeša sedimenta i 5% kalcijum-oksida) do $7.1E-11 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (smeša sedimenta i 40% kalcijum-oksida)
- kadmijum $3.2E-9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (smeša sedimenta i 5% kalcijum-oksida) do $3.5E-11 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (smeša sedimenta i 40% kalcijum-oksida)
- cink od $1.3E-8 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (smeša sedimenta i 5% kalcijum-oksida) do $1.2E-11 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (smeša sedimenta i 40% kalcijum-oksida)
- bakar od $6.3E-9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (smeša sedimenta i 5% kalcijum-oksida) do $4.7E-12 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (smeša sedimenta i 40% kalcijum-oksida) i
- hrom od $8.0E-9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (smeša sedimenta i 5% kalcijum-oksida) do $2.9E-11 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (smeša sedimenta i 40% kalcijum-oksida)

U ovim uzorcima su koeficijenti difuzije sa višim vrednostima u odnosu na smeše sedimenta i istog udela cementa. Sa povećanjem udela kalcijum-oksida smanjuje se i vrednost koeficijenta difuzije (na primer, za 99% je smanjen koeficijent difuzije za olovo u smeši sedimenta i 40% kalcijum-oksida u odnosu na smešu sedimenta i 5% kalcijum-oksida).

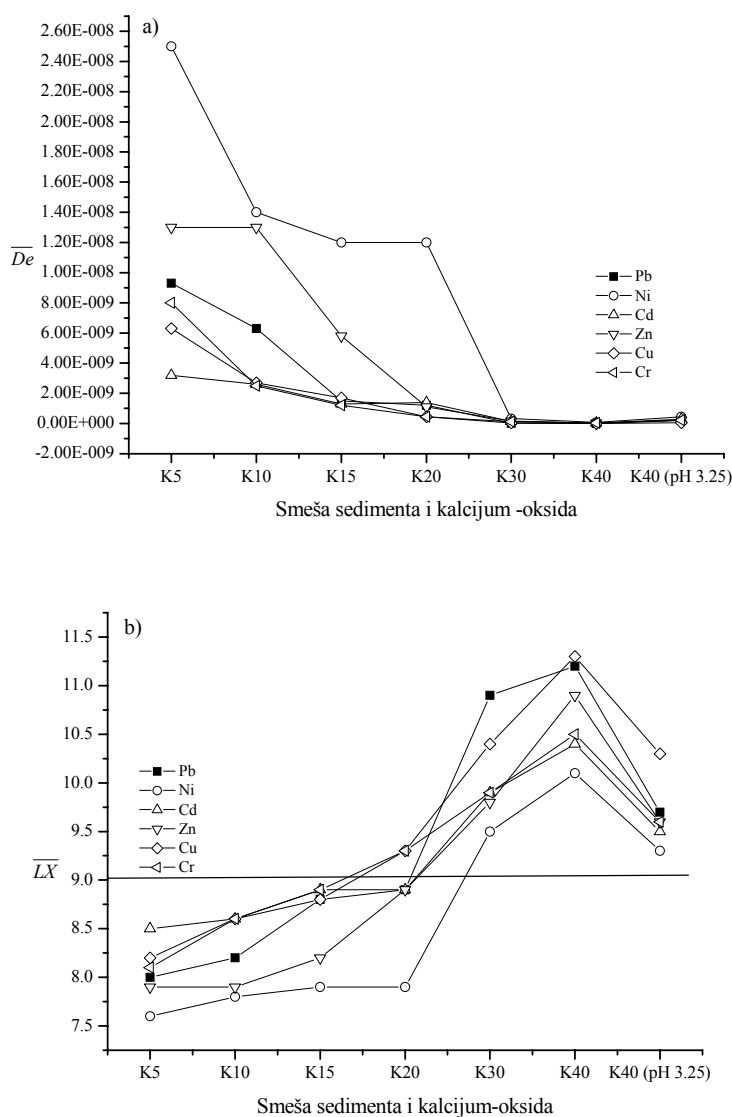
Tabela 24. Srednje vrednosti difuzionih koeficijenata, \overline{De} ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) i \overline{LX} vrednosti

	K5	K10	K15	K20	K30	K40	K40 (pH 3.25)
Pb							
\overline{De}	9.3E-09	6.3E-09	1.5E-09	1.2E-09	1.2E-11	5.5E-12	2.0E-10
\overline{LX}	8.0	8.2	8.8	8.9	10.9	11.2	9.7
Ni							
\overline{De}	2.5E-08	1.4E-08	1.2E-08	1.2E-08	3.2E-10	7.1E-11	4.4E-10
\overline{LX}	7.6	7.8	7.9	7.9	9.5	10.1	9.3
Cd							
\overline{De}	3.2E-09	2.6E-09	1.3E-09	1.4E-09	1.4E-10	3.5E-11	2.9E-10
\overline{LX}	8.5	8.6	8.9	8.9	9.9	10.4	9.5
Zn							
\overline{De}	1.3E-08	1.3E-08	5.8E-09	1.1E-09	1.5E-10	1.2E-11	2.3E-10
\overline{LX}	7.9	7.9	8.2	8.9	9.8	10.9	9.6
Cu							
\overline{De}	6.3E-09	2.7E-09	1.7E-09	4.5E-10	4.0E-11	4.7E-12	5.4E-11
\overline{LX}	8.2	8.6	8.8	9.3	10.4	11.3	10.3
Cr							
\overline{De}	8.0E-09	2.5E-09	1.2E-09	4.5E-10	1.2E-10	2.9E-11	2.2E-10
\overline{LX}	8.1	8.6	8.9	9.3	9.9	10.5	9.6

Na osnovu vrednosti koeficijenta difuzije S/S tretman sa kalcijum-oksidadom je najefikasniji za metale prema sledećem redosledu:

- smeša sedimenta i 5% kalcijum-oksida: Cd > Cu > Cr > Pb, Zn > Ni
- smeša sedimenta i 10% kalcijum-oksida: Cd, Cu, Cr > Pb, Zn > Ni
- smeša sedimenta i 15% kalcijum-oksida: Cd, Cr > Cu, Pb > Zn > Ni
- smeša sedimenta i 20% kalcijum-oksida: Cu, Cr > Cd, Pb, Zn > Ni
- smeša sedimenta i 30% kalcijum-oksida: Pb > Cu > Cd, Cr > Zn > Ni
- smeša sedimenta i 40% kalcijum-oksida: Cu > Pb > Zn > Cr > Cd > Ni.

Na osnovu ovog redosleda može se zaključiti da su smeše sa manjim procentom kalcijum-oksida (do 20%) efikasnije za imobilizaciju Cd, Cu i Cr dok je u smešama sa 30 i 40% kalcijum-oksida najefikasnija imobilizacija olova, bakra i cinka. Najmanja efikasnost tretmana sa kalcijum-oksidadom je za nikel jer je u svim smešama koeficijent difuzije za ovaj metal najveći u poređenju sa koeficijentima difuzije drugih metala.



Slika 30. a) Srednji difuzioni koeficijenti, \overline{De} ($cm^2 s^{-1}$) i b) indeksi izlužljivosti za metale, \overline{LX} u smešama sedimenta i kalcijum-oksida; (-) LX kriterijum za efikasnost S/S tretmana

Prema kriterijumima koje su postavili *Nathwani i Philips* (1980), može se zaključiti da su metali u smešama sa malim udelom kalcijum-oksida mobilni i umereno mobilni (koeficijenti difuzije od 10^{-8} do 10^{-10} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

Sa porastom udela kalcijum-oksida opada njihova mobilnost i postižu manju mobilnost u smešama sa 20% (koeficijenti difuzije oko $10^{-10,11}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) i odnosno umerenu mobilnost u smešama sa 30 i 40% cementa (koeficijenti difuzije oko $10^{-11,13}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

Ukoliko koristimo LX (*Environment Canada, 1991*) kao kriterijum za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada, tretman kontaminiranog sedimenta sa kalcijum-oksidom smatra se efikasnim samo u slučaju smeše sa najmanje 30% kalcijum-oksida jer su jedino u tom slučaju srednje LX vrednosti za sve metale veće od 9.

Uzorci sa LX vrednostima manjim od 8 se smatraju neprihvatljivim sa aspekta daljeg korišćenja što ukazuje da su smeše sa 5, 10, 15% i 20% kalcijum-oksida neprihvatljive.

Ukoliko poredimo vrednosti koeficijenata difuzije smeše sedimenta i 40% kalcijum-oksida čije se izluživanje pratilo u rastvoru pH 3.25, možemo zaključiti da su koeficijenti difuzije većih vrednosti u odnosu na S/S smešu u destilovanoj vodi a LX vrednosti su snižene. LX vrednosti su i dalje veće od 9 tako da se S/S smeše mogu koristiti za dalju upotrebu.

Vrednosti nagiba iz zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena i koeficijenti korelacije (R^2 vrednosti) su prikazani u tabeli 25 i na slici 31.

Kod tretmana kontaminiranog sedimenta kalcijum-oksidom situacija je nešto drugačija u odnosu na tretman kontaminiranog sedimenta sa cementom. Prilikom tretmana sa cementom dominantan mehanizam izluživanja bila je difuzija dok je ovde dominantan mehanizam:

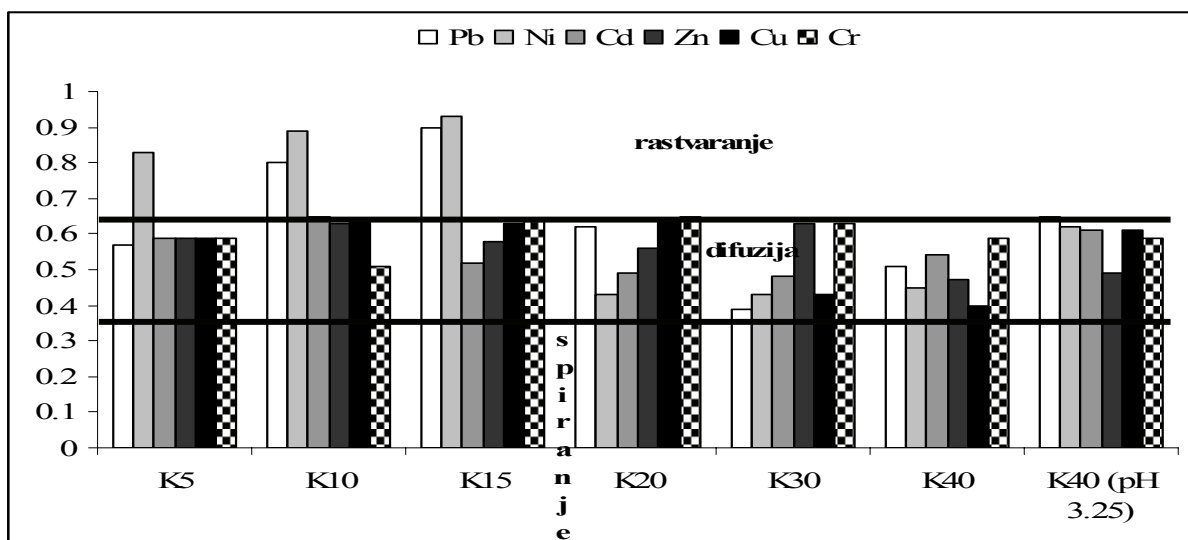
- rastvaranja (vrednosti nagiba od 0.80 do 0.93) i
- difuzija (od 0.39 do 0.65).

Za olovo je u smeši sedimenta i 10 i 15% kalcijum-oksida dominantan mehanizam rastvaranja (vrednosti nagiba: 0.80 i 0.90) dok je u preostalim smešama to difuzija (0.39 do 0.65). Za nikal je u smešama sedimenta i manjeg sadržaja kalcijum-oksida dominantan mehanizam rastvaranje (0.83-0.93) dok je u smeši sedimenta i 30, odnosno 40% kalcijum oksida glavni mehanizam izluživanja metala iz S/S smeša difuzija (0.43-0.45).

Generalno se može zaključiti da je za olovo i nikal glavni mehanizam izluživanja iz smeša sa većim udelom kalcijum-oksida difuzija. Ovo je literaturno pokazano za olovo (*Moon i Dermatas, 2006*).

Za kadmijum, cink, bakar i hrom dominantan mehanizam je difuzija (0.40-0.65).

Kada je kao rastvor za izluživanje za smešu K40 korišćen rastvor pH 3.25 dominantan mehanizam izluživanja je difuzija, što ukazuje da pH vrednost rastvora nije uticala na promenu mehanizma izluživanja.



Slika 31. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše sedimenta i kalcijum-oksida

Rezultati su u skladu sa literaturnim istraživanjima (Côté i dr., 1987; Andrés i dr., 1995; Dermatas i Meng, 2003; Moon i Dermatas, 2006) koji se uglavnom odnose na zemljište i na praćenje mehanizma izluživanja arsena ali iz smeša solidifikovanim sa krečom.

Za uzorak K40 koncentracija metala je ispod graničnih vrednosti koje su propisane TCLP testom (SW-846, 1984; USEPA, 1996a).

Tabela 25. Vrednosti nagiba iz zavisnosti kumulativne izlužene frakcije i vremena i R^2 vrednosti.

	Nagib (Pb)	R^2	Nagib (Ni)	R^2	Nagib (Cd)	R^2
K5	0.57	0.86	0.83	0.90	0.59	0.92
K10	0.80	0.82	0.89	0.86	0.65	0.92
K15	0.90	0.92	0.93	0.86	0.52	0.88
K20	0.62	0.90	0.43	0.86	0.49	0.88
K30	0.39	0.92	0.43	0.84	0.48	0.90
K40	0.51	0.85	0.45	0.85	0.54	0.90
K40 (pH3.25)	0.65	0.83	0.62	0.88	0.61	0.85
	Nagib (Zn)	R^2	Nagib (Cu)	R^2	Nagib (Cr)	R^2
K5	0.59	0.96	0.59	0.90	0.59	0.94
K10	0.63	0.88	0.64	0.96	0.51	0.92
K15	0.58	0.90	0.63	0.96	0.64	0.94
K20	0.56	0.86	0.64	0.85	0.65	0.94
K30	0.63	0.86	0.43	0.86	0.63	0.94
K40	0.47	0.90	0.40	0.86	0.59	0.90
K40 (pH3.25)	0.49	0.92	0.61	0.90	0.59	0.90

5.4.4. Tretman kontaminiranog sedimenta sa cementom i kalcijum-oksikom u smeši

Kumulativni procenti izluženih metala iz S/S smeša sedimenta sa cementom i kalcijum-oksikom kretali su se od:

- 0.08% do 4.28% za olovo,
- 0.19% do 6.26% za nikal,
- 0.18% do 4.64% za kadmijum,
- 0.06% do 4.81% za cink,
- 0.07% do 5.11% za bakar i
- 0.10% do 6.12% za hrom.

Kumulativne frakcije izluženih metala iz tretiranih S/S smeša sa cementom i kalcijum-oksikom u smeši prikazane su na slici 32 kao semi-log grafik.

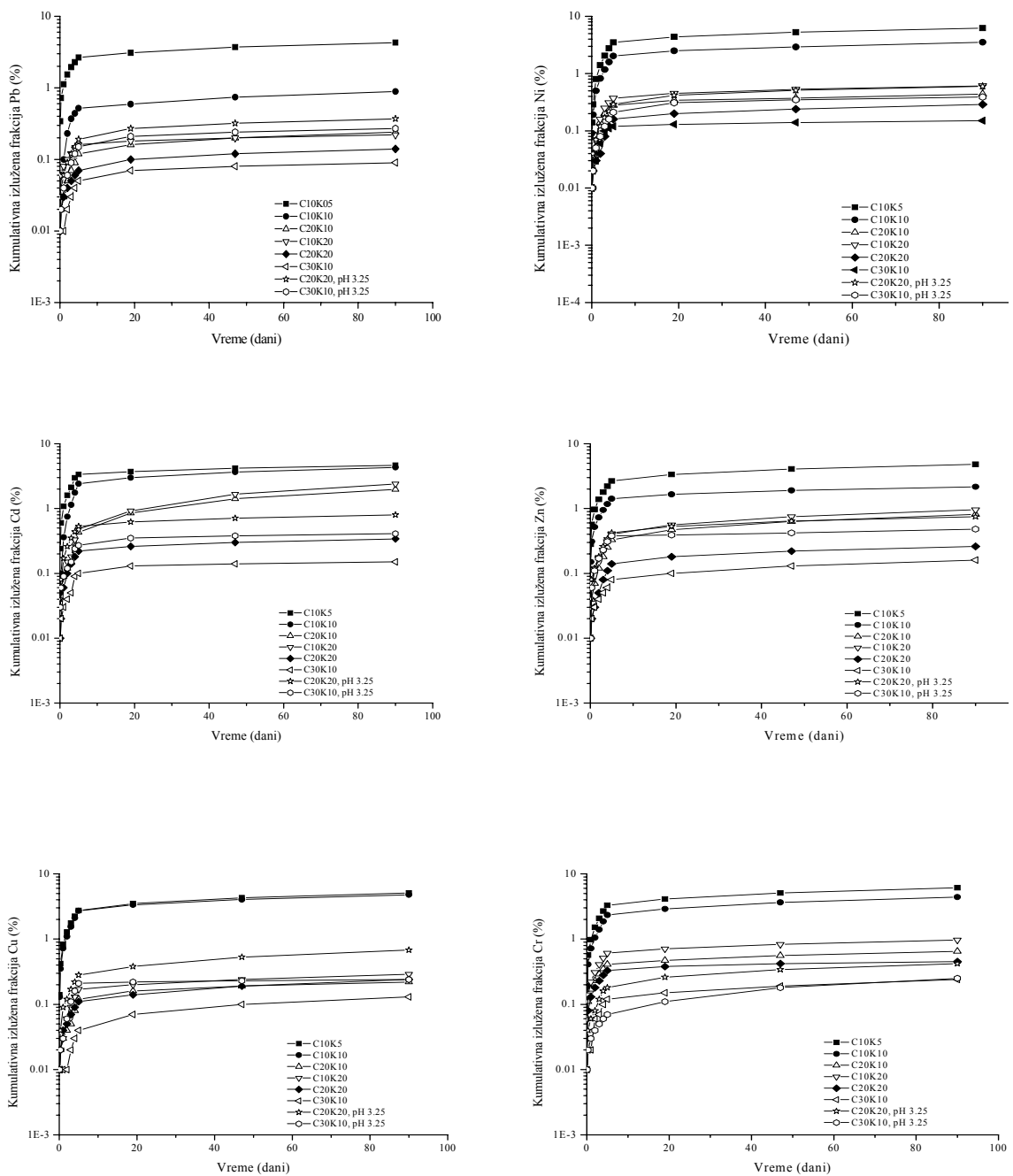
Ukoliko kao kriterijum efikasnosti posmatramo procenat izluženih metala onda je tretman sa kalcijum-oksikom i cementom najefikasniji za cink, bakar i olovo, ali je prema kumulativnom procentu izluženih metala smeša sedimenta, cementa i kalcijum-oksida efikasnija, jer su se u manjem procentu oslobađali metali nego iz smeša sa cementom i kalcijum-oksikom pojedinačno, pogotovo pri sadržaju sredstva za S/S tretman od 40%.

Ovo je u skladu sa literaturnim podacima koji se odnose na tretman arsenom kontaminiranog zemljišta smešom kalcijum-hidroksida i cementom ali se pokazalo i ovde, u slučaju sedimenta kontaminiranog metalima, da je efikasnije korišćenje smeše cementa i kalcijum-oksida nego njihova pojedinačna primena u S/S tretmanima (*Dutré i dr., 1998; Singh i Pant; 2006; Kundu i Gupta, 2008*).

Tako je na primer kumulativna izlužena frakcija metala pri udelu cementa i kalcijum oksida od 40% sledeća:

- 0.14% i 0.23% za olovo,
- 0.37% i 1.09 % za nikal,
- 0.38% i 0.58% za kadmijum,
- 0.29% i 0.45% za cink,
- 0.46% i 0.30% za bakar i
- 0.34% do 0.69% za hrom.

Vidi se da je došlo do smanjenja kumulativnog procenta i to za: 43% (Pb), 49% (Ni), 53% (Cd), 79% (Zn), 85% (Cu) i 70% (Cr) u odnosu na kumulativnu izluženu koncentraciju metala iz smeše sedimenta i istog ukupnog udela sredstva za imobilizaciju (30% cementa i 10% kalcijum-oksida).



Slika 32. Kumulativne izlužene frakcije metala (Pb, Ni, Cd, Zn, Cu, Cr) iz S/S (%) smeša sa cementom i kalcijum-oksidadom

Pri manjem udelu cementa i kalcijum-oksida (10% cementa i 5% kalcijum-oksida) kumulativni procenat izluženih metala nije toliko značajno manji u odnosu na isti udeo samo cementa (15%) ili kalcijum-oksida (15%). Tako je na primer, izlužena kumulativna frakcija olova (5.45%) iz smeše sedimenta i 15% cementa oko 20% veća od izlužene kumulativne frakcije olova iz smeše sedimenta, 10% cementa i 5% kalcijum-oksida. Slično je i za ostale metale.

Za smešu sedimenta, 10% cementa i 20% kalcijum-oksida veći je kumulativni procenat izluženih metala u odnosu na kumulativnu izluženu frakciju metala iz smeše sedimenta i 20% cementa i 10% kalcijum-oksida i to od 15 (olovo) do 30% (hrom).

Za smešu sedimenta i 20% cementa i 20% kalcijum-oksida veći je kumulativni procenat izluženih metala u odnosu na smešu sedimenta, 30% cementa i 10% kalcijum-oksida i to od 30 (bakar) do 42% (kadmijum).

Može se zaključiti da je efikasnija smeše cementa i kalcijum-oksida gde je odnos cement-kalcijum-oxid 3:1, a ne 1:1. Što je veći odnos cementa i kalcijum-oksida i imobilizacija metala je veća, jer je pri odnosu cementa i kalcijum-oksida 2:1, odnosno 1:1 procenat izlužene kumulativne frakcije metala znatno veći.

Prilikom S/S postupka sa kalcijum-oksidom i cementom u smeši za sve metale u odnosu na tretmane sa cementom ili sa kalcijum-oksidom postignuta je bolja imobilizacija pri istom udelu sredstava za imobilizaciju.

U poređenju sa smešom sedimenta i cementa i sedimenta i kalcijum-oksida ovde su koncentracije izluženih metala (tabela 26) u većem broju slučajeva ispod MDK metala za I/II klasu prema aktuelnom nacionalnom Pravilniku (*Sl. glasnik SRS 31/82*) za:

- olovo, nikal, kadmijum (smeša C30K10),
- cink i hrom (smeše C30K10 i C20K20) i
- bakar (smeše C30K10, C20K20, C10K20, C20K10).

III/IV klasa prema aktuelnom nacionalnom Pravilniku (*Sl. glasnik SRS 31/82*) je za sledeće metale: olovo, nikal, kadmijum (C20K20) i cink (C20K10, C10K20), dok su za ostale smeše koncentracije metala iznad MDK prema Pravilniku (*Sl. glasnik SRS 31/82*).

U većini slučajeva je tretman efikasniji ukoliko je ipak veći udeo cementa u odnosu na kalcijum oksid, na primer smeša C30K10 je za većinu metala efikasnija u odnosu na smešu C20K20. Za olovo su koncentracije u izluženom rastvoru iz smeša C30K10 ispod MDK za I/II klasu Pravilnika (*Sl. glasnik SRS 31/82*) dok su za smeše C20K20 ispod MDK za III/IV klasu Pravilnika (*Sl. glasnik SRS 31/82*).

Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala u mg kg⁻¹ (tabela 26) poredimo sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (2003/33/EC), vidimo da se sledeće smeše sa aspekta koncentracije pojedinih metala mogu smatrati inertnim otpadom:

- olova (smeša sedimenta, 30% cementa i 10% kalcijum-oksida)
- cinka (C20K20, C30K10)
- bakra (smeše C20K10, C10K20, C20K20 i C30K10) i
- hroma (C20K20, C30K10)

Prilikom korišćenja rastvora pH vrednosti 3.25 kao rastvora za izluživanje koncentracije metala su povećane u odnosu na koncentracije izluženih metala kada je kao rastvor za izluživanje korišćena destilovana voda ali su koncentracije izluženih metala ispod graničnih vrednosti za neopasan otpad.

Sve ostale smeše sedimenta, kalcijum-oksida i cementa prema maksimalno dozvoljenim izluženim koncentracijama pripadaju grupi neopasnog otpada.

Sa ovog aspekta, ukoliko nam je krajnji cilj dobijanje neopasnog otpada rezultati ukazuju da je S/S tretman sa cementom i kalcijum-oksikom efikasan u imobilizaciji metala za sve smeše.

Ni jedna smeša nije u potpunosti zadovoljila kriterijum dobijanja inertnog otpada, jer su izlužene koncentracije dva metala (nikal i kadmijum) iznad vrednosti MDK za inertan otpad.

Tabela 26. Kumulativna koncentracija izluženih metala (ppm, mg kg⁻¹) iz S/S smeša sa cementom i kalcijum-oksikom nakon 90 dana

Parametar	C10K5	C10K10	C20K10	C10K20	C20K20	C30K10	C20K20 pH 3.25	C30K10 pH 3.25
Pb (Σc_1 ppm)	3.425	0.653	0.151	0.172	0.073	0.05	0.175	0.115
Pb (Σc_s mg kg ⁻¹)	34.25	6.53	1.51	1.72	0.73	0.5	1.752	1.15
Ni (Σc_1 ppm)	2.443	1.265	0.149	0.196	0.085	0.055	0.192	0.125
Ni (Σc_s mg kg ⁻¹)	24.43	12.65	1.49	1.96	0.85	0.55	1.920	1.25
Cd (Σc_1 ppm)	0.195	0.164	0.07	0.081	0.0088	0.0054	0.025	0.015
Cd (Σc_s mg kg ⁻¹)	1.95	1.64	0.7	0.81	0.088	0.054	0.255	0.151
Zn (Σc_1 ppm)	4.808	2.055	0.71	0.825	0.197	0.046	0.552	0.175
Zn (Σc_s mg kg ⁻¹)	48.08	20.55	7.1	8.25	1.97	0.46	5.520	1.750
Cu (Σc_1 ppm)	2.453	1.961	0.088	0.106	0.068	0.0222	0.2312	0.0755
Cu (Σc_s mg kg ⁻¹)	24.53	19.61	0.88	1.06	0.68	0.222	2.312	0.755
Cr (Σc_1 ppm)	3.184	2.116	0.281	0.404	0.054	0.037	0.151	0.104
Cr (Σc_s mg kg ⁻¹)	31.84	21.16	2.81	4.04	0.54	0.37	1.512	1.036

Σc_1 ppb – kumulativna koncentracija u izluženom rastvoru, Σc_s mg kg⁻¹ – kumulativna izlužena koncentracija metala u odnosu na početnu koncentraciju

Srednje vrednosti difuzionih koeficijenata i indeksa izlužljivosti (LX) su prikazani u tabeli 27 i na slici 33. Srednje vrednosti koeficijenata difuzije za tretirani sediment su se kretale od:

- 1.2E-09 (C10K5) do 2.2E-13 cm² s⁻¹ (C30K10) za olovo,
- 2.0E-09 (C10K5) do 9.7E-13 cm² s⁻¹ (C30K10) za nikal,
- 1.8E-09 (C10K5) do 1.6E-12 cm² s⁻¹ (C30K10) za kadmijum,
- 1.2E-09 (C10K5) do 2.6E-13 cm² s⁻¹ (C30K10) za cink,
- 1.2E-09 (C10K5) do 5.2E-13 cm² s⁻¹ (C30K10) za bakar i
- 1.8E-09 (C10K5) do 2.5E-13 cm² s⁻¹ (C30K10) za hrom.

Na osnovu srednjih vrednosti koeficijenata difuzije tretman sa cementom i kalcijum-oksikom najefikasniji je za Pb, Zn i Cr jer su postignute najniže vrednosti koeficijenata

difuzije. Koeficijenti difuzije imaju niže vrednosti u odnosu na smeše sedimenta i istog udela cementa i sedimenta i CaO, što ukazuje da je efikasnija imobilizacija metala ukoliko se cement i kalcijum-oksidi koriste u smeši a ne pojedinačno (Singh i Pant, 2006). Sa povećanjem udela cementa i CaO smanjuje se i vrednost koeficijenta difuzije.

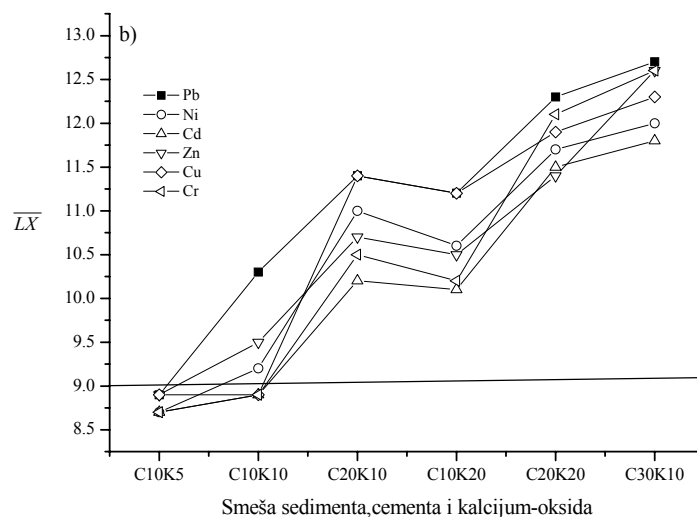
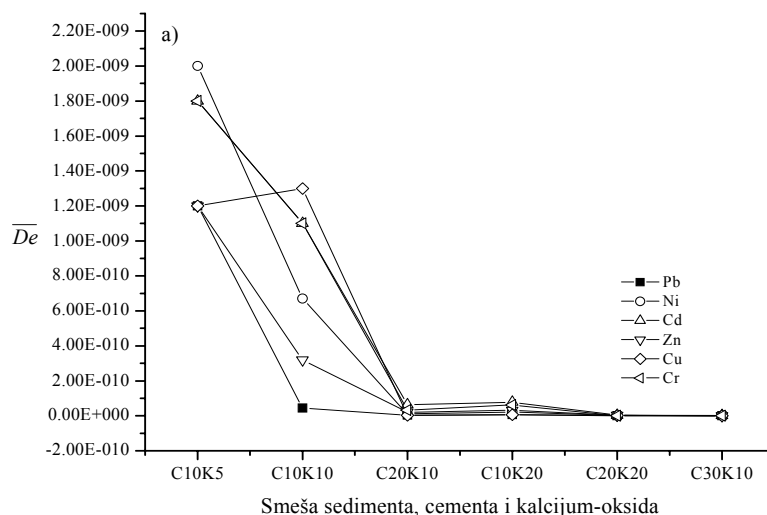
Tabela 27. Srednji difuzioni koeficijenti, \overline{De} ($cm^2 s^{-1}$) i indeksi izlučljivosti, \overline{LX}

	C10K5	C10K10	C20K10	C10K20	C20K20	C30K10
Pb						
\overline{De}	1.2E-09	4.5E-11	3.6E-12	6.1E-12	4.6E-13	2.2E-13
\overline{LX}	8.9	10.3	11.4	11.2	12.3	12.7
Ni						
\overline{De}	2.0E-09	6.7E-10	1.1E-11	2.3E-11	2.2E-12	9.7E-13
\overline{LX}	8.7	9.2	11	10.6	11.7	12.0
Cd						
\overline{De}	1.8E-09	1.1E-09	6.4E-11	7.8E-11	3.2E-12	1.6E-12
\overline{LX}	8.7	8.9	10.2	10.1	11.5	11.8
Zn						
\overline{De}	1.2E-09	3.2E-10	2.1E-11	3.1E-11	3.6E-12	2.6E-13
\overline{LX}	8.9	9.5	10.7	10.5	11.4	12.6
Cu						
\overline{De}	1.2E-09	1.3E-09	4.0E-12	6.6E-12	1.4E-12	5.2E-13
\overline{LX}	8.9	8.9	11.4	11.2	11.9	12.3
Cr						
\overline{De}	1.8E-09	1.1E-09	3.3E-11	6.2E-11	8.2E-13	2.5E-13
\overline{LX}	8.7	8.9	10.5	10.2	12.1	12.6

U smešama sa nižim sadržajem cementa i kalcijum-oksida koeficijenti difuzije imaju sledeći redosled vrednosti: $De (Cd) > De (Ni) > De (Cr) > De (Pb) > De (Cd) > De (Zn)$ što ukazuje da je pri ovim uslovima najefikasnija imobilizacija cinka ali se generalno vrednosti koeficijenta difuzije za ove smeše kreću od $10^{-9,10}$ što ukazuje prema kriterijumima na relativnu malu mobilizaciju.

Ukoliko koristimo LX vrednosti (Environment Canada, 1991) kao kriterijum za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada, tretman kontaminiranog sedimenta sa cementom i kalcijum-oksidiom sa ovog aspekta smatra se efikasnim u slučaju sledećih smeša: C20K10, C10K20, C20K20 i C30K10 jer su za sve ispitivane metale LX vrednosti veće od 9.

Uzorci sa LX vrednostima manjim od 9 (C10K5 i C10K10) se smatraju neprihvatljivim sa aspekta daljeg korišćenja što ukazuje da su smeše C10K5 i C10K10 neprihvatljive ali se mogu koristiti za odlaganje na sanitarne deponije jer su LX veće od 8.



Slika 33. a) Srednji difuzioni koeficijenti, \overline{De} ($cm^2 s^{-1}$) i b) indeksi izlužljivosti za metale, \overline{LX} u smešama sedimenta, cementa i kalcijum-oksida; (-) LX kriterijum za efikasnost S/S tretmana

Vrednosti LX ukazuju i na tip fiksacije (Malviya i Chauhandru, 2006) pa se može zaključiti da su sledeći metali verovatno stabilizovani fizičkom interakcijom sa hidracionim proizvodima cementa:

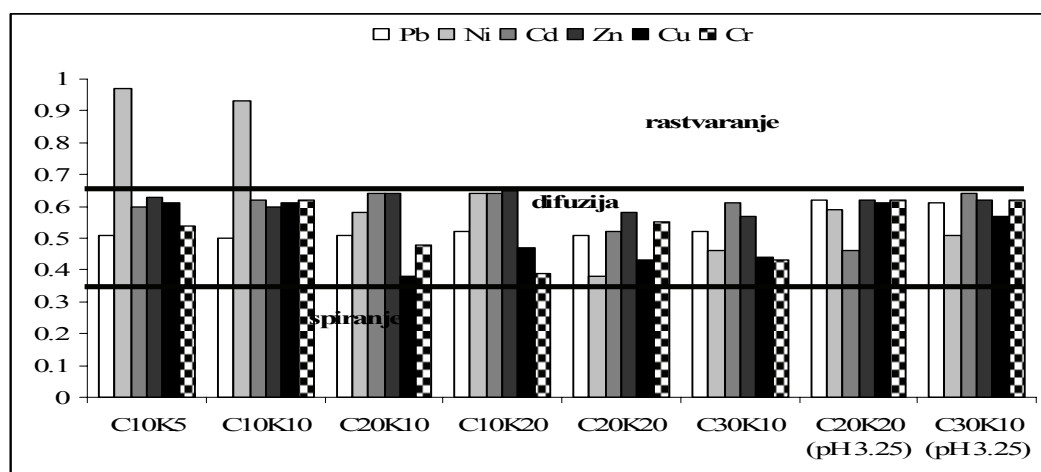
- Pb (C20K10, C10K20, C20K20).
- Ni (C20K10, C20K20, C30K10)
- Cd (C20K20, C30K10)
- Zn i Cr (C20K20) i
- Cu (C20K10, C10K20, C20K20, C30K10)

Ukoliko posmatramo vrednosti koeficijenta difuzije i LX vrednosti smeša kod kojih je kao rastvor za izluživanje korišćen rastvor pH 3.25 koeficijenti difuzije su povećani a LX vrednosti smanjene u odnosu na eksperiment kada je kao rastvor korišćena destilovana voda. LX vrednosti su veće od 9 (tabela 28).

Tabela 28. Srednji difuzioni koeficijenti, \overline{De} ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) i indeksi izlužljivosti, \overline{LX} kada je kao rastvor za izluživanje korišćen rastvor pH 3.25

	C20K20 (pH 3.25)	C30K10 (pH 3.25)
Pb		
\overline{De}	6.6E-12	3.8E-12
\overline{LX}	11.2	11.4
Ni		
\overline{De}	1.9E-11	8.4E-12
\overline{LX}	10.7	11.1
Cd		
\overline{De}	3.9E-11	1.7E-11
\overline{LX}	10.4	10.8
Zn		
\overline{De}	3.6E-11	2.7E-11
\overline{LX}	10.4	10.7
Cu		
\overline{De}	1.5E-11	8.5E-12
\overline{LX}	10.8	11.1
Cr		
\overline{De}	6.3E-12	1.9E-12
\overline{LX}	11.2	11.7

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 (R^2 vrednosti) su prikazani u tabeli 29 i na slici 34.



Slika 34. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše sedimenta, cementa i kalcijum-oksida

Prilikom tretmana sa cementom i kalcijum-oksikom dominantan mehanizma izluživanja svih metala osim nikla (C10K5, C10K10) bila je difuzija u svim smešama jer su se vrednosti nagiba kretale od 0.38 do 0.65.

Tabela 29. Vrednosti nagiba iz zavisnosti kumulativne izlužene frakcije i vremena i R^2 vrednosti.

Smeša	Nagib (Pb)	R^2	Nagib (Ni)	R^2	Nagib (Cd)	R^2
C10K5	0.51	0.92	0.97	0.86	0.60	0.88
C10K10	0.50	0.83	0.93	0.86	0.62	0.85
C20K10	0.51	0.90	0.58	0.85	0.64	0.90
C10K20	0.52	0.92	0.64	0.85	0.64	0.85
C20K20	0.51	0.94	0.38	0.86	0.52	0.88
C30K10	0.52	0.92	0.46	0.92	0.61	0.81
C20K20 pH 3.25	0.62	0.94	0.59	0.90	0.46	0.85
C30K10 pH 3.25	0.61	0.96	0.51	0.90	0.64	0.90
	Nagib (Zn)	R^2	Nagib (Cu)	R^2	Nagib (Cr)	R^2
C10K5	0.63	0.94	0.61	0.92	0.54	0.88
C10K10	0.60	0.90	0.61	0.88	0.62	0.88
C20K10	0.64	0.95	0.38	0.88	0.48	0.92
C10K20	0.65	0.92	0.47	0.88	0.39	0.92
C20K20	0.58	0.90	0.43	0.96	0.55	0.94
C30K10	0.57	0.81	0.44	0.85	0.43	0.85
C20K20 pH 3.25	0.62	0.90	0.61	0.90	0.62	0.94
C30K10 pH 3.25	0.62	0.92	0.57	0.82	0.62	0.96

Za nikal je za smeše većim sadržajem kalcijum-oksida i cementa (C20K20, C30K10) dominantan mehanizam difuzija (vrednosti nagiba od 0.38 do 0.64) a za ostale smeše zbog vrednosti nagiba od 0.93 do 0.97 dominantan mehanizam je rastvaranje. Uočljivo je da pri sadržaju cementa od 30% dominantan mehanizam izluživanja metala difuzija što je potvrđeno i literaturnim podacima.

Za uzorak C20K20 i C30K10 koncentracija metala je ispod graničnih vrednosti koje su propisane TCLP testom (*SW-846, 1984; USEPA, 1996a*).

5.4.5. pH vrednost rastvora

Tabela 30 prikazuje pH vrednosti izluženih rastvora tokom određenih vremenskih intervala u ANS16.1 testu.

Iz tabele se vidi da je na početku eksperimenta pH vrednost bila relativno niska (od 5.5 do 6) da bi se povećavala u toku eksperimenta i dostigla vrednost: 12.3 za smeše sedimenta i cementa, 10.8 za smeše sedimenta i kalcijum-oksida i 12.6 za smeše sedimenta, cementa i kalcijum-oksida. Primetno je da sa povećanjem udela S/S agensa raste i pH.

Tabela 30. pH vrednosti izluženih rastvora iz odgovarajućih S/S smeša

pH	C5	C10	C15	C20	C30	C40
0.08	5.5	5.6	5.6	5.6	5.7	5.5
0.29	5.5	5.5	5.6	5.6	5.6	5.5
1	5.8	5.7	5.8	5.9	5.8	5.8
2	6.1	6.2	5.8	5.9	5.8	6.5
3	8.4	8.4	8.5	8.8	8.5	8.5
4	8.7	8.7	8.8	8.8	8.9	9.0
5	8.9	8.9	8.9	9.1	9.1	9.4
19	9.2	9.2	9.5	10.3	11.5	11.5
47	9.4	9.4	10.4	10.7	11.5	11.5
90	10.1	10.2	10.2	10.7	11.5	11.6
pH	K5	K10	K15	K20	K30	K40
0.08	5.5	5.6	5.6	5.6	5.7	5.8
0.29	5.5	5.6	5.6	5.6	5.6	5.8
1	5.5	5.7	5.8	5.9	5.8	5.8
2	6.2	6.2	5.8	5.9	5.8	6.5
3	6.4	6.5	6.5	6.8	6.5	6.5
4	6.7	6.7	6.8	6.8	6.9	7.0
5	7.0	6.9	6.9	7.1	7.1	7.4
19	8.5	8.7	9.2	9.5	10.4	10.5
47	9.5	9.5	9.4	10.3	10.5	10.5
90	9.9	9.6	10.2	10.4	10.5	10.8
pH	C10K5	C10K10	C20K10	C10K20	C20K20	C30K10
0.08	5.8	5.9	5.8	5.8	5.8	5.8
0.29	5.8	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9
1	5.9	6.1	6.1	6.1	6.2	6.2
2	6.2	6.2	7.2	7.2	6.3	6.2
3	7.4	7.4	8.4	8.2	8.3	8.3
4	7.7	8.7	8.6	8.4	8.5	8.9
5	8.3	8.7	8.8	8.9	8.8	9.1
19	10.6	11.2	12.0	11.7	12.1	12.0
47	10.8	11.2	12.1	12.1	12.2	12.2
90	11.0	11.4	12.1	12.2	12.5	12.6

Takođe je uočljiva veća promena pH 19 dana verovatno usled dužeg kontakta rastvora i S/S smeša (14 dana kontakta za razliku od prethodnih merenja kada je to bilo nekoliko sati ili 24 časa). Ovo je u skladu i sa literaturnim podacima (*Dermatas i dr., 2004*)

5.4.6. Termički tretman kontaminiranog sedimenta sa glinom

U poređenju sa preporučenim vrednostima nemačke Državne radne grupe za otpad (*LAGA, 1996*), ispitivani sediment 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.

Procenti kumulativno izluženih metala iz smeša sedimenta i gline nakon termičkog tretmana su:

- 0.18% i 0.05% za olovo,
- 0.80% i 0.50% za nikal,
- 0.40% i 0.30% za kadmijum,
- 0.16% i 0.15% za cink,

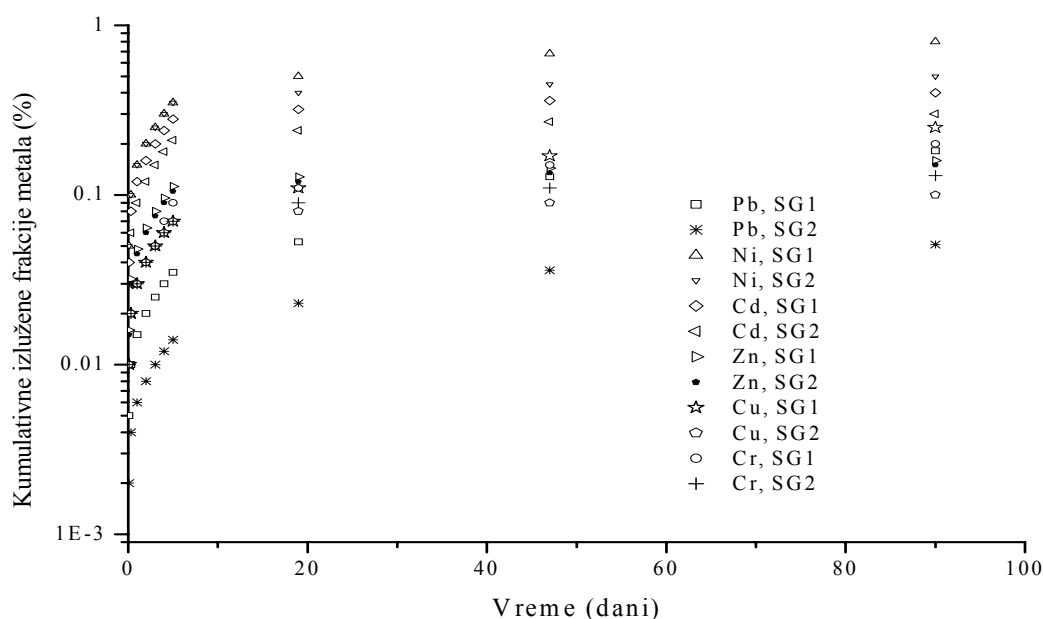
- 0.25% i 0.10% za bakar i
- 0.20% i 0.13% za hrom.

Kumulativne frakcije izluženih metala iz tretiranih smeša sedimenta sa glinom prikazane su i na slici 35 kao semi-log grafik.

Ukoliko kao kriterijum efikasnosti posmatramo procenat izluženih metala onda je tretman sa glinom najefikasniji za olovo, bakar i hrom. Kumulativni procenat izluženih je manji za smešu koja je dobijena na povećanoj temperaturi (1100⁰C) što je i u skladu sa literaturnim podacima (*Chiang i dr., 2001; Mulligan i dr., 2001*).

Sa povećanjem temperature došlo je i do smanjenja kumulativnog procenta izluženih metala i to za: 72% (Pb), 37% (Ni), 25% (Cd), 6.2% (Zn), 60% (Cu) i 35% (Cr).

Prilikom tretmana smeše gline i sedimenta sa rastvorom pH 3.25 procenat kumulativno izluženih metala (%) je povećan u odnosu na isti eksperiment ali sa destilovanom vodom: Pb (0.12), Ni (1.33), Cd (1.26), Zn (1.20), Cu (0.77) i Cr (0.44).



Slika 35. Kumulativne izlužene frakcije metala (Pb, Ni, Cd, Zn, Cu, Cr) iz termički tretiranih smeša sa glinom

Tabela 31 prikazuje krajnje kumulativne koncentracije (ppm, mg kg⁻¹) izluženih metala iz termički tretiranih smeše sedimenta i gline posle završetka eksperimenta. U poređenju sa smešom sedimenta i cementa i sedimenta i kalcijum-oksida, pojedinačno i zajedno ovde su koncentracije izluženih metala u većem broju slučajeva ispod MDK metala za I/II klasu prema aktuelnom nacionalnom Pravilniku (*Sl. glasnik SRS 31/82*) i to za sve metale za obe smeše sa izuzetkom nikla čija je izlužena koncentracija iz smeše sedimenta i gline dobijena na nižoj temperaturi iznad MDK metala za I/II klasu prema aktuelnom nacionalnom Pravilniku (*Sl. glasnik SRS 31/82*).

Tabela 31. Kumulativne izlužene koncentracije metala (ppm, mg kg⁻¹) nakon 90 dana

Parametar	SG1	SG2	SG2 (pH 3.25)
Pb (Σc_i ppm)	0.035	0.010	0.023
Pb (Σc_s mg kg ⁻¹)	0.35	0.10	0.230
Ni (Σc_i ppm)	0.065	0.045	0.114
Ni (Σc_s mg kg ⁻¹)	0.65	0.45	1.135
Cd (Σc_i ppm)	0.004	0.004	0.015
Cd (Σc_s mg kg ⁻¹)	0.04	0.04	0.151
Zn (Σc_i ppm)	0.04	0.04	0.407
Zn (Σc_s mg kg ⁻¹)	0.4	0.4	4.070
Cu (Σc_i ppm)	0.029	0.01	0.092
Cu (Σc_s mg kg ⁻¹)	0.29	0.10	0.920
Cr (Σc_i ppm)	0.024	0.015	0.053
Cr (Σc_s mg kg ⁻¹)	0.24	0.15	0.534

Σc_i ppm – kumulativna koncentracija u izluženom rastvoru, Σc_s mg kg⁻¹ – kumulativna izlužena koncentracija metala u odnosu na početnu koncentraciju

Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala u mg kg⁻¹ (tabela 31) poredimo sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (2003/33/EC), ove smeše bi se mogle posmatrati kao inertan otpad s obzirom da su sve izlužene koncentracije izuzev nikla iz SG1 i SG2 smeše u koncentracijama koje ne prelaze MDK za inertan otpad. Pomenute koncentracije nikla svrstavaju ipak te smeše u neopasni otpad, jer kao što je već i napomenuto ukoliko samo jedan parametar odstupa čitava smeša se mora grupisati prema njoj.

- Sa ovog aspekta, ukoliko nam je krajnji cilj dobijanje neškodnog otpada možemo primeniti oba tretmana.

Za termički tretirane uzorke sedimenta i gline takođe je primenjen semi-dinamički test izluživanja (ANS, 1986), jer su kao i uzorci sedimenta i cementa, odnosno kalcijum-oksida, uzorci sedimenta i gline solidifikovani monoliti.

Tabela 32. Srednji difuzioni koeficijenti, De (cm² s⁻¹) i indeksi izlužljivosti, LX

	Pb (SG1)	Pb (SG2)	Ni (SG1)	Ni (SG2)	Cd (SG1)	Cd (SG2)
\overline{De}	3.9E-13	4.5E-14	2.3E-11	2.0E-11	1.2E-11	1.0E-11
\overline{LX}	12.4	13.3	10.6	10.7	10.9	11
	Zn (SG1)	Zn (SG2)	Cu (SG1)	Cu (SG2)	Cr (SG1)	Cr (SG2)
\overline{De}	2.3E-14	2.0E-14	8.2E-13	5.4E-13	1.7E-12	6.0E-13
\overline{LX}	13.6	13.7	12.1	12.3	11.8	12.2
SG2 (pH3.25)	Pb	Ni	Cd	Zn	Cu	Cr
\overline{De}	2.4E-13	1.7E-10	1.5E-10	7.3E-11	6.0E-11	1.2E-11
\overline{LX}	12.6	9.8	9.8	10.1	10.2	10.9

Pojedinačni difuzioni koeficijenti su se kretali od 10⁻¹¹ cm² s⁻¹ (umereno mobilni) do 10⁻¹⁶ cm² s⁻¹ (imobilisani) (Nathwani i Phillips, 1980). U smešama sedimenta i gline na osnovu

srednjih vrednosti koeficijenta difuzije sledeći niz ukazuje na efikasnost imobilizacije: Zn>Pb>Cu>Cr>Cd>Ni.

Ukoliko koristimo LX (*Environment Canada, 1991*) kao kriterijum za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada, svi ispitivani uzorci mogu se kontrolisano koristiti (Tabela 32). Termički tretman kontaminiranog sedimenta sa glinom smatra se efikasnim u slučaju obe smeše: SG1 i SG2.

Prilikom korišćenja rastvora pH vrednosti 3.25 koeficijenti difuzije su povećani a LX vrednosti smanjenje ali i dalje veće od 9 (9.8 do 12.6).

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 kao i koeficijenti korelacije (R^2 vrednosti) su prikazani u tabeli 33.

Vrednosti nagiba kriva (0.41-0.61) zavisnosti kumulativne izlužene količine metala (mg m^{-2}) i vremena izluživanja ukazuju da je dominantan mehanizam izluživanja difuzija. Kada je kao rastvor za izluživanje korišćen rastvor pH 3.25 dominantan mehanizam izluživanja je difuzija.

Tabela 33. Vrednosti nagiba iz zavisnosti kumulativne izlužene frakcije i vremena i R^2 vrednosti.

Smeša	Nagib (Pb)	R^2	Nagib (Ni)	R^2	Nagib (Cd)	R^2
SG1	0.60	0.98	0.52	0.94	0.46	0.90
SG2	0.56	0.98	0.46	0.90	0.46	0.90
SG2(pH3.25)	0.53	0.86	0.45	0.90	0.61	0.82
	Nagib (Zn)	R^2	Nagib (Cu)	R^2	Nagib (Cr)	R^2
SG1	0.46	0.90	0.58	0.98	0.61	0.92
SG2	0.46	0.90	0.46	0.90	0.59	0.94
SG2(pH3.25)	0.61	0.94	0.41	0.92	0.59	0.92

5.4.7. Testovi izluživanja

5.4.7.1. Standardni nemački test izluživanja DIN 38414-4

Standardni nemački test izluživanja DIN 38414-4 izveden je na uzorcima SG1 i SG2 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. Vidi se da koncentracije metala ne prelaze ovu vrednost za smešu koja je solidifikovana na višoj temperaturi (uzorak SG2).

Kod solidifikovanog uzorka, pečenog na nižoj temperaturi, koncentracije prelaze ovu vrednost za većinu metala (Cr, Cd, Ni i Cu). Ovo nam pokazuje da, iako je sediment zadovoljio LAGA kriterijume za primenu u građevinskom materijalu, temperatura

solidifikacije određuje da li će se dobijeni keramički proizvod zaista moći koristiti. Utvrđeno je da se solidifikacijom na višoj temperaturi (1100 °C) dobija materijal koji zadovoljava LAGA Z2 kriterijume za korišćenje.

Tabela 34. Izluživanje metala (mg kg⁻¹) iz uzoraka SG1 i SG2 u DIN 38414-4 testu

Parametar; mg/kg	SG1	SG2	Vrednosti LAGA Z2*; mg/kg	A* mg/kg	B* mg/kg
pH	9.2	9.6	7.0-12.5		
Pb	0.584	0.324	1	0.5	10-50
Cd	0.080	0.032	0.05	0.04	1-5
Cr	1.120	0.830	1	0.5	10-70
Ni	1.220	0.920	1	0.4	10-40
Cu	2.390	1.680	2	2	50-100
Zn	2.730	2.260	4	4	50-200

*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), vrednosti koncentracije metala za uzorak SG1 su za sve metale, izuzev cinka, veće od graničnih vrednosti za inertan otpad, ali ne prelaze granične vrednosti za neopasan otpad. Vrednosti koncentracije metala za uzorak SG2 takođe su za sve metale niže od vrednosti za neopasan otpad, a za većinu metala sem hroma i nikla zadovoljavaju i kriterijume za inertan otpad.

5.4.7.2. TCLP test

Rezultati TCLP testa su dati u tabeli 35. Sediment solidifikovan na višoj temperaturi bolje je stabilizovan i zadovoljava sve kriterijume u pogledu koncentracije izluženih metala. Sa povećanjem temperature termičkog tretmana stabilizacija metala u kristalnoj strukturi keramičkog materijala je efikasnija. Koncentracije metala su ispod graničnih vrednosti propisanih na osnovu TCLP testa (SW-846, 1984; USEPA, 1996a).

Tabela 35. TCLP koncentracije (mg l⁻¹)

Smeša	Ni	Cu	Pb	Cr	Cd	Zn
SG1	0.28±0.05*	0.56±0.04	0.78±0.04	0.62±0.05	0.013±0.002	1.29±0.10
SG2	0.16±0.02	0.53±0.03	0.53±0.02	0.58±0.03	0.010±0.002	1.23±0.10

*-podaci dobijeni iz tri merenja, ±-standardna devijacija

5.4.7.3. pH modifikovani statički test izluživanja

Rezultati pH modifikovanog statičkog testa izluživanja su prikazani u tabeli 36. Većina metala se ponaša na sličan način. Izluživanje je najintenzivnije pri pH 4 i smanjuje se sa

povećanjem pH vrednosti za: Pb, Ni, Cu, Zn, Cd. Samo hrom ne pokazuje očiglednu pH zavisnost u ispitivanom opsegu. Izluživanje metala je najintenzivnije pri pH 4 i smanjuje se sa povećanjem pH vrednosti za Pb, Ni, Cu, Zn i Cd. Hrom je izuzetak od ove zavisnosti.

Tabela 36. Izluživanje u pH modifikovanom statičkom eksperimentu

	Veličina	pH 4	pH 8	pH 11
Cd (mg/kg)	Monolit, 20x20x20 mm	0.042	0.040	0.027
	Sprašeni, čestice > 2 mm	0.166	0.080	0.016
	Sprašeni, čestice < 2 mm	0.186	0.013	0.030
Pb (mg/kg)	Monolit, 20x20x20 mm	1.830	0.920	0.690
	Sprašeni, čestice > 2 mm	1.920	1.110	0.920
	Sprašeni, čestice < 2 mm	1.140	1.450	0.980
Ni (mg/kg)	Monolit, 20x20x20 mm	2.670	1.440	1.200
	Sprašeni, čestice > 2 mm	2.810	1.610	1.420
	Sprašeni, čestice < 2 mm	2.940	1.840	0.830
Cu (mg/kg)	Monolit, 20x20x20 mm	2.200	1.710	0.850
	Sprašeni, čestice > 2 mm	2.320	1.770	1.310
	Sprašeni, čestice < 2 mm	2.640	1.910	1.520
Cr (mg/kg)	Monolit, 20x20x20 mm	1.920	1.880	1.830
	Sprašeni, čestice > 2 mm	2.130	2.020	2.060
	Sprašeni, čestice < 2 mm	2.230	2.150	2.090
Zn (mg/kg)	Monolit, 20x20x20 mm	5.120	2.810	2.500
	Sprašeni, čestice > 2 mm	5.530	3.170	2.720
	Sprašeni, čestice < 2 mm	6.100	3.380	2.940

Upoređujući koncentracije izluženog hroma po jedinici mase stabilizovanog uzorka zaključuje se da je količina izluženog hroma iz monolitnog uzorka samo neznatno niža (najniža vrednost je 1.830 mg/kg pri pH 11) od količine hroma iz usitnjenog uzorka (2.230 mg kg⁻¹ pri pH 4). Kod monolitnih uzoraka količina izluženih metala po jedinici mase stabilizovanih uzoraka zavisi značajno od pH i od metala koji se izlužuje. U kiseljoj sredini izluživanje je veće nego u alkalnoj sredini. Izluživanje iz monolita raste, pri pH 4 u nizu: Cd,

Pb, Cr, Cu, Ni, Zn; pri pH 8 u nizu: Cd, Pb, Ni, Cu, Cr, Zn; a pri pH 11 u nizu: Cd, Pb, Cu, Ni, Cr, Zn.

Poredeći izluživanje metala iz frakcija sa različitim veličinama čestica možemo zaključiti da frakcije sa manjim česticama pokazuju veći stepen izluživanja što se može tumačiti većom dodirnom površinom tečne i čvrste faze, kao i fenomenima rastvaranja i difuzije.

5.4.8. Tretman kontaminiranog sedimenta sa prirodnim zeolitom

Na slici 36 su prikazani kumulativni procenti izluženih metala (Pb, Ni, Cd, Zn, Cu i Cr). U početnom periodu su izluživane veće koncentracije metala a kasnije manje tako da se period izluživanja mogao razdvojiti na dve perioda: brži i sporiji, što će se kasnije prikazati i u desorpcionim krivama. Na neki način se može definisati postojanje sporo i brzo desorbujućeg domena desorpcije u sedimentu.

Izluživanje metala kada je kao rastvor za izluživanje korišćen rastvor destilovane vode je različito za različite metale:

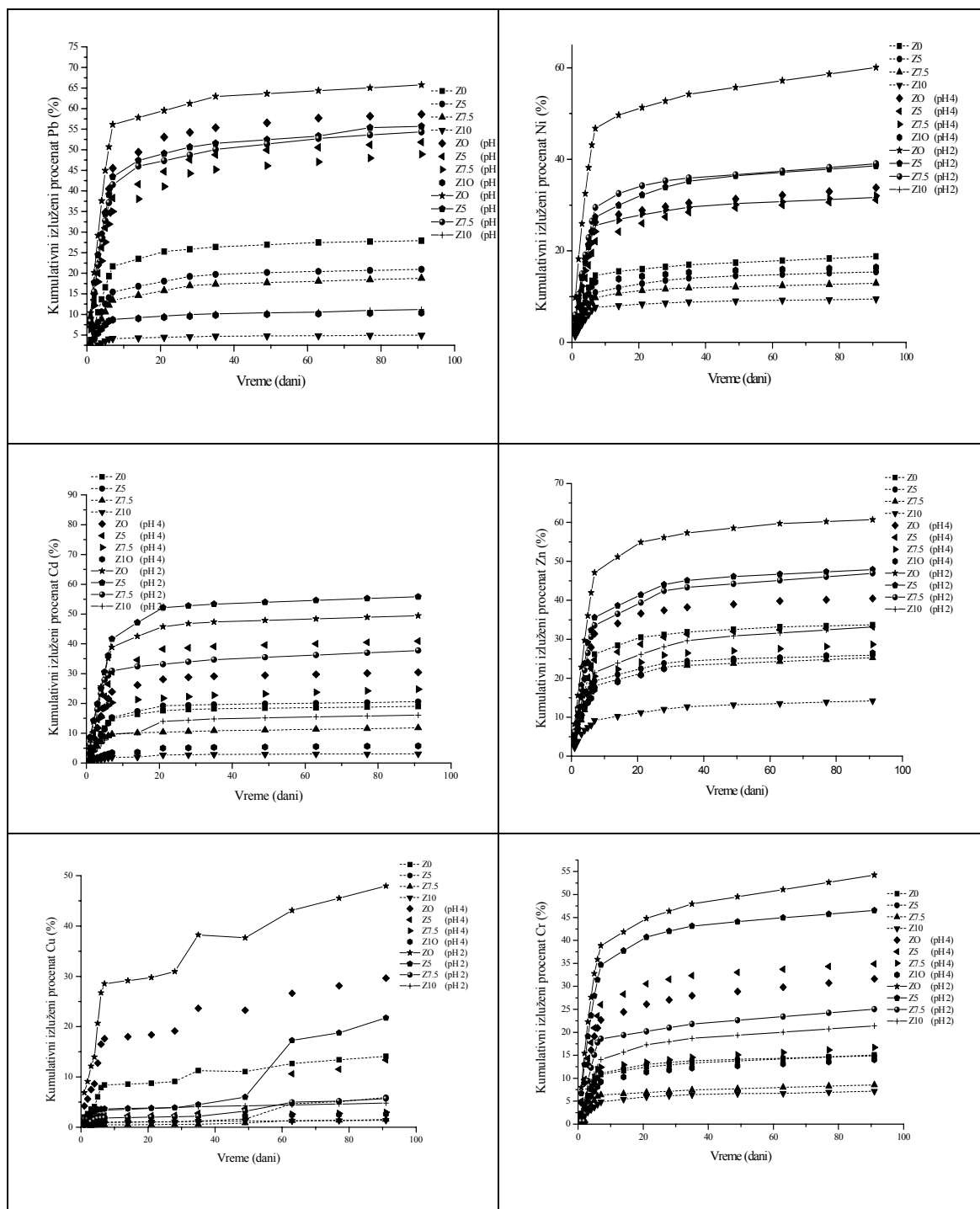
- ✓ Pb od 4.97 do 27.92%
- ✓ Ni od 9.47 do 19.78%
- ✓ Cd od 3.13 do 19.02%
- ✓ Zn od 14.20 do 33.72%
- ✓ Cu od 1.37 do 14.11%
- ✓ Cr od 1.98 do 15.06%

Sa porastom udela zeolita u smeši smanjuje se i koncentracija izluženih metala. Ovo su zaključili i *Shanableh i Kharabsheh* (1996) kada su ispitivali mogućnost primene zeolita u remedijaciji zemljišta kontaminiranog kadmijumom, niklom i olovom.

Najveći procenat izluženih metala je u kontrolnom uzorku, bez dodatka zeolita i najveću tendenciju prelaska iz čvrste u mobilnu fazu pokazuju cink, zatim olovo i nikal. Ovo je u skladu sa rezultatima analize porne vode gde su se u najvećoj koncentraciji našli ovi metali. Sa aspekta mobilnosti, odnosno biodostupnosti ovo bi bili najopasniji metali.

Prema ovim procentima zeolit pokazuje sledeću tendenciju ka sorpciji, odnosno imobilizaciji: Cu > Cr > Cd > Pb > Ni > Zn, što je delimično u skladu sa literaturnim podacima koji ukazuju na dobru tendenciju ka sorpciji Cu, Cd i Pb (*Sprynskyy i dr., 2006; Genc i Fuhrman, 2007; Kocaoba i dr., 2007; Jha i dr., 2008*). Nikal je u literaturnim studijama takođe pokazao relativno nisku tendenciju sorpcije (*Shanableh i Kharabsheh, 1996; Sprynskyy i dr., 2006*).

Verovatno je uklanjanje putem katjonske izmene, za koje zbog svog negativnog naelektrisanja zeolit pokazuje jak afinitet, naročito pri neutralnim pH vrednostima (*Jacobs i Förstner, 1998; Sprynskyy i dr., 2006*).



Slika 36. Procenat kumulativno izluženih metala iz sedimenta (Z0) i iz smeša sedimenta i zeolita (Z5, Z7.5, Z10) kada je kao rastvor za izluživanje korišćena destilovana voda, rastvor pH 4 i rastvor pH 2

Za kolone u kojima je korišćen rastvor za izluživanje pH 2 i pH 4 situacija sa afinitetom ka sorpciji metala je ista kao i u eksperimentu gde je korišćena destilovana voda ali se procenat izluženih metala povećao i to od 1.1 (Zn) do 2.5 (Pb) puta kada je kao ekstrakciono sredstvo korišćen rastvor pH 4 i od 2.2 (Zn, Cd) do 4.5 (Pb) puta kada je kao ekstrakcioni rastvor korišćen rastvor pH 2, što je i u skladu sa literaturnim podacima (*Sprynskyy i dr., 2006; Genc-Fuhrman, 2007; Suzuki i Ono, 2008*). Verovatno da je dospela kiselina u koloni

reagovala sa umereno rastvornim materijalom u sedimentu i na taj način se i povećala koncentracija metala u vodenoj fazi (Suzuki i Ono, 2008).

Za eksperiment gde je korišćen rastvor pH 4 kao rastvor za izluživanje procenti kumulativno izluženih metala su:

- ✓ Pb od 10.41 do 58.64%
- ✓ Ni od 16.38 do 33.81%
- ✓ Cd od 5.71 do 30.43%
- ✓ Zn od 26.44 do 40.47%
- ✓ Cu od 2.67 do 29.63%
- ✓ Cr od 14.63 do 31.64%

a kada je kao rastvor za izluživanje korišćen rastvor pH 2 procenti kumulativno izluženih metala su još veći:

- ✓ Pb od 11.99 do 65.74%
- ✓ Ni od 31.68 do 60.11%
- ✓ Cd od 16.08 do 49.45%
- ✓ Zn od 26.44 do 40.47%
- ✓ Cu od 4.80 do 49.18%
- ✓ Cr od 21.41 do 54.23%

5.4.8.1. Uticaj sorpcije na (bio)dostupnost metala

Biodostupnost metala se može povezati sa njihovom sposobnošću desorpcije sa čvrste faze i prelazak u rastvorni oblik, pa praćenje kinetike desorpcije metala može dati korisne informacije za procenu (bio)dostupnosti metala adsorbovanog na određenom adsorbentu.

Uopšteno, desorpcija metala sa sedimenta/zemljišta može pratiti kinetiku prvog i drugog reda u zavisnosti od uslova u smeši (Guo i dr., 2004; Suzuki i Ono, 2008). U slučaju korišćenja prirodnog zeolita kao adsorbensa, desorpcija se može posmatrati kao dvofazni proces: kratak period brze desorpcije praćen je periodom spore desorpcije. Ovo je zabeleženo i za izluživanje metala iz sedimenta ali sa drugim agensima (Gismera i dr., 2004; Suzuki i Ono, 2008).

Kinetički model je u osnovi razvijen za organske polutante (Yeom i sar., 1996; Cornelissen i sar., 1997; Cornelissen i sar., 1998; Johnson i Weber, 2001) ali se pokazao adekvatnim i za metale (vrednosti koeficijenta korelacije - R^2 od 0.94 do 0.99).

U skladu sa gore navedenim, postoje najmanje dve frakcije metala koje mogu da se nazovu brzo- i sporo-desorbujucim frakcijama. Sasvim je jasno da se smatra da je brzo-desorbujuca frakcija metala lakse biodostupna nego sporo-desorbujuca frakcija.

Dvočlani model se može predstaviti sledećom jednačinom, uz pretpostavku da se ne dešava ponovna sorpcija frakcije metala koji je desorbovan sa sedimenta:

$$S_t / S_0 = F_{brzi} \cdot e^{-k_{brzi} \cdot t} + F_{spori} \cdot e^{-k_{spori} \cdot t} \quad (4)$$

gde su:

t – vreme (dan),

S_t i S_0 – količina metala koja je sorbovana u vremenu t i $t = 0$,

F_{brzi} i F_{spori} – frakcije metala u brzo-desorbujucoj i sporo-desorbujucoj oblasti sedimenta u vremenu $t=0$ i

k_{brzi} i k_{spori} – konstante brzine brze i spore faze desorpcije (dan^{-1}).

Postojanje brzo- i sporo-desorbujuce oblasti može se objasniti koristeći tri različita fenomena:

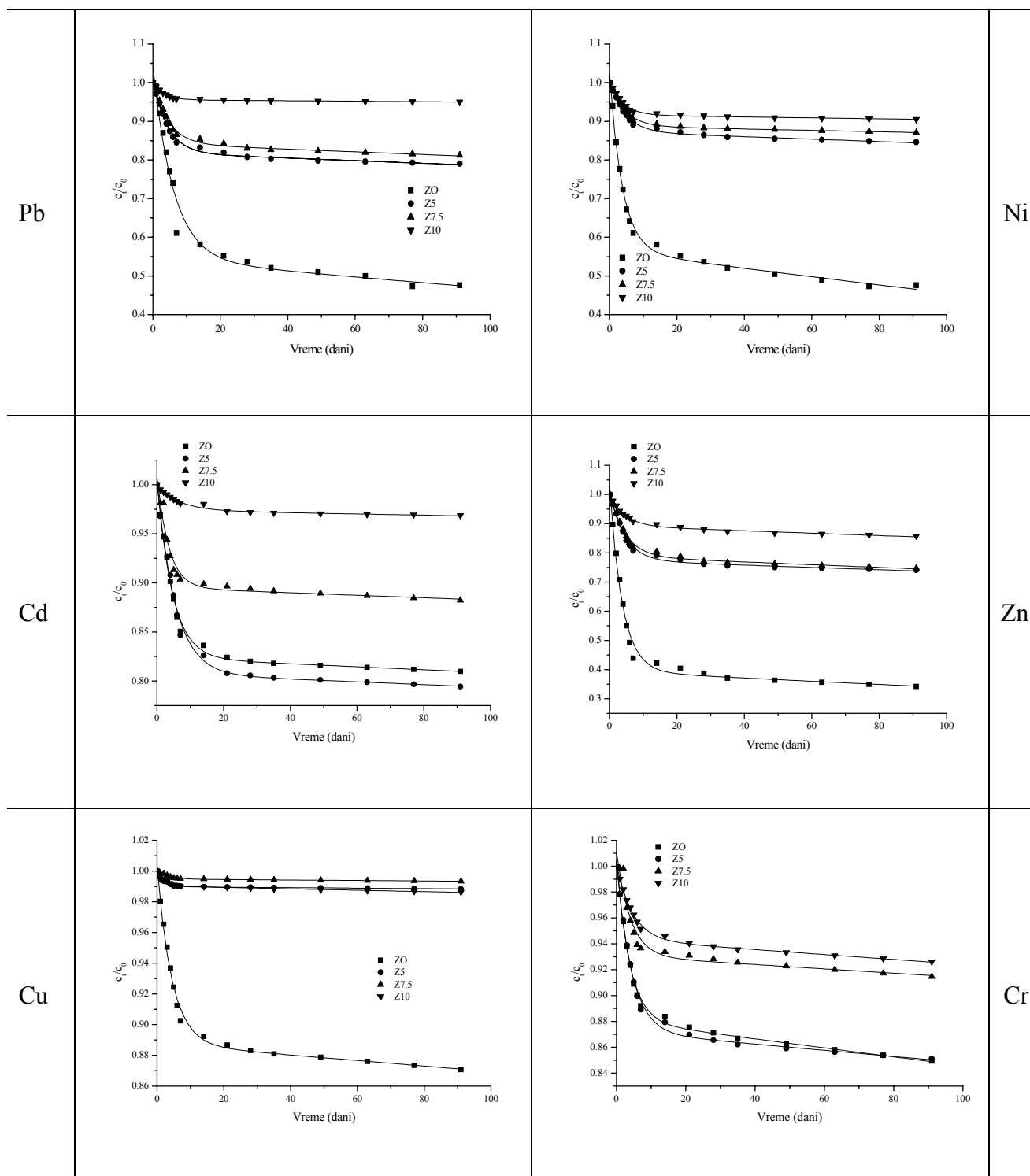
- postojanjem mesta vezivanja različite dostupnosti što uslovljanja postojanje otpora ka difuziji;
- postojanjem dva ili više različitih mesta vezivanja koja se razlikuju u mehanizmu sorpcije, od kojih je bar jedan limitirajući i određuje brzinu desorpcije; i
- postojanjem reakcionih mesta koja se razlikuju hemijski, odnosno na molekulskoj skali, i imaju različit afinitet prema metalu i/ili se razlikuju u brzini reakcije jedinjenje-mesto vezivanja.

Različite brzine desorpcije mogu se povezati sa načinom vezivanja metala za različite frakcije u sedimentu, jer i stepen mobilnosti metala u sedimentu zavisi za koju su fazu vezani.

Na slici 37 su prikazani grafici kinetike desorpcije metala iz smeša sedimenta i zeolita (ekstrakcioni rastvor destilovana voda).

Predpostavlja se da za sediment koji ima veći sadržaj frakcija u kojima su metali lakše dostupni ima i veći udeo njihove brzo desorbujuce frakcije, što se pokazalo i u našem uzorku. Udeo brzih frakcija u eksperimentima izluživanja je približan udelima lakše dostupnih frakcija koje su utvrđene metodom sekvencijalne ekstrakcione procedure (tabela 37, slika 37).

U principu na osnovu fitovanja podataka i izgleda krive svi metali se izlužuju brzinom koja prati kinetiku prvog reda i to dvofazno: u sporij fazi i u brzij fazi. Metali se iz tretiranih smeša u inicijalnom periodu oslobađaju rapidno a zatim se njihovo izluživanje odvija smanjenim intenzitetom. Ovo je u skladu sa literaturnim podacima kada je korišćen leteći pepeo (Suzuki i Ono, 2008).



Slika 37. Krive desorpcije metala (Pb, Ni, Cd, Zn, Cu, Cr) iz smeša sedimenta i zeolita, rastvor za izluživanje destilovana voda

Poređenjem rezultata desorpcije metala iz sedimenta u kolonskom testu izluživanja i rezultata sekvencijalne ekstrakcione procedure vidimo da je udeo brzog domena u sedimentu za bakar, kadmijum i hrom najmanji i približan je procentu koji dobijemo ukoliko od ukupnog sadržaja oduzmemo prve tri faze sekvencijalne ekstrakcione procedure. To se može zaključiti i za sve metale osim za cink.

Da pojasnim, ukoliko za metale saberemo procenat prve tri faze sekvencijalne ekstrakcije dobijamo udeo koji odgovara udelu brzog domena metala u sedimentu dobijenog na osnovu kolonskog eksperimenta.

Na primer, za olovo, zbir izmenljive, redukovane i oksidovane faze u sekvencijalnoj ekstrakcionoj proceduri je 70.7% a udeo brzog domena u kolonskom eksperimentu 63.4%. Za nikal to poređenje je sledeće: udeo prve tri faze je 58.3 a udeo brzog domena je 52.2%, itd.

Možemo zaključiti da su u kolonskom eksperimentu sa vodom u rastvor za izluživanje najpre prešli lako rastvorljivi oblici metala (*Suzuki i Ono, 2008*).

Kako raste udeo adsorbenta tako se i povećava udeo spore faze a smanjuje udeo brze faze. Sa porastom udela zeolita u smeši i konstanta spore faze (k_{spori}) opada i to pravilno za sve metale: najveća konstanta je za metale u kontrolnom uzorku a najmanja za smešu sedimenta i najvećeg udela zeolita.

Ova pravilnost nije uočena za konstantu brzine brze faze pa se može zaključiti da zeolit dominantno utiče na sporu fazu desorpcije. Najveće konstante brzine spore faze su za Ni ($2.16 \cdot 10^{-3} \text{ dan}^{-1}$), Zn ($1.16 \cdot 10^{-3} \text{ dan}^{-1}$) i Pb ($1.50 \cdot 10^{-3} \text{ dan}^{-1}$). Ovi metali imaju i najveće udele brze frakcije: Zn (63.64%), Pb (49.6%) i Ni (45.5%) što je znatno više od: Cr (18.1%), Cr (12.3%) i Cu (11.8%).

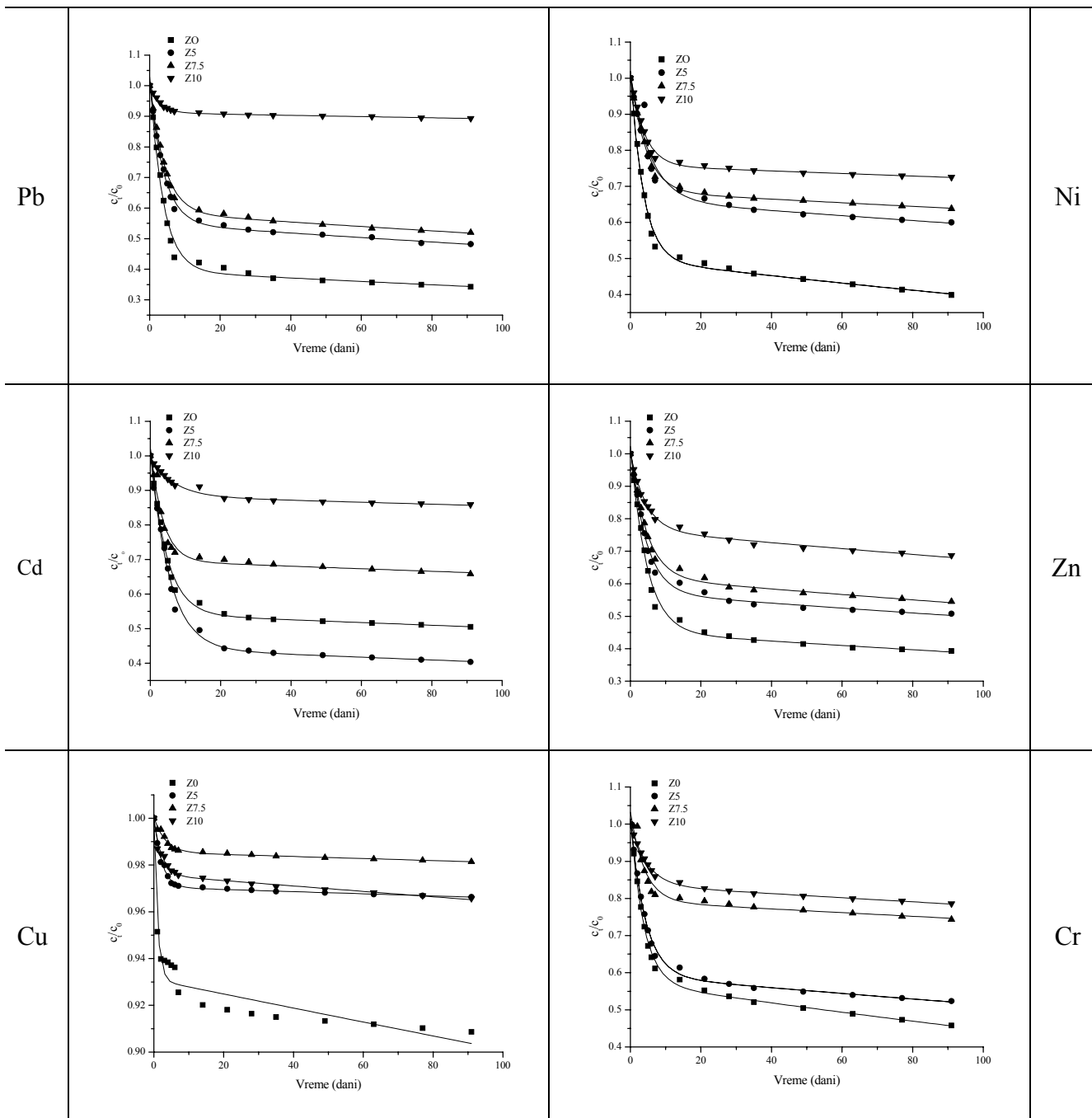
Sa povećanjem udela zeolita snižava se udeo brze faze i to čak 12 puta za bakar i 11 puta za olovo dok su najmanja sniženja udela brze faze za hrom (dva puta) i nikal (5 puta). Obrnuto je sa udelom spore faze, jer kako raste udeo zeolita tako se i povećava udeo spore faze desorpcije: Pb (od 54.9% do 95.6%), Ni (od 56.7 do 91.6%), Cu (od 88.7 do 99%), Zn (od 39.5 do 89.2%), Cr (od 88.1 do 94.3%) i Cd (od 82.4 do 97.4%).

Kod testa izluživanja sa rastvorom pH vrednosti 2 (slika 38, tabela 37) veće su konstante brzine kako brzine spore faze tako i brzine brze faze u odnosu na iste parametre kada je kao rastvor korišćena destilovana voda.

Sa povećanjem kiselosti rastvora udeo spore i brze faze je promenjen: povećan je udeo brže faze: Pb (od 49.6 do 63.4%), Ni (od 45.5 do 52.2%), Cu (od 11.4 do 12.78%), Zn (od 63.4 do 67.1%), Cr (od 12.3 do 44.2%) i Cd (od 18.1 do 47.1%).

Udeo brze frakcije se i ovde snižava sa povećanjem udela adsorbenta osim za bakar gde se smeša sa 7.5% zeolita pokazala efikasnijom u odnosu na smešu sa 10% zeolita, jer je veći udeo spore faze i manja je brzina reakcije na osnovu konstante brzine reakcija i spore i brze faze.

Na osnovu rezultata može se zaključiti da je zeolit najefikasniji za imobilizaciju bakra jer je za bakar postignut najveći udeo spore faze (99%) što je u korelaciji sa kumulativnim izluženim procentom bakra (1.37%) koji ima najmanju vrednost u odnosu na druge metale.



Slika 38. Krive desorpcije metala (Pb, Ni, Cd, Zn, Cu, Cr) iz smeša sedimenta i zeolita (pH 2)

Tabela 37. Konstante brzina brze i spore faze desorpcije, kao i ideo metala u brzom, sporom i veoma sporom desorbirajućem domenu sedimenta

Rastvor za izluživanje	Metal	Uzorak	$k_{brzi} (dan^{-1})$	$k_{spori} (10^{-3} dan^{-1})$	$F_{spori+veoma\ spori} (\%)$	$F_{brzi} (\%)$	R^2
Destilovana voda	Pb	K	0.268 (0.025) ^a	1.50 (0.0010)	54.5 (3.23)	49.6 (3.63)	0.98
		1	0.225 (0.017)	0.42 (0.0005)	81.9 (0.67)	18.8 (0.52)	0.99
		2	0.217 (0.020)	0.42 (0.0003)	84.2 (0.47)	16.4 (0.61)	0.99
		3	0.316 (0.018)	0.06 (0.0002)	95.6 (0.09)	4.53 (0.12)	0.99
		K	0.263 (0.023)	1.53 (0.0009)	39.5 (2.06)	63.4 (2.70)	0.98
		1	0.251 (0.013)	1.45 (0.0003)	54.9 (0.94)	46.2 (1.06)	0.996
pH 2	Pb	2	0.239 (0.012)	1.34 (0.0003)	58.5 (1.24)	42.8 (0.98)	0.994
		3	0.335 (0.012)	0.22 (0.0001)	91.1 (0.21)	9.11 (0.16)	0.99
		K	0.261 (0.020)	2.16 (0.0001)	56.7 (1.26)	45.5 (1.60)	0.99
		1	0.217 (0.016)	0.37 (0.0001)	87.3 (0.45)	13.1 (0.36)	0.99
		2	0.224 (0.004)	0.21 (0.0001)	88.7 (0.38)	11.7 (0.29)	0.99
		3	0.259 (0.022)	0.14 (0.0002)	91.6 (0.36)	8.77 (0.27)	0.99
Destilovana voda	Ni	K	0.273 (0.019)	2.34 (0.0005)	59.7 (1.37)	52.2 (1.78)	0.99
		1	0.276 (0.015)	1.12 (0.0002)	66.2 (3.67)	34.6 (3.21)	0.95
		2	0.224 (0.012)	0.77 (0.0003)	68.5 (1.06)	32.4 (0.84)	0.99
		3	0.258 (0.012)	0.48 (0.0003)	75.7 (1.04)	25.4 (0.79)	0.99
		K	0.224 (0.012)	0.02 (0.0001)	88.7 (3.76)	11.4 (2.26)	0.99
		1	0.453 (0.012)	0.02 (0.0001)	98.9 (0.02)	1.02 (0.03)	0.99
Destilovana voda	Cu	2	0.309 (0.012)	0.02 (0.0001)	99.5 (0.02)	0.53 (0.03)	0.98
		3	0.435 (0.012)	0.01 (0.0001)	99.0 (0.03)	0.91 (0.05)	0.98
		K	0.971 (0.012)	0.33 (0.0001)	93.1 (0.27)	6.78 (0.09)	0.94
		1	0.459 (0.012)	0.05 (0.0001)	97.0 (0.05)	2.96 (0.08)	0.99
		2	0.309 (0.012)	0.01 (0.0006)	98.5 (0.06)	1.48 (0.03)	0.98
		3	0.435 (0.012)	0.04 (0.0001)	97.6 (0.08)	2.28 (0.14)	0.98
pH 2	Cu	K	0.971 (0.012)	0.33 (0.0001)	93.1 (0.27)	6.78 (0.09)	0.94
		1	0.459 (0.012)	0.05 (0.0001)	97.0 (0.05)	2.96 (0.08)	0.99
		2	0.309 (0.012)	0.01 (0.0006)	98.5 (0.06)	1.48 (0.03)	0.98
		3	0.435 (0.012)	0.04 (0.0001)	97.6 (0.08)	2.28 (0.14)	0.98
		K	0.971 (0.012)	0.33 (0.0001)	93.1 (0.27)	6.78 (0.09)	0.94
		1	0.459 (0.012)	0.05 (0.0001)	97.0 (0.05)	2.96 (0.08)	0.99

Destilovana voda	Zn	K	0.263 (0.015)	1.98 (0.0001)	39.5 (2.06)	63.4 (2.70)	0.99
		1	0.223 (0.018)	0.53 (0.0002)	77.4 (0.71)	23.5 (0.21)	0.99
		2	0.218 (0.017)	0.41 (0.0001)	78.9 (0.61)	21.9 (1.70)	0.99
		3	0.223 (0.016)	0.40 (0.0001)	89.2 (1.69)	10.7 (0.36)	0.99
pH 2	Zn	K	0.216 (0.017)	1.62 (0.0007)	45.2 (1.81)	57.1 (2.22)	0.99
		1	0.224 (0.018)	1.46 (0.0004)	57.2 (1.38)	44.5 (1.73)	0.99
		2	0.218 (0.017)	1.40 (0.0004)	61.9 (1.22)	39.6 (1.51)	0.99
		3	0.225 (0.016)	1.28 (0.0001)	76.5 (1.47)	23.5 (0.80)	0.99
Destilovana voda	Cr	K	0.260 (0.016)	0.42 (0.0001)	88.1 (0.27)	12.3 (0.34)	0.99
		1	0.234 (0.014)	0.28 (0.0002)	87.2 (0.29)	13.2 (0.37)	0.99
		2	0.248 (0.051)	0.18 (0.0001)	84.1 (0.60)	7.99 (0.80)	0.99
		3	0.214 (0.012)	0.21 (0.0002)	94.3 (0.12)	5.79 (0.16)	0.99
pH 2	Cr	K	0.266 (0.016)	2.49 (0.0003)	57.3 (1.03)	44.2 (1.34)	0.99
		1	0.235 (0.014)	1.40 (0.0003)	59.2 (0.97)	42.1 (1.23)	0.99
		2	0.249 (0.052)	0.69 (0.0003)	79.2 (1.84)	23.9 (2.41)	0.95
		3	0.215 (0.012)	0.66 (0.0001)	83.6 (0.37)	16.7 (0.46)	0.99
Destilovana voda	Cd	K	0.164 (0.015)	0.19 (0.0001)	82.4 (0.47)	18.1 (0.59)	0.99
		1	0.183 (0.012)	0.18 (0.0001)	80.8 (0.53)	19.6 (0.63)	0.99
		2	0.284 (0.012)	0.14 (0.0001)	89.5 (0.61)	11.3 (0.84)	0.96
		3	0.151 (0.020)	0.06 (0.0002)	97.4 (0.14)	2.52 (0.16)	0.98
pH 2	Cd	K	0.220 (0.015)	0.68 (0.0001)	54.2 (1.27)	47.1 (0.16)	0.99
		1	0.195 (0.012)	0.50 (0.0006)	44.2 (1.60)	56.7 (1.89)	0.99
		2	0.298 (0.044)	0.55 (0.0004)	69.5 (1.79)	32.8 (2.45)	0.96
		3	0.161 (0.007)	0.32 (0.0001)	88.3 (0.64)	11.3 (0.76)	0.99

^a- granica greške, K-kontrolni uzorak (Z0), 1 – smeša sedimenta i 5% zeolita, 2 – smeša sedimenta i 7.5% zeolita i 3 – smeša sedimenta i 10% zeolita

6. ZAKLJUČAK

U radu su upoređivane različite metode procene rizika metala u sedimentu na osnovu ispitivanja kvaliteta vodotokova Vojvodine a utvrđena je i mogućnost primene remedijacionih tretmana na kontaminiranom sedimentu. Određena je i efikasnost različitih remedijacionih, odnosno imobilizacionih tehnika za teške metale u sedimentu primenom S/S i termičkog tretmana i određen je dominantan mehanizam izluživanja metala iz tretiranih smeša.

Poređenje rezultata dobijenih različitim procenama kvaliteta sedimenta pokazalo je da ponekad nije dovoljan jedan pristup u oceni kvaliteta sedimenta. Koncentracije metala u pojedinim uzorcima sedimenta (Begej, DTD-kanal, Nadela, Sava-Šabac) ukazuju na prisustvo zagađenja, uzorci su klase 4. Prema holandskoj regulativi, sediment klase 4 je neprihvatljivog kvaliteta i zahteva hitnu reakciju u smislu izmuljavanja, odlaganja u specijalne rezervoare i, ako je moguće, remedijaciju. Holandske preporuke za razliku od kanadskih i USEPA preporuka sveobuhvatnije tretiraju problem kvaliteta sedimenta jer, osim što uključuju obaveznu korekciju na sadržaj gline i organske materije, preporučuju i dalji način manipulacije sedimentom. Prema USEPA i kanadskim preporukama, neki uzorci su potencijalno toksični, ali nije zabeležena akutna toksičnost za test vrste u pornoj vodi. Za neke uzorke, i pored visoke pseudo-ukupne koncentracije (klasa 4), nije potvrđena potencijalna toksičnost na osnovu odnosa kiselog volatilnog sulfida i simultano ekstrahovanih metala. Niska toksičnost je usled visokog sadržaja gline i Fe.

Rezultati su ukazali da su pored hemijskih analiza, neophodni i 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. Takođe, bi trebalo prilikom analize kvaliteta sedimenta uključiti i aspekt radioaktivnosti, jer se pokazalo da rezultati ove analize ne samo da mogu potvrditi neke od rezultata drugih analiza nego mogu ukazati i na starost sedimenta, poreklo zagađenja i potencijalnu toksičnost.

Naredni koraci bi trebali da budu usredsređeni na kontrolu i sprečavanje zagađenja kako bi se obezbedilo da revitalizacija ovih vodotoka ima trajni pozitivan uticaj na životnu sredinu i nesmetanu i bezbednu plovidbu, ali i na primenu remedijacionih metoda.

U uzorku sedimenta (klasa 4), koji je korišćen za ispitivanje efikasnosti remedijacionih tretmana, pre početka njihove primene, na osnovu komparacije rezultata analize porne vode, kiselog volatilnog sulfida i simultano ekstrahovanih metala i sekvencijalne ekstrakcione procedure procenjena je mobilnost, biodostupnost i potencijalna toksičnost metala. Na osnovu rezultata sekvencijalne ekstrakcione procedure izračunata je i procena rizika metala po okolinu. Pokazano je da cink, nikal i olovo imaju visok rizik, jer se procenat metala u izmenljivoj i karbonatnoj fazi kretao od 40.1 do 45.2%. Cr i Cd imaju umeren rizik, dok je bakar prisutan u ovim frakcijama u koncentraciji koja predviđa nizak rizik (5.3%). Ovo je u skladu i sa rezultatima analize porne vode i SEM/AVS.

Takođe su poređeni rezultati analize SEM/AVS i sekvencijalne ekstrakcije u početnom stanju i posle 18 meseci starenja. Za cink je i na početku i na kraju eksperimenta (posle 18 meseci) ovaj odnos > 1 . Samo je i nikal na kraju eksperimenta imao ovaj odnos veći od jedan, što ukazuje na to da su ova dva metala najlakše potencijalno dostupna. Prema USEPA kriterijumima, ispitivani uzorak na početku i posle 18 meseci starenja pripada grupi sa

"verovatnim negativnim efektima na akvatični život" .Rezultati ukazuju da se starenjem sedimenta povećala mobilnost svih metala osim kadmijuma. Kadmijum je starenjem povećao svoj udeo u rezidualnoj frakciji (sa 46.3% na 67.1%). Generalno, starenjem je došlo do redistribucije metala iz „imobilisane“ u mobilnije faze, osim za kadmijum. Ovo je posebno karakteristično za olovo, nikel i cink koji su iz rezidualne prešli u redukovanu fazu.

Istraživanja remedijacije zagađenih sedimenata datih u literaturi se odnose na određene lokalitete ili na strogo kontrolisane laboratorijske uslove i ne mogu se u potpunosti preneti na ispitivan zagađen sediment, zbog njegovih specifičnosti.

Za tretman kontaminiranog sedimenta korišćeni su: cement, kalcijum-oksidi i prirodni zeolit. Takođe je ispitana imobilizacija metala primenom termičkog tretmana sa glinom. Pokazalo se da su kalcijum-oksidi i cement, osim ekonomskog aspekta, pogodni i zbog lake inkorporacije u otpad a njihova primena značajno je smanjila izlučljivost ispitivanih metala iz S/S tretiranih smeša.

Prilikom S/S tretmana sa cementom i kalcijum-oksidiom (primenjenim pojedinačno a ne u smeši), sa porastom njihovog udela smanjivao se procenat metala izlučenih iz S/S smeša. Ukoliko kao kriterijum efikasnosti posmatramo procenat kumulativno izlučenih metala iz S/S smeše sa cementom onda je ovaj tretman najefikasniji za olovo (0.14%) i cink (0.29%). S/S tretman sa kalcijum-oksidiom najefikasniji je za olovo, cink i bakar, ali je prema kumulativnom procentu izlučenih metala smeša sedimenta i cementa efikasnija. Ukoliko posmatramo procenat izlučenih metala onda je tretman sa kalcijum-oksidiom i cementom u smeši najefikasniji i to za smešu C30K10, za cink (0.29%), bakar (0.46%) i olovo (0.14%). Može se zaključiti da je efikasnija smeša cementa i kalcijum-oksida gde je odnos cement-kalcijum-oksidi 3:1, a ne 1:1.

I pored toga što je na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure primećeno da se cink i olovo nalaze u izmenljivoj, karbonatnoj frakciji njihova imobilizacija tretmanom sa cementom i CaO je značajna pri većem udelu S/S agenasa.

Na osnovu poređenja koncentracija sa maksimalno dozvoljenim koncentracijama metala nacionalnog Pravilnika (*Sl. glasnik SRS 31/82*) najefikasnija smeša je smeša C30K10, odnosno C20K20, kao i smeše sedimenta i jednog S/S agenasa u udelu od 40% (C40, K40) jer osim što je u najmanjem procentu izlučeno metala, u najvećem broju su koncentracije metala ispod maksimalno dozvoljenih koncentracija za otpad koje propisuje Evropska Unija (*2003/33/EC*). Ni jedna S/S smeša sedimenta i cementa, odnosno kalcijum-oksida ne može se u potpunosti smatrati inertnim otpadom na osnovu maksimalno dozvoljenih izlučenih koncentracija (*2003/33/EC*). Ukoliko nam je krajnji cilj dobijanje neopasnog otpada S/S tretman sa cementom i kalcijum-oksidiom u smeši efikasan je u imobilizaciji za sve ispitivane uzorke, a ukoliko su S/S agensi korišćeni pojedinačno onda se neopasnim otpadom smatraju smeše sa bar 30% agenasa.

Sa porastom udela cementa i CaO smanjuje se vrednost koeficijenta difuzije (od 10^{-8} do 10^{-12} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) i mobilnost metala opada. Na osnovu srednjih vrednosti koeficijenata difuzije tretman sa cementom i kalcijum-oksidiom u smeši je najefikasniji, što ukazuje na to da je efikasnija imobilizacija metala ukoliko se cement i kalcijum-oksidi koriste u smeši a ne pojedinačno. Najniže vrednosti koeficijenata difuzije su za smeše C30K10 i C20K20.

Može zaključiti da je došlo do značajnog smanjenja mobilnosti metala sa povećanjem udela S/S agenasa.

Sa aspekta LX vrednosti, tretman kontaminiranog sedimenta sa 30, odnosno 40% cementa ili kalcijum-oksida smatra se prihvatljivim za S/S smeše. Tretman kontaminiranog sedimenta sa cementom i kalcijum-oksidom u smeši sa ovog aspekta smatra se efikasnim u slučaju sledećih smeša: C20K10, C10K20, C20K20 i C30K10 jer su za sve ispitivane metale LX vrednosti veće od 9.

Za smeše sedimenta i 40% cementa, 40% kalcijuma kao i za smeše C20K20, C30K10 pri istim uslovima kao i kada je korišćena destilovana voda urađen je test izluživanja ANS 16.1 sa rastvorom pH 3.25 u cilju simuliranja kiselih kiša. Procenti kumulativno izluženih metala su znatno povećani u odnosu na procenat kumulativno izluženih metala iz istih smeša kada je kao rastvor za izluživanje korišćena destilovana voda, ali su LX vrednosti i dalje veće od 9. Koncentracije izluženih metala prilikom korišćenja ovog rastvora svrstavaju ove smeše u neopasni otpad (2003/33/EC). Takođe su koncentracije metala za ove uzorke u TCLP testu ispod maksimalno dozvoljenih.

Olovo, cink i bakar su na osnovu LX vrednosti (11.8, 11.2 i 11.1, respektivno) stabilizovani fizičkom interakcijom sa hidratacionim proizvodima cementa. Prilikom S/S tretmana sa cementom i CaO u smeši to se može zaključiti za veći broj metala: Pb (C20K10, C10K20, C20K20), Ni (C20K10, C20K20, C30K10), Cd (C20K20, C30K10), Zn i Cr (C20K20) i Cu (C20K10, C10K20, C20K20, C30K10).

Dominantan mehanizam izluživanja metala iz S/S smeša sa cementom 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 0.36 do 0.65. Prilikom tretmana sa CaO dominantan mehanizam je rastvaranje (vrednosti nagiba od 0.80 do 0.93) i difuzija (od 0.39 do 0.65). Generalno se može zaključiti da je za olovo i nikal glavni mehanizam iz smeša sa većim udelom kalcijum-oksida difuzija, dok se u smešama sa manjim udelom kalcijum-oksida odigrava rastvaranje. Za kadmijum, cink, bakar i hrom dominantan mehanizam je difuzija (0.40-0.65).

Prilikom tretmana sa cementom i kalcijum-oksidom u smeši dominantan mehanizam izluživanja svih metala osim nikala bila je difuzija, jer su se vrednosti nagiba kretale od 0.38 do 0.65. Za nikal je za smeše sa većim sadržajem kalcijum-oksida i cementa (C20K20, C30K10) dominantan mehanizam difuzija (vrednosti nagiba od 0.58 do 0.64) a za ostale smeše zbog vrednosti nagiba od 0.93 do 0.97, dominantan mehanizam je rastvaranje. Kada je za izluživanje korišćen rastvor pH 3.25 (C40, K40, C20K20, C30K10) dominantan mehanizam izluživanja je difuzija.

Na početku eksperimenta ANS 16.1 pH vrednost izluženog rastvora bila je relativno niska (od 5.5 do 6) da bi se povećavala u toku eksperimenta i dostigla vrednost: 12.3 za smeše sedimenta i cementa, 10.8 za smeše sedimenta i kalcijum-oksida i 12.6 za smeše sedimenta, cementa i kalcijum-oksida. Primetno je da sa povećanjem udela S/S agenasa raste i pH.

Ukoliko kao kriterijum efikasnosti posmatramo procenat izluženih metala iz termički tretiranih smeša gline i sedimenta onda je ovaj tretman najefikasniji za olovo, bakar i hrom. Kumulativni procenat izluženih metala je manji za smešu koja je dobijena na povećanoj temperaturi (1100°C). Prilikom tretmana smeše gline i sedimenta sa rastvorom pH 3.25 kao

sredstvom za izluživanje procenat kumulativno izluženih metala je povećan u odnosu na isti eksperiment sa destilovanom vodom.

U poređenju sa smešom sedimenta i cementa i sedimenta i kalcijum-oksida, pojedinačno i zajedno, ovde su koncentracije izluženih metala u većem broju slučajeva ispod MDK metala za I/II klasu prema aktuelnom nacionalnom Pravilniku (*Sl. glasnik SRS 31/82*), osim za nikal u uzorku SG1. Sa aspekta kriterijuma koje propisuje Evropska Unija (*2003/33/EC*), ukoliko nam je krajnji cilj dobijanje neopasnog otpada možemo primeniti oba tretmana. Utvrđeno je da se solidifikacijom na višoj temperaturi (1100 °C) dobija materijal koji zadovoljava LAGA Z2 kriterijume za korišćenje. Koncentracije izluženih metala su ispod graničnih vrednosti propisanih na osnovu TCLP testa. Sediment solidifikovan na višoj temperaturi bolje je stabilizovan i zadovoljava sve kriterijume u pogledu koncentracije izluženih metala.

U smešama sedimenta i gline na osnovu srednjih vrednosti koeficijenta difuzije sledeći niz ukazuje na efikasnost imobilizacije: $Zn > Pb > Cu > Cr > Cd > Ni$. Pojedinačni difuzioni koeficijenti su se kretali od $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (umereno mobilni) do $10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (imobilisani). Svi ispitivani uzorci mogu se kontrolisano koristiti jer su se LX vrednosti kretale od 10.6 do 13.7. Prilikom korišćenja rastvora pH vrednosti 3.25 koeficijenti difuzije su povećani a LX vrednosti smanjene, ali su i dalje veće od 9 (9.8 do 12.6). Dominantan mehanizam izluživanja metala iz smeša sedimenta i gline je difuzija jer su se vrednosti nagiba kretale od 0.41 do 0.61. Prilikom promene pH vrednosti rastvora za izluživanje dominantan mehanizam izluživanja je i dalje difuzija.

Rezultati pH modifikovanog statičkog testa izluživanja iz smeše sedimenta i gline ukazali su da se većina metala ponaša na sličan način. Izluživanje je najintenzivnije pri pH 4 i smanjuje se sa povećanjem pH vrednosti. Samo hrom ne pokazuje očiglednu pH zavisnost u ispitivanom opsegu. Poredeći izluživanje metala iz frakcija sa različitim veličinama čestica možemo zaključiti da frakcije sa manjim česticama pokazuju veći stepen izluživanja, što se tumači većom dodirnom površinom tečne i čvrste faze, kao i fenomenom difuzije.

Pri tretmanu kontaminiranog sedimenta sa zeolitom, u početnom periodu su izluživane veće koncentracije metala a kasnije manje, tako da se period izluživanja mogao razdvojiti na dva perioda: brži i sporiji, što se pokazalo i na desorpcionim krivima. Na neki način se može definisati postojanje sporo i brzo desorbujućeg domena desorpcije u sedimentu. Sa porastom udela zeolita u smeši smanjuje se i koncentracija izluženih metala. Najveću tendenciju prelaska iz čvrste u mobilnu fazu pokazuju cink, zatim olovo i nikal. Ovo je u skladu sa rezultatima analize porne vode, gde su se u najvećoj koncentraciji našli ovi metali. Zeolit je pokazao sledeću tendenciju ka sorpciji, odnosno imobilizaciji: $Cu > Cr > Cd > Pb > Ni > Zn$. Za kolone u kojima je korišćen rastvor za izluživanje pH 2 i pH 4, procenat izluženih metala se povećao i to od 1.1 (Zn) do 2.5 (Pb) puta kada je kao ekstrakciono sredstvo korišćen rastvor pH 4 i od 2.2 (Zn, Cd) do 4.5 (Pb) puta kada je kao ekstrakcioni rastvor korišćen rastvor pH 2. Dospela kiselina u koloni reagovala je sa umereno rastvornim materijalom u sedimentu i na taj način se i povećala koncentracija metala u vodenoj fazi.

U slučaju korišćenja prirodnog zeolita u tretmanu kontaminiranog sedimenta, desorpcija iz smeša se može posmatrati kao dvofazni proces: kratak period brze desorpcije praćen je periodom spore desorpcije. Postoje najmanje dve frakcije metala koje mogu da se nazovu brzo- i sporo-desorbujućim frakcijama: brzo-desorbujuća lakše je biodostupna nego sporo-desorbujuća. Sediment koji ima veći sadržaj frakcija u kojima su metali lakše dostupni ima i veći udeo njihove brzo desorbujuće frakcije, što se pokazalo i u našem uzorku.

Poređenje rezultata desorpcije metala iz sedimenta u kolonskom testu izluživanja i rezultata sekvencijalne ekstrakcione procedure ukazalo je da je udeo brzog domena u sedimentu za bakar, kadmijum i hrom najmanji i približan je procentu koji dobijemo ukoliko od ukupnog sadržaja oduzmemo prve tri faze sekvencijalne ekstrakcione procedure. To se može zaključiti za sve metale osim za cink. Kako raste udeo adsorbenta tako se i povećava udeo spore faze. Sa porastom udela zeolita u smeši i konstanta spore faze (k_{spori}) opada, i to pravilno za sve metale: najveća konstanta je za metale u kontrolnom uzorku a najmanja za smešu sedimenta i najvećeg udela zeolita. Ova pravilnost nije uočena za konstantu brzine brze faze pa se može zaključiti da zeolit dominantno utiče na sporu fazu desorpcije. Sa povećanjem udela zeolita snižava se udeo brze faze i to čak 12 puta za bakar i 11 puta za olovo, dok su najmanja sniženja udela brze faze za hrom (2 puta) i nikal (5 puta). Obrnuto je sa udelom spore faze, jer kako raste udeo zeolita tako se i povećava udeo spore faze desorpcije.

Kod testa izluživanja sa rastvorom pH vrednosti 2 veće su konstante brzine kako brzine spore faze, tako i brzine brze faze u odnosu na iste parametre kada je kao rastvor korišćena destilovana voda. Sa povećanjem kiselosti rastvora udeo spore i brze faze je promenjen - povećan je udeo brze faze: Pb (od 49.6 do 63.4%), Ni (od 45.5 do 52.2%), Cu (od 11.4 do 12.78%), Zn (od 63.4 do 67.1%), Cr (od 12.3 do 44.2%) i Cd (od 18.1 do 47.1%). Udeo brze frakcije se i ovde snižava sa povećanjem udela adsorbenta osim za bakar, gde se smeša sa 7.5% zeolita pokazala efikasnijom u odnosu na smešu sa 10% zeolita, jer je veći udeo spore faze i manja je brzina reakcije na osnovu konstante brzine reakcija i spore i brze faze.

Rezultati su ukazali da je na osnovu holandskih preporuka sediment pojedinih vodotokova Vojvodine (Begej, DTD-kanal, Nadela, Sava-Šabac) zagađen metalima (klasa 4) i da je neohodno izmuljivanje i remedijacija. Holandske preporuke detaljnije objašnjavaju interakcije između kvaliteta sedimenta i toksičnosti i ukazuju na dalji način manipulacije sedimentom. Dok se ne primene skuplje metode remedijacije i tretmana sedimenta, najbolje rešenje je izolovano skladištenje na specijalnim deponijama. Naredni koraci bi trebali da budu usresređeni na kontrolu i sprečavanje zagađenja kako bi se obezbedilo da revitalizacija ovih vodotoka ima trajni pozitivan uticaj na životnu sredinu i nesmetanu i bezbednu plovidbu, kao i na primenu određenih remedijacionih metoda. Poređenje rezultata koji su dobijeni različitim procenama kvaliteta sedimenta pokazalo je da ponekad nije dovoljan jedan pristup i da je potrebno je uključiti metode procene biodostupnosti, biotestove i aspekt radioaktivnosti.

Istraživanje prikazano u radu je dalo odgovor na pitanje da li remedijacija može uspešno da ukloni zagađenje, u smislu imobilizacije metala u stanje kada oni više neće biti opasnost po okolinu. Svi primenjeni tretmani doveli su do smanjenja procenta kumulativno izluženih metala iz S/S smeša, ali nijedna smeša tretiranog sedimenta i ispitivanih imobilizacionih agenasa ne pripada grupi inertnog otpada ukoliko se kumulativne izlužene koncentracije metala porede sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (2003/33/EC).

Ukoliko nam je cilj dobijanje nehazardnog otpada onda moramo primeniti u tretmanu sedimenta kontaminiranog metalima najmanje 30% imobilizacionih agenasa (cementa, kalcijum-oksida). Najveća efikasnost u imobilizaciji metala postignuta je korišćenjem cementa i kalcijum-oksida u smeši (30% cementa i 10% kalcijum-oksida) i primenom termičkog tretmana na višoj temperaturi (1100°C) sa glinom (20% gline) što je zaključeno na osnovu koeficijenata difuzije i indeksa izlužljivosti. Dominantan mehanizam izluživanja metala iz ovih smeša je difuzija.

6. CONCLUSION

This work is concerned with the comparison of the different methods of metal risk assessment in sediments based on examination of the quality of water courses in Vojvodina. Besides, it deals with the possibility of applying remediation treatments of contaminated sediment and with the efficiency of the different methods, that is the techniques, for immobilization of sediment heavy metals by applying S/S and thermal treatments. A dominant mechanism is proposed for the process of leaching of the metals from treated mixtures.

Comparison of the results obtained by the different methods of sediment quality assessment showed that in some cases one approach to solving this problem is not sufficient. Metal concentrations in particular sediment samples (the Begej, the DTD Canal, the Nadela, the Sava at Šabac) indicate the presence of contamination, the analyzed samples being of Class 4. According to the Dutch regulations, a sediment of Class 4 is of unacceptable quality and requires urgent intervention in the sense of sediment dredging, disposal into special depots, and, if possible, remediation. In contrast to the Canadian and USEPA directives, the Dutch directives treat the problem of sediment quality in a more complex manner as they, besides of the compulsory correction for the contents of clay and organic matter, recommend also the mode of further sediment disposal. By the USEPA and Canadian directives, some of the samples are potentially toxic, but no acute toxicity was registered in the the pore water test. For some samples, despite a high pseudo-total concentration (Class 4), no potential toxicity was confirmed on the basis of the ratio of the acidic volatile sulfide and simultaneously extracted metals. Low toxicity is due to the high contents of clay and iron.

The results showed that, apart from chemical analyses, biological tests are also necessary, but also sequential extraction analysis, which can more clearly define the way of metal binding to the particular sediment fractions, to allow a more reliable prediction of metal mobility, potential toxicity and bioavailability. In the analysis of sediment quality it is also necessary to include the aspect of radioactivity, as it has been shown that the results of this analysis can, not only confirm some of the results of the other analyses, but also indicate the sediment age, origin of contamination and potential toxicity.

The subsequent steps should be directed to the control and prevention of contamination, in order to ensure that the water course revitalization has a lasting positive effect on the environment, an unimpared and safe navigation and application of remediation methods.

In the sediment sample (Class 4) that was used for the examination of the efficiency of the remediation treatment, before and after its application, on the basis of a comparison of the results of the determination of pore water, acidic volatile sulfides and simultaneously extracted metals and sequential extraction it was possible to assess the mobility, bioavailability and potential toxicity of the present metals. Based on the results of the procedure of sequential analysis it was also possible to calculate the metal risk to the environment. It appeared that zinc, nickel and lead exhibit a high risk, as the percentages of these metals in the exchangeable and carbonate phases were in the range from 40.1 to 45.2%. On the other hand, chromium and cadmium exhibited a moderate risk, whereas copper in these fractions was present at the levels corresponding to a low risk (5.3%). This is also in agreement with the results of pore water analysis and SEM/AVS examinations.

The results of the SEM/AVS analysis and sequential extraction were compared in the initial state and after 18 months of aging. For zinc, both at the beginning and at the end of the experiment (after 18 months) this ratio was > 1 . Only for nickel at the end of experiment this ratio exceeded 1, which indicates that these two metals were potentially most easily available. According to the USEPA criteria, the investigated sample in the beginning and after 18 months of aging belongs to the group with "probable negative effects on aquatic life".

The results indicate that sediment aging yielded an increased mobility of almost all metals except for cadmium, whose ratio in the residual fraction increased by aging (from 46.3% to 67.1%). Generally, the aging yielded the redistribution of the metals from the "immobilized" phase to the more mobile phases, cadmium being the only exception. This was especially characteristic of lead, nickel and zinc, which passed from the residual phase to the reduced phase.

Studies of the remediation of contaminated sediments reported in the literature are related to either some particular locations or strictly controlled laboratory conditions, and, because of its specificities, they can not be fully transposed onto contaminated sediment under investigation.

The treatment of contaminated sediment was performed using cement, calcium oxide, and natural zeolite. Also, the possibility was examined of metal immobilization using thermal treatment with clay. It appeared that calcium oxide and cement, apart from the economic aspect, are also suitable because of their easier incorporation into the waste, and their application reduced significantly the leachability of the investigated metals from the S/S treated mixtures.

In the S/S treatment with cement and calcium oxide (applied individually and not in a mixture), an increase in their ratio reduced the percentage of the leached out metals from the S/S mixtures. If the percentage of cumulatively leached metals from the S/S mixture with cement is taken as a risk criterion then this treatment is most efficient for lead (0.14%) and zinc (0.29%). The S/S treatment with calcium oxide is most efficient for lead, zinc, and copper, but, regarding the cumulative percentage of leached out metals the sediment mixing with cement was more efficient. If one considers the percentage of leached out metals then the treatment with a mixture of calcium oxide and cement is most efficient, e.g., from the mixture C30K10 for zinc (0.29%), copper (0.46%) and lead (0.14%). It can be concluded that more efficient mixture of cement and calcium oxide is at the cement-CaO ratio 3:1 than at 1:1.

Despite of the fact that the results of sequential extraction suggested that zinc and lead are present in the exchangeable carbonate fraction, their immobilization by the treatment with cement and calcium oxide was also significant at the higher ratio of the S/S agents.

Based on the comparison of the concentrations with maximally allowed concentrations (MAC) of the national standards (*Sl. glasnik SRS 31/82*) the most efficient was the mixture C30K10, that is the mixture C20K20, as well as the mixtures of sediment and one S/S agent at a ratio of 40% (C40, K40). Namely, besides of the lowest percentage of the leached out metals, in the most cases the concentrations are below the MAC values for the waste predicted by the EU regulation (2003/33/EC). Judging from the maximally allowed leached out concentrations (2003/33/EC), none of the S/S mixture of sediment-cement, or sediment-CaO could be considered as a fully inert waste. If the final goal is to obtain a non-hazardous waste, then the S/S treatment with a mixture of cement and calcium oxide is efficient in the

immobilization for all samples. Thus, if the S/S agents are used individually, then a mixture containing at least 30% of these agents can be considered as a non-hazardous waste.

An increase of the ratio of cement and CaO yields a lower diffusion coefficient (from 10^{-8} to 10^{-12} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), which means a lower mobility. Based on the mean values of diffusion coefficients the treatment with mixtures of cement and calcium oxide is most efficient, which suggests that these agents should be used in the combination and not individually. The lowest values of diffusion coefficients were found for the mixtures C30K10 and C20K20.

Therefore, it can be concluded that the increase of the ratio of S/S agents yields a significant decrease of the mobility of investigated metals in the mixtures.

From the aspect of LX values, the treatment of contaminated sediment with 30 or 40% of cement or calcium oxide can be considered as acceptable for all the S/S mixtures. Treatment of contaminated sediment with mixtures of cement and calcium oxide can be considered as efficient in the case of the following mixtures: C20K10, C10K20, C20K20 and C30K10, since for all of them the LX values for the investigated metals were above 9.

For the mixtures of sediment and 40% of cement, 40% of calcium oxide, as well as for the mixtures C20K20 and C30K10, under the same conditions employed when using distilled water, the leaching test ANS 16.1 was carried out with a solution of pH 3.25 with the aim of simulating the effect of acid rains. The percentages of cumulatively leached out metals from the same mixtures used in the test with distilled water were significantly higher; however, the LX values were still higher than 9. Based on the concentrations of leached out metals in the test with this solution these mixtures can be considered as non-hazardous wastes (2003/33/EC). Also, in the TCLP test, the concentrations of metals for all the samples were below the MAC values.

On the basis of their LX values (11.8, 11.2 i 11.1, respectively), it can be concluded that lead, zinc and copper are stabilized by their physical interaction with the cement hydration products. In the S/S treatment with a mixture of cement and CaO this holds for a number of metals: Pb (C20K10, C10K20, C20K20), Ni (C20K10, C20K20, C30K10), Cd (C20K20, C30K10), Zn and Cr (C20K20), and Cu (C20K10, C10K20, C20K20, C30K10).

A dominant mechanism for leaching of metals from the S/S mixtures with cement is diffusion, since the values of the slope of the graphs depicting the dependence of the cumulatively liberated metal fraction (mg m^{-2}) as a function of time for the treated samples were in the range from 0.36 to 0.65. In the treatment with CaO, a dominant mechanism is dissolution (the slope from 0.80 to 0.93) and diffusion (the slope from 0.39 to 0.65). Generally, it can be concluded that for lead and nickel the main mechanism for the mixtures with a higher ratio of CaO proceeds via dissolution. For cadmium, zinc, copper and chromium a dominant mechanism is diffusion (0.40-0.65).

In the case of the treatment with mixtures of cement and CaO a dominant mechanism of leaching of all the metals, apart from nickel, was diffusion, since the slope values were in the range from 0.38 to 0.65. For nickel, for the mixtures with higher contents of cement and CaO (C20K20, C30K10) a dominant mechanism is diffusion, as the slopes are from 0.58 to 0.64, and for the other mixtures from 0.93 to 0.97, a dominant mechanism is dissolution. In the case when leaching was carried out with the acidified solution (pH 3.25) (C40, K40, C20K20, C30K10) a dominant leaching mechanism was diffusion.

At the beginning of the ANS 16.1 experiment, the pH value of the leached out solution was relatively low (from 5.5 to 6) and increased during the experiment, to reach 12.3 for the sediment-cement mixtures, 10.8 for the sediment-CaO mixture, and 12.6 for the combined treatment with cement and CaO. It is evident that the increase in the ratio of S/S agents yields an increase in pH.

If the percentage of metals leached out from thermally treated mixtures of clay and sediment is taken as the efficiency criterion then this treatment is most efficient for lead, copper and chromium. The cumulative percentage of leached out metals is lower for the mixtures fired at the higher temperature (1100⁰C). In the treatment of the sediment-clay mixtures with the leaching solution pH 3.25 the percentage of cumulatively leached out metals was higher compared to that obtained in the experiment with distilled water.

If one compares the mixtures of sediment-cement and sediment-CaO, involving either individual agents or their mixtures, the metal concentrations in this treatment were in the majority of cases below the MAC value for Classes I/II according to the current national legislation (*Sl. glasnik SRS 31/82*), an exception being nickel in the SG1 sample. From the aspect of the EU criteria (2003/33/EC), if the end goal is to obtain a non-hazardous waste, it is possible to apply both treatments. It was found that the solidification at the higher temperature (1100 °C) yielded a material satisfying the LAGA Z2 criteria for the usage. Concentrations of the leached out metals are below the limit values prescribed by the TCLP test. A sediment that was solidified at the higher temperature is better stabilized and it satisfies all the criteria in respect of the leached out metals.

Based on the values of diffusion coefficients for sediment-clay mixtures the immobilization efficiency follows the series: Zn > Pb > Cu > Cr > Cd > Ni. The particular diffusion coefficients ranged from 10⁻¹¹ cm² s⁻¹ (moderately mobile) to 10⁻¹⁶ cm² s⁻¹ (immobilized). All the investigated samples may be used under controlled conditions since the LX values were in the range from 10.6 to 13.7. When using the leaching solution pH 3.25 the diffusion coefficients were higher and the LX values lower, but still above 9 (from 9.8 to 12.6).

A dominant mechanism for metal leaching from the sediment-clay mixtures is diffusion, since the slope values are in the range from 0.41 to 0.61. When the acidified solution is used for leaching, the dominant leaching mechanism is still diffusion.

The results of the modified static test for metal leaching from the sediment-clay mixtures indicate that the majority of metals behave in a similar way. The leaching is most intensive at the pH 4, and decreases with increase in the pH. Only chromium does not show a pronounced pH dependence in the examined pH range. By comparing metal leaching from the fractions of different particle size it can be concluded that the fractions with smaller particles are characterized by a higher leaching degree, which can be explained by an enhanced boundary surface area between the liquid and solid phases, as well as by the diffusion phenomena.

In the treatment of contaminated sediment with zeolite, the concentrations of the leached out metals in the initial stage were higher and later lower, so that the leaching process could be divided into two periods: the faster and the slower, which was also evident from the desorption curves. It is possible to postulate the existence of fast and slow desorption domains in the sediment.

An increase of zeolite ratio in the mixture results in a decreased concentration of leached out metals. The highest tendency to passing from the solid to the liquid phase show zinc, lead and nickel. This is in agreement with the results of pore water analysis, giving the highest concentrations for these metals. Zeolite showed the following tendency to desorption (i.e. immobilization): Cu > Cr > Cd > Pb > Ni > Zn.

For the columns with the leaching solutions of pH 2 and pH 4, the percentage of leached out metals showed an increase, namely, by 1.1 (Zn) to 2.5 (Pb) when the extraction medium was the solution pH 4, and by 2.2 (Zn, Cd) to 4.5 (Pb) times for the solution pH 2. The acid in the column reacted with the moderately soluble sediment material and thus increased the metal concentration in the aqueous phase.

In the case of using natural zeolite to treat contaminated sediment, the desorption from the mixture can be considered as a two-phase process: a short period of fast desorption is followed by a period of slow desorption. There exist at least two metal fractions which can be called the fast- and slow-desorbing fractions, the former one being more readily bioavailable than the latter one. A sediment having a higher fraction in which metals are readily available has also a higher proportion of the fast-desorbing fraction, which was also the case with our sample.

A comparison of the results for metal desorption in the column leaching experiment with those of the sequential extraction shows that the proportion of the fast domain in sediment for copper, cadmium and chromium was the lowest, and it was close to the percentage obtained by subtracting from the overall content the values for the first three phases of the sequential analysis procedure. This holds for all the metals except for zinc. The higher proportion of adsorbent corresponds to a higher ratio of slow phase. An increase in the zeolite content in the mixture yields a decrease of the rate constant of the slow phase (k_{slow}) and regularly for all the metals: the highest rate constant being found for the metals in the control sample and the smallest for a sediment-zeolite mixture with the highest ratio of zeolite. This regularity was not observed for the rate constant of the fast phase, so that it can be concluded that zeolite predominantly influences the phase of slow adsorption. The increased zeolite content lowers the proportion of the fast phase even by 12 times for copper and by 11 times for lead, while least pronounced lowering of the fast phase ratio was found for chromium (2 times) and nickel (5 times). The opposite holds for the ratio of slow phase, as the increase in zeolite content yielded an increase in the ratio of the slow-desorption phase.

In the leaching test involving the pH 2 solution, the values of rate constant were higher for both the slow and fast phases compared to the same parameters when the leaching solution was distilled water. The increase in the leaching solution acidity yielded an increase in the ratio of the fast phase as follows: Pb (from 49.6 to 63.4%), Ni (from 45.5 to 52.2%), Cu (from 11.4 to 12.78%), Zn (from 63.4 to 67.1%), Cr (from 12.3 to 44.2%) and Cd (from 18.1 to 47.1%). The ratio of the fast fraction becomes also lower with increase in the ratio of the adsorbent, the exception being copper, for which the mixture with 7.5% of zeolite was more efficient than the one with 10 %, as the ratio of the slow phase was higher, and, judging from the values of the rate constants for the slow and fast phases, the reaction was slower.

The results indicated that, in respect of Dutch recommendations, the Vojvodina water courses (the Begej, the DTD canal, the Nadela and the Sava at Šabac) are contaminated with metals (Class 4) and that dredging and remediation are needed. The Dutch recommendations explain the relationship between the sediment quality and toxicity and suggest the further

sediment manipulation. Before more expensive methods for sediment treatment and remediation are applied, the best solution is to store it in special depots. The next steps should be directed towards the control and prevention of contamination, so to ensure that the revitalization of these water courses would have a lasting positive effect on the environment and an unimpaired and safe navigation, as well as towards the application of some of remediation methods. By comparing the results obtained using different methods for assessing sediment quality it was demonstrated that in some cases it is not enough to use one particular approach, but is necessary to include the methods of determining the bioavailability, biotests, and the aspect of radioactivity as well.

The investigations presented in this work provided an answer to the question whether the remediation can successfully remove the contamination in the sense of the immobilization of metals in a state that will not be harmful to the environment. All the treatments applied yielded a decrease of the percentage of cumulatively leached metals from the S/S mixtures, but none of the mixtures of treated sediments with the tested immobilization agents belongs to the group of inert materials if the cumulative leached concentrations are compared with the concentrations for the wastes given by the EU legislation (2003/33/EC). If the goal is to obtain a non-hazardous material it is necessary to treat the contaminated sediment with at least 30% of the immobilizing agent (cement or calcium oxide). Based on the diffusion coefficients and leachability index, the highest immobilization efficiency was achieved using a mixture of cement and calcium oxide (30% of cement and 10% of CaO) and by applying thermal treatment at a higher temperature (1100°C) with clay (20%). A dominant mechanism of leaching metals from these mixtures is diffusion.

7. LITERATURA

1. Aarkrog, A., Trapeznikov, A.V., Molchanova, I.V., Yushkov, P.I., Pozolotina, V.V., Polikarpov, G.G., Dahlgaard, H., Nielsen, S.P. (2000). Environmental modeling of radioactive contamination of floodplains and sorlakes along the Techa and Iset rivers. *Journal of Environmental Radioactivity* **49**, 243.
2. Abderlaxig, B.E.I., Bonner, D.G., Nowell, D.V. (1999). The solution chemistry and early hydration of OPC pastes with or without admixture. *Therochimica Acta*, 417–430
3. Acar, Y.B., Alshawabkeh, A.N. (1993). Principles of electrokinetic remediations. *Environmental Science and Technology* **27**, 2638–2647.
4. Acar, Y.B., Gale, R.J., Alshawabkeh, A.N., Marks, R.E., Puppala, S., Bricka, M., Parker, R. (1995). Electrokinetic remediation: basics and technology status. *Journal of Hazardous Materials* **40**, 117–137.
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 Menders and Gediz River sediments. *Water Reserach* **37** (17), 4086-4094.
8. Allen HE, Fu G, Deng B. (1993). Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* **12**, 1441– 53.
9. Alloway, B.J. (Ed.), (1995). Heavy Metals in Soils, 2nd Edition. Blackie Academic and Professional, London.
10. Alunno, R.V., Medici, F. (1995). Immobilisation of toxic metals in cement matrices. *Cement and Concrete Research* **25**, 1147–1152.
11. 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.
12. Ankley, G.T., Di Toro, D.M., Hansen, D.J. (1996). Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals. *Environmental Toxicology and Chemistry* **15**, 2056–2066.
13. 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.
14. ARCS US Army Engineer Buffalo District (1994) Pilot-scale Desorption for the Treatment of Buffalo River Sediments, Assessment and Remediation of Contaminated Sediments (ARCS) Program, Great Lakes National Program Office, EPA 905-R94-21, EPA, Chicago.
15. 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.
16. Åstrom, M., (1988). Partitioning of transition metals in oxidized and reduced zones of sulphide-bearing fine grained sediments. *Applied Geochemistry* **13** (5), 607-617.
17. Atkins, M., Bennett, D.G. (1992). A thermodynamic model for blended cements. *Cement and Concrete Research* **22**, 497–502.
18. Averett, D.E., B.D. Perry, E.J. Torre, and J.A. Miller. (1990). Review of Removal, Containment, and Treatment Technologies for Remediation of Contaminated Sediments in the Great Lakes, Miscellaneous Paper EL-90-25. U.S. Army Corps of Engineers Waterways Experiment Station, prepared for U.S. Environmental Protection Agency - Great Lakes National Program Office, Chicago, IL.
19. Azcue, J., Zeman, J., Mudroch, A, Rosa, F., Patterson, T. (1998). Assesment of sediment and porewater after one year of subaqueous capping of contaminated sediments in Hamiltoun Harbour, Canada. *Water Science and Technology* **37**, 323-329.
20. Baur, I., Ludwig, C.H., Johnson, C.A. (2001). The leaching behavior of cement stabilized air pollution control residues: a comparison of field and laboratory investigations. *Environmental Science and Technology* **35** (13), 2817–2822.

-
21. Berner, U.R., (1992). Thermodynamic modelling of cement degradation. *Cement and Concrete Research* **22**, 465–475.
 22. Berry W.J., Hansen D.J., Mahony J.D., Robson D.L., Di Toro D.M., Shipley B.P., Rogers B., Corbin J.M., Boothman W.S. (1996). Predicting the toxicity of metal-spiked laboratory sediments using acid-volatile sulfide and interstitial water normalizations. *Environmental Toxicology and Chemistry* **15**, 2067–2079.
 23. Bikit, I., Slivka, J., Čonkić, L.J., Krmar, M., Vesković, M., Žikić-Todorović, N., Varga, E., Ćurčić, S., Mrđa, D. (2004). Radioactivity of the soil in Vojvodina (Northern province of Serbia and Montenegro). *Journal of Environmental Radioactivity* **78** (1), 11-19.
 24. 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.
 25. 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.
 26. Bothe J.V.Jr., Brown, P.W. (1999). Arsenic immobilization by calcium arsenate formation. *Environmental Science and Technology* **33**, 3806–3811.
 27. Brindle, T.R., Cote, P.L., Constable, T.W., Fraser, J.L. (1987). Evaluation of heavy metal leachability from solid wastes. *Water Science and Technology* **19**, 1029–1036.
 28. Bull, D.C., Williams, E.K. (2002). Chemical changes in an estuarine sediment during laboratory manipulation. *Environmental Contamination and Toxicology* **68**, 852–861.
 29. Burton, G.A.Jr, Ingersoll, C.G., Burnett, L.C., Henry, M., Hinman, M.L., Klaine, S.J., Landrum, P.F., Ross, P., Tuchaman, M. (1996). A Comparison of Sediment Toxicity Test Methods at Three Great Lake Areas of Concern. *Journal of Great Lakes Research* **22**(3):495-511.
 30. Burton, G.A.Jr, MacPherson C. (1995). Sediment Toxicity Testing Issues and Methods. In: Hoffman, D.J., Rattner B.A., Burton, G.A.Jr., Cairns, J.Jr., (Eds.); *Handbook of Ecotoxicology*. CRC Press, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA, 70 - 103.
 31. Buykx, S.E., Bleijenberg, M., van den Hoop, M.A.G.T., Gustav Loch, J.P. (2000). The effect of oxidation and acidification on the speciation of heavy metals in sulfide-rich freshwater sediments using a sequential extraction procedure. *Journal of Environmental Monitoring* **2**, 23-27.
 32. 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.
 33. 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.
 34. 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.
 35. 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.
 36. Campbell P. G. C., Lewis A. G., Chapman P. M., Crowder A. A., Fletcher N. K., Imber B., Luoma S. N., Stokes P. M. and Winfrey M. (1988) Biological available metals in sediments. In National Research Council of Canada, NRCC27694, Quebec, Canada, 298.
 37. 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.
 38. 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.
 39. Carrasco, M., Lopez-Ramirez, J.A., Benavente, J., Lopez-Aguayo, F., Sales, D. (2003). Assesment of urban and industrial contamination levels in the bay of Cadiz, SW Spain. *Marine Pollution Bulletin* **46**, 335-345.
 40. 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.

-
41. 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.
 42. Chale, F.M.M. (2002). Trace metal concentrations in water, sediments and fish tissue from Lake Tanganyika. *The Science of the Total Environment* **299**, 115-121.
 43. Chapman, P.M., Wang, F.Y., Germano, J.D., Batley, G., (2002). Pore water testing and analysis: the good, the bad, and the ugly. *Marine Pollution Bulletin* **44**, 359–366.
 44. Chapman, P.M., Wang, F.Y., Janssen, C, Persoone, G, Allen, H.E. (1998). Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **55**, 2221–2243.
 45. 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.
 46. Cheeseman, C.R., Butcher, E.J., Sollars, C.J., Perry, R. (1993). Heavy metal leaching from hydroxide, sulfide and silicate stabilised/solidified wastes. *Waste Management* **13**, 545–552.
 47. Cheevaporn, V., Jacinto, G.S., San Diego-McGlone, M.L. (1995). Heavy metal fluxes in Bang Pakong River Estuary, Thailand: sedimentary vs. diffusive fluxes. *Marine Pollution Bulletin* **31** (4– 12), 290– 294.
 48. 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.
 49. Chen, Q.Y., Hills, C.D., Tyrer, M. (2003). Hydration and carbonation of tricalciumsilicate in the presence of heavy metals, In: Proceeding of the 23rd Cement and Concrete Science, Leeds, UK, 9–14.
 50. 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.
 51. 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.
 52. Chen, W.W.J., Wu, C.M.L., (2000). Durability of concrete with high cement replacement. *Cement and Concrete Research* **30**, 865–879.
 53. Chen, Z., Curran, P.J., Hansom, J.D. (1992). Derivative reflectance spectroscopy to estimate suspended sediment concentration. *Remote Sensing of Environment* **40** (1), 67-77.
 54. Cheng, K.Y., Bishop, P.L. (1992). Sorption, important in stabilised/solidified waste forms. *Hazardous Waste and Hazardous Materials* **9**, 289–296.
 55. Chiang, K.Y., Chien, K.L., Hwang, S.W. (2007). Study on the characteristics of building bricks produced from reservoir sediment. *Journal of Hazardous Materials* **159** (2-3), 499-504.
 56. Christensen, E.R. (1998). Metals, acid-volatile sulfides, organics, and particle distributions of contaminated sediments. *Water Science and Technology* **37** (6-7), 149-157.
 57. 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.
 58. Clarke, D.G., Palermo, M.R, and Sturgis, T.C. (2001). Subaqueous cap design: Selection of bioturbation profiles, depths, and rates. DOER Technical Notes Collection. ERDC TN-DOER-C21, U.S. Army Engineer Research and Development Center, Mississippi .
 59. Cloutier, G. R., Dubé, J. S. (1998). An evaluation of fresh water sediments contamination: the Lachine Canal sediments case, Montreal, Canada. Part II: heavy metal particulate speciation study. *Water Air Soil Pollution* **102**, 281–302.
 60. Cocke, D.L., Ortego, J.D., McWhinney, H. (1989). A model for lead retardation of cement setting. *Cement and Concrete Research* **19**, 156–159.
 61. Conner, J., (1990), *Chemical Fixation And Solidification Of Hazardous Wastes*, van Nostrand Reinhold, New York.
 62. Conner, J.R., Hoeffner, S.L. (1998). The history of stabilisation/solidification technology. *Critical reviews in Environmental Science and Technology* **28**, 325–396.

-
63. Cornelissen, G., Noort, P.C.M., van, Govers, H.A.J. (1997). Desorption kinetics of chlorobenzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorinated biphenyls: sediment extraction with tenax® and effects of contact time and solute hydrophobicity. *Environmental Toxicology and Chemistry* **16**, 1351-1357.
 64. Cornelissen, G., Rigtering, H., Ferdinandy, M.M.A., Noort, P.C.M., van, (1998). Rapidly Desorbing Fractions of PAHs in Contaminated Sediments as a Predictor of the Extent of Bioremediation. *Environmental Science and Technology* **32**, 966-970.
 65. 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.
 66. Cultrone, G., De La Torre, M.J., Sebastian, E.M., Cazalla, O., Rodriguez-Navarro, C. (2000). Behavior of brick samples in aggressive environments. *Water, Air, and Soil Pollution* **119**(1-4), 191-207.
 67. Dalmacija, B., Prica, M., Ivancev-Tumbas, I., van der Kooij, A., Roncevic, S., Krcmar, D., Bikit, I., Teodorovic, I. (2006). Pollution of the Begej Canal sediment – metals, radioactivity and toxicity assessment. *Environment International* **32**, 606-615.
 68. Dauvalter, V., Rognerud, S. (2001). Heavy metal pollution in sediments of Pasvik River drainage. *Chemosphere* **42**, 9-18.
 69. Davidson, C.M., Thomas, R.P., McVey, S.E., Perala, R., Littlejohn, D., Ure, A.M. (1994). Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Analytica Chimica Acta* **291** (3), 277-286.
 70. Davis, J.W., T. Dekker, M. Erickson, V. Magar, C. Patmont, and M. Swindoll. (2003). Framework for evaluating the effectiveness of monitored natural recovery (MNR) as a contaminated sediment management option. Proceedings: 2nd International Conference on Remediation of Contaminated Sediments, Venice, Italy (September 30, 2003), Battelle, Ohio.
 71. 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.
 72. de Bartolomeo, A., Polleti, L., Sanchini, G., Sebastiani, B., Morozzi, G. (2004). Relationship among parameters of lake polluted sediments evaluated by multivariate statistical analysis. *Chemosphere* **55** (10), 1323-1329.
 73. 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.
 74. 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.
 75. DEC. (1998). Technical Guidance for Screening Contaminated Sediments. New York Department of Environmental Conservation, Division of Fish, Wildlife and Marine Resources.
 76. Dekker, T. (2003). Numerical models as tools to allow prediction of MNR. Proceedings: Second International Conference on Remediation of Contaminated Sediments, September 3, 2003, Venice, Italy, Battelle Press, Columbus, Ohio, Working draft paper available at
 77. 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.
 78. 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.
 79. Dermatas, D., Meng, X. (2003). Utilization of fly ash for stabilization/ solidification of heavy metal contaminated soils. *Engineering Geology* **70**, 377-394.
 80. Dermatas, D., Moon, D.H., Menounou, N., Meng, X., Hires, R. (2004). An evaluation of arsenic release from monolithic solids using a modified semi-dynamic leaching test. *Journal of Hazardous Materials B* **116**, 25–38.
 81. Desrosiers, R., Patmont, C., Appy, E., LaRosa, P. (2005). Effectively Managing Dredging Residuals: Balancing Remedial Goals and Construction Costs. Proceedings of the Third

-
- International Conference on Remediation of Contaminated Sediments, January 24–27, 2005, New Orleans, Louisiana, Battelle Press.
82. Deviny, J.S., April, J., Buss, D.F., Johnson, C., Khan, K., Lister, K.H., Nuno, J.A., Williams, D.P. 1997. The ASCE draft environmental site remediation manual. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* **1** (3), 97-104.
 83. Di Toro, D. M., Mahony, J. D., Hansen, D. J., Scott, K. J., Hicks, M. B., Mayr, S. M., Redmond, M. S. (1990). Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid-volatile sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry* **9**, 1487-1502.
 84. Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Hansen, D.J. (1992). Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environmental Science and Technology* **26**, 96–101.
 85. Dias, W.P.S., (2000). Reduction of concrete sorptivity with age through carbonation. *Cement and Concrete Research* **30**, 1255–1261.
 86. DIN 38414-4, (1984), *Teil 4: Schlamm und Sedimente, Gruppe S, Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser S4*, Beuth Verlag, Berlin.
 87. Dutré, V., Kestens, C., Schaep, J., Vandecasteele, C. (1998). Study of the remediation of a site contaminated with arsenic. *Science of the Total Environment* **220**, 185–194.
 88. Dutré, V., Vandecasteele, C. (1995). Solidification/stabilization of hazardous arsenic containing waste from a copper refining process. *Journal of Hazardous Materials* **40**, 55–68.
 89. 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.
 90. Dutré, V., Vandecasteele, C. (1998). Immobilization of arsenic in waste solidified using cement and lime. *Environmental Science and Technology* **32**, 2782–2787.
 91. 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.
 92. Dweck, O., Buchler, P.M. (2000). Hydration of Portland cement blended with calcium carbonate. *Thermochimica Acta* **346**, 105–113.
 93. 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.
 94. 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.
 95. Eimers, M.C., Evans, R.D. and Welbourn, P.M. (2002). Partitioning and bioaccumulation of cadmium in artificial sediment systems: application of a stable isotope tracer technique. *Chemosphere* **46**, 543-551.
 96. 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.
 97. 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).
 98. 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).
 99. 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).
 100. Environment Canada (1991). Proposed Evaluation Protocol for Cement-Based Solidified Wastes, Environmental Protection Series, Report No. EPS 3/HA/9.
 101. 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.

-
102. Famy, C., Scrivener, K.L., Atkinson, A., (2002a). Effects of an early or a late heat treatment on the microstructure and composition of inner C–S–H products of Portland cement mortars. *Cement and Concrete Research* **32** (2), 269–278.
 103. Famy, C., Scrivener, K.L., Crumbie, A.K., (2002b). What causes differences of C–S–H gel grey levels in backscattered electron images? *Cement and Concrete Research* **32** (9), 1465–1471.
 104. 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.
 105. 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.
 106. Förstner U. (1989). Contaminated sediment. In Lecture Notes in Earth Sciences, (Eds.) Bhattacharij, S., Springer, Berlin, 1–157.
 107. Förstner, U. (1983). Assessment of metal pollution in rivers and estuaries. In: Thornton, I. (Ed.), *Applied Environmental Geochemistry*. Academic Press, London, 395–423.
 108. Förstner, U., Ahlf, W., Calmano, W. (1989). Studies on the transfer of heavy metals between sedimentary phases with a multi-chamber device: combined effects of salinity and redox potential. *Marine Chemistry* **28**, 145–158.
 109. 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
 110. Francingues, N.R., Thompson, D.W. (2000). Innovative Dredged Sediment Decontamination and Treatment Technologies. DOER Technical Notes Collection (ERDC TN-DOER-T2), U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, Mississippi.
 111. Fytianos, K. and Lourantou, A. (2004). Speciation of elements in sediment samples collected at lakes Volvi and Koronia, N. Greece. *Environment International* **30**, 11–17.
 112. Gambrell, R.P., Patrick Jr., W.H., (1978). Chemical and microbiological properties of anaerobic soils and sediments. In: Hook, D.D., Craford, R.M.M.(Eds.), *Plant Life in Anaerobic Environments*. Ann Arbor, MI, 375-423.
 113. Geffard, O., Geffard, A., His, E., Budzinski, H. (2003). Assesment of the bioavaliability and toxicity of sediment associated polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals applied to *Crassostrea gigas* embryos and larvae. *Marine Pollution Bulletin* **46** (4), 481-490.
 114. 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.
 115. Gismera, M.J., Lacal, J., da Silva, P., Garcia, R., Sevilla, M.T., Procopio, J.R. (2004). Study of metal fractionation in river sediments. A comparison between kinetic and sequentinal extraction procedures. *Environmental Pollution* **127**, 175-182.
 116. Glasser, F.P., (1997). Fundamental aspect of cement solidification and stabilisation. *Journal of Hazardous Materials* **52**, 151–170.
 117. Glasser, F.P., Kindness, A., Stronach, S.A. (1999). Stability and solubility relationships in AFm phases. *Cement and Concrete Research* **29**, 861–866.
 118. 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.
 119. Gore, J.P., Milestone, N.B. (2007). Probing the microstructure and water phase in composite cement blend. *Cement and Concrete Research* **37**, 310–318.
 120. 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.
 121. Grasso, D., Butkus, M.A., O'Sullivan, D., Nikolaidis, N.P. (1997). Soil-washing design methodology for a lead-contaminated sandy-soil. *Water Research* **31** (12), 3045-3056.
 122. 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.
 123. Gulin, S.B., Polikarpov, G.G., Martin, J.M. (2003). Geochronological reconstruction of Cs-137 transport from the Coruh river to the SE Black Sea: comparative assessment of radionuclide retention in mountainous catchment area. *Continental Shelf Research* **23**, 1811-1820.

-
124. 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.
 125. Hall, J.S. (1994). Physical Disturbance and Marine Benthic Communities: Life in Unconsolidated Sediment. *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review*. 32, 179–239.
 126. Hansen, D.J., Berry, W.J., Mahony, J.D., Boothman, W.S., Di Toro, D.M., Robson, D.L., Ankley, G.T., Ma, D., Pesch, C.E. (1996). Predicting the toxicity of metal contaminated field sediments using interstitial concentration of metals and acid-volatile sulfide normalizations. *Environmental Toxicology and Chemistry* **15**, 2080–2094.
 127. Hansen, H.K., Ottosen, L.M., Laursen, S., Villumsen, A. (1997). Electrochemical analysis of ion-exchange membranes with respect to a possible use in electrochemical decontamination of soil polluted with heavy metals. *Separation Science and Technology* **32**, 2425–2444.
 128. 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>.
 129. Helffrich, A. *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, 1962.
 130. Helios-Rybicka, E., Knöchel, A., Meyer, A.K., Protasowicki, M., Poprawski, L., Wolska, L., Namiesnik, J. (2002). Distribution of Pollutants in the Odra River System. *Polish Journal of Environmental Studies* **11** (6), 649–653.
 131. 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.
 132. Hills, C.D., Pollard, S.J.T. (1997). The influence of interference effects on the mechanical, microstructural and fixation characteristics of cement solidified waste forms. *Journal of Hazardous Materials* **52**, 171–191.
 133. 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.
 134. Hirner, W. (1992). Management issues and requirements for a long-term secure and economical water supply. *Water Supply* **10** (1), 55–66.
 135. Hlavay, J., Prohaska, T., Weisz, M., Wenzel, W.W., Stinngeder, G.J. (2004). Determination of trace elements bound to soils and sediment fractions. *Pure and Applied Chemistry* **76** (2), 415–442.
 136. Howard, D.E., Evans, R.D. (1993). Acid volatile sulfide (AVS) in a seasonally anoxic mesotrophic lake: seasonal and spatial changes in sediment AVS. *Environmental Toxicology and Chemistry* **12**, 1051–1057.
 137. Hoye, R., Herrmann, J., Grube, W. (1989). In: Proc. 3rd Int. Conf. on New Frontiers for Hazard. Waste Manage., EPA 600/9-89-072, Cincinnati, OH.
 138. HWC-Hazardous Waste Consultant (1996). Remediating Soil and Sediment Contaminated with Heavy Metals, Hazardous Waste Consultant, Elsevier, Amsterdam, November/December, 41.
 139. ISO (International Organization for Standardization) 11047-98 Soil quality - Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc - Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods.
 140. ISO (International Organization for Standardization) 11466-95 Soil quality - Extraction of trace elements soluble in aqua regia.
 141. 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.
 142. Jacobs, P., Förstner, U. (1999). Concept of subaqueous capping of contaminated sediments with active barrier systems (ABS) using natural and modified zeolites. *Water Research* **33**, 2083–2087.
 143. Jain, C. K. (2004). Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India, *Water Research* **38**, 569–578.
 144. James, B.R. (1996). The challenge of remediating chromium-contaminated soil. *Environmental Science and Technology* **30**, 248A–251A.
 145. James, R.O., Healy, T.W.J. 1972. Adsorption and precipitation of metals on the surface of silica. *Journal of Colloid and Interface Science* **40**, 42–52.

-
146. 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.
147. Jha, V.K., Matsuda, M. Miyake, M. Sorption properties of the activated carbon-zeolite composite prepared from coal fly ash for Ni²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺. *Journal of Hazardous Materials* **160**, 148-153.
148. Jing, C., Korfiatis, G.P., Meng, X. (2003). Immobilization mechanisms of arsenate in iron hydroxide sludge stabilized with cement. *Environmental Science of Technology* **37**, 5050–5056.
149. Jing, C., Liu, S., Korfiatis, G., Meng, X. (2006). Leaching behaviour of Cr(III) in stabilized/solidified soil. *Chemosphere* **64**, 379-385.
150. 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.
151. Johannesson, B., Utgenannt, P. (2001). Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar. *Cement and Concrete Research* **31**, 925–931.
152. Johnson, M.D., Weber, W.J., Jr. (2001). Rapid Prediction of Long-Term Rates of Contaminant Desorption from Soils and Sediments. *Environmental Science and Technology* **35**, 427-433.
153. Karavaiko, G.I., Rossi, G., Agates, A.D., Groudev, S.N., Avakyan, Z.A. (1988). Biogeotechnology of metals: Manual, Center for International Projects GKNT, Moscow, Soviet Union.
154. Kersten, M., Förstner, U. (1991). Geochemical characterization of the potential trace metal mobility in cohesive sediments. *Geo-Marine Letters* **11**, 184-187.
155. 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.
156. 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.
157. 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.
158. Koelmans, A. A. (1994). *Sorption of Micropollutants to Natural Aquatic Particles*. CIP-GEDEVENS Koninklijke Bibliotheek, Den Hag.
159. Koelmans, A.A. and Radovanović, K. (1998). Prediction of trace metal distribution coefficients (K_D) for aerobic sediments, *Water Science and Technology* **37** (6-7), 71-79.
160. Komarneni, S., Breval, E., Roy, R. (1988). Reactions of some calcium silicates with metal cations. *Cement and Concrete Research* **18**, 204–220.
161. 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.
162. 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.
163. 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.
164. 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.
165. 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.
166. 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.
167. 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.

-
168. Latimer, J.S., Davis, W.R., Keith, D.J. (1999). Mobilisation of PAHs and PCBs from inplace contaminated marine sediments during simulated resuspension events. *Estuarine and Coast Shelf Sciences* **49**, 577–95.
169. 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.
170. Leist, M., Casey, R.J., Caridi, D. (2003). The fixation and leaching of cement stabilized arsenic. *Waste Management* **23**, 353–359.
171. Leonard, E.N., Ankley, G.T., Hoke, R.A. (1996). Evaluation of metals in marine and freshwater surficial sediments from the Environmental Monitoring and Assessment Program relative to proposed sediment quality criteria for metals. *Environmental Toxicology and Chemistry* **1**, 2221–2232.
172. Leppert, D. (1990). Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: Alternatives for treating contaminated soil and water. *Mining Engineering* **42**, 604–609.
173. 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.
174. 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.
175. 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.
176. Li, Z., Bowman, R.S. (1997). Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite. *Environmental Science and Technology* **31** (8), 2407–2412.
177. 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.
178. Liu, W., Wang, Z., Wen, X. and Tang, H. (1999). The application of the preliminary sediment quality criteria to metal contamination in the Le An River. *Environmental Pollution* **105**, 355–366.
179. 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.
180. Long, R.P., Zhang, X. (1998). Treating lead-contaminated soil by stabilization and solidification. *Transport Research Record* **1615**, 72–78.
181. Luoma, S. N., Bryan, G. W. (1981). A statistical assessment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants. *Science of the Total Environment* **17**, 165–196.
182. Ma, H., Dai, S., Huang, G. (2000). Distribution of tributyltin chloride in laboratory simulated estuarine microcosms. *Water Research* **34** (10), 2829–41.
183. Machado, W., Carvalho, M.F., Santelli, R.E., Maddock, J.E.L. (2004). Reactive sulfides relationship with metals in sediments from an eutrophicated estuary in Southeast Brazil. *Marine Pollution Bulletin* **49**, 89–92.
184. Macias, A. (1997). Impact of carbon dioxide on the immobilisation of cement waste chromium. *Cement and Concrete Research* **27**, 215–225.
185. Macphee, D.E., Luke, K., Glasser, F.P., Lachowski, E.E. (1989). Solubility and ageing of calcium silicate hydrates in alkaline solution at 25°C. *Journal of the American Ceramic Society* **72** (4), 646–654.
186. 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.
187. 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
188. 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.
189. Malviya, R., Chaudhary, R. (2006). Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: a review. *Journal of Hazardous Materials* **137**, 267–276.

-
190. Marin, B., Valladon, M., Polve, M., Monaco, A. (1997). Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma mass-spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **342** (2-3), 91-112.
 191. 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.
 192. 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.
 193. McCauley, D.J., DeGraeve, G.M., Linton, T.K. (2000). Sediment quality guidelines and assessment: overview and research needs. *Environmental Science & Policy* **3**, 133-S144.
 194. 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.
 195. 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.
 196. 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.
 197. Meegoda, N.J., Ezeldin, S.A., Fang, Y.H., Inyang, I.H. (2003). Waste immobilization technologies. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* **7**, 46-58.
 198. Millward, G.E., Liu, Y.P. (2003). Modelling metal desorption kinetics in estuaries. *Science of the Total Environment* **314-316**, 613-623.
 199. 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**.
 200. 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).
 201. 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.
 202. Mitchell, J.K. (1993). *Fundamentals of Soil Behavior*, John Wiley and Sons Inc., New York, NY, 172.
 203. Mitra, S., Dickhut, R.M., Kuehl, S.A., Kimbrough, K.L. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) source, sediment deposition patterns, and particle geochemistry as factors influencing PAH distribution coefficients in sediments of the Elizabeth River, VA, USA. *Marine Chemistry* **66**, 113-127.
 204. Mollah, Y.M., Vempati, R.K., Lin, T.C., Cocke, D.L. (1995). The interfacial chemistry of solidification/stabilisation of metals in cement and pozzolanic material systems. *Waste Management* **15**, 137-148.
 205. 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.
 206. 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.
 207. 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.
 208. Morillo, J. Usero, J., Gracia, I. (2004). Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. *Chemosphere* **55**, 431-442.
 209. 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. *Analytica Chimica Acta* **478**, 111-118.
 210. 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.

-
211. Muñoz, J.A., Dreisinger, D.B., Cooper, W.C., Young, S.K. (2007). Silvercatalysed bioleaching of low-grade copper ores: part I: shake flasks tests. *Hydrometallurgy* **88** (1–4), 3–18.
 212. Myers, T.E., Williford, S.P. (2000). Concepts and Technologies for Bioremediation in Confined Disposal Facilities. DOER Technical Notes Collection (ERDC TN-DOER-C11), U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, Mississippi. Available at <http://www.wes.army.mil/el/dots/doer>.
 213. 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.
 214. NEN 5754 (Netherlands Standardization Institute):1994 - Determination of organic matter content in soil as loss-on-ignition.
 215. NEN 5758:1990 - Determination of copper content by atomic absorption spectrometry (flame technique)
 216. NEN 5759:1990 - Determination of zinc content by atomic absorption spectrometry (flame technique)
 217. NEN 5761:1990 - Determination of lead content by atomic absorption spectrometry (flame technique)
 218. NEN 5762:1990 - Determination of cadmium content by atomic absorption spectrometry (flame technique)
 219. NEN 5765:1991 - Determination of nickel content by atomic absorption spectrometry (flame technique)
 220. NEN 5767:1991 - Determination of chromium content by atomic absorption spectrometry (flame technique)
 221. NEN 5779:1994 - Determination of mercury content by the cold vapour technique (atomic absorption spectrometry of atomic fluorescence spectrometry)
 222. NEN 7341:1992 - Leaching characteristics of building and solid waste materials - Leaching tests - Determination of inorganic components for leaching (Availability test).
 223. 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.
 224. NRC (1997). Contaminated Sediments in Ports and Waterways. National Research Council. National Academy of Press, Washington, DC. Available from the National Academies Press.
 225. NRC (2003). Environmental Cleanup at Navy Facilities: Adaptive Site Management. Committee on Environmental Remediation at Naval Facilities, National Research Council. National Academies Press.
 226. 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*.
 227. 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.
 228. Ortego, J.D., Barroeta, Y. (1991). Leaching effects on silicate polymerisation. *Environmental Science and Technology* **25**, 1171–1174.
 229. Ortego, J.D., Jackson, S., Yu, G.S. (1989). Solidification of hazardous substances – a TGA and FTIR study of Portland cement containing metal nitrates. *Journal of Environmental Science and Health A* **24**, 589–602.
 230. Ottosen, L.M., Hansen, H.K., Laursen, S., Villumsen, A. (1997). Electrodialytic remediation of soil polluted with copper from wood preservation industry. *Environmental Science and Technology* **31**, 1711–1715.
 231. Palermo, M., Francingues, N., Averett, D. (1998b). 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.

-
232. 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.
233. Palermo, M.R., Clausner, J.E., Rollings, M.P., Williams, G.L., Myers, T.E., Fredette, T.J., Randall, R.E. (1998a). Guidance for Subaqueous Dredged Material Capping. U.S. Army Corps of Engineers Waterways Experiment Station, Vicksburg, Mississippi. Technical Report DOER-1.
234. Palermo, M.R., Francingues, N.R., Averett, D.E. (2004). Operational Characteristics and Equipment Selection Factors for Environmental Dredging. *Journal of Dredging Engineering* 5 (4).
235. Palfy, P., Vircikova, E., Molnar, L. (1999). Processing of arsenic waste by precipitation and solidification. *Waste Management* 19, 55–59.
236. Palmer, C.R. (1996). Removal of mercury using the X-Trax thermal desorption system, in: Proceedings of the International Conference on Incineration and Thermal Treatment Technologies, University of California, Office of Environment, Health and Safety, Irvine, CA.
237. Palomo, A., Palacios, M. (2003). Alkali-activated cementitious materials: alternative matrices for the immobilization of hazardous wastes. Part II. Stabilization of chromium and lead. *Cement Concrete Research* 33, 289–295.
238. 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.
239. 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.
240. Pardo, R., Barrado, E., Castrillejo, Y., Velasco, M.A., Vega, M. (1993). Study of the content and speciation of heavy metals in river sediments by factor analysis. *Analytical Letters* 26, 1719-1739.
241. Pardo, R., Barrado, E., Perez, L., Vega, M. (1990). Determination and association of heavy metals in sediments of the Pisuega River. *Water Research* 24 (3), 373–9.
242. 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.
243. 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.
244. Peijnenburg, W.J.G.M., Jager, T. (2003). Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: Matrix issues. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 56, 63–77.
245. Perin G, Craboledda 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.
246. Pertsemli, E., Voutsas, D. (2007). Distribution of heavy metals in Lakes Doirani and Kerkini, Northern Greece. *Journal of Hazardous Materials* 148 (3), 529-537
247. Pesch, C.E., Hansen, D.J., Boothman, W.S., Berry, W.J. and Mahony, J.D. (1995). The role of acid-volatile sulfide and interstitial water metal concentrations in determining bioavailability of cadmium and nickel from contaminated sediments to the marine polychaete. *Neanthes arenaceodentata*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 14(1), 129-141.
248. 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.
249. Peterson, G.S., Ankley, G.T., Hoke, RA. (1996). Effect of bioturbation on metal-sulfide oxidation in surficial freshwater sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15, 2147–2155.

250. Phenrat, T., Marhaba, T.F., Rachakornkij, M. (2004). Examination of solidified and stabilized matrices as a result of the solidification and stabilization process of arsenic containing sludge with Portland cement and lime. *Songklanarin Journal of Science and Technology* **26**, 65–75.
251. Pieters, A., Van Parys, M., Dumon, G., Speelers, L. (2002). Chemical monitoring of maintenance dredging operations at Zeebrugge. *Terra et Aqua*, 86.
252. Polyak, K., Hlavay, J. (2004). Fractionation of aerosol samples by particle size and chemical bonding. *Journal of Aerosol Science* **35** (2), S1075-1076.
253. 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.
254. 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.
255. Poon, C.S., Qiao, X.C., Lin, Z.S. (2004). Effects of flue gas desulphurization sludge on the pozzolanic reaction of reject-fly-ash-blended cement pastes. *Cement and Concrete Research* **34** (10), 1907-1918
256. Prego, R., Cobelo-Garcia, A. (2003). Twentieth century overview of heavy metals in the Galician Rias (NW Iberian Peninsula). *Environmental Pollution* **121**, 425-452
257. PrEN 14405 (2002)-Characterisation of waste - Leaching behaviour test - Up-flow percolation test
258. Prica, M. Dalmacija, B., Roncevic, S., Krmar, D., Becelic, M. (2008). A comparison of sediment quality with acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) ratio in Vojvodina (Serbia) sediments. *Science of the Total Environment* **389**, 235-244.
259. Prokop, Z., Vangheluwe, M.L., Van Sprang, P.A., Janssen, C.R., Holoubek, I. (2003) Mobility and toxicity of metals in sandy sediments deposited on land. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **54**, 65-73.
260. Puppala, S.K., Alshawabkeh, A.N., Acar, Y.B., Gale, R.J., Bricka, M. (1997). Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil. *Journal of Hazardous Materials* **55**, 203–220.
261. Purnell, P., Page, C.L., Francis, O. (2003). Formation of thaumasite in synthetic cement mineral slurries. *Cement and Concrete Composites* **25**, 857–860.
262. Rahman, K.S.M., Rahman, T.J., Kourkoutas, Y., Petsas, I., Marchant, R., Banat, I.M. (2003). Enhanced bioremediation of n-alkane in petroleum sludge using bacterial consortium amended with rhamnolipid and micronutrients. *Bioresource Technology* **90** (2), 159-168.
263. Rauret, G. (1998). Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta* **46** (3), 449–55.
264. 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.
265. Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Lück, D., Yli-Halla, M., Muntau, H., Quevauviller, Ph. (2001). The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a sequential extraction procedure. BCR-701. BCR Information. Reference Materials Report EUR 19775 EN.
266. 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.
267. 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.hsrb.org/hsrb/html/ssw/ssw-contaminant.html>.
268. Reid, J.M., Brookes, A.H. (1999). Investigation of lime stabilized contaminated material. *Engineering Geology* **53** (1), 217-231.
269. 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.
270. Richardson, I.G. (1999). The nature of C–S–H in hardened cements. *Cement and Concrete Research* **29** (8), 1131–1147.

-
271. Richardson, I.G. (2000). The nature of the hydration products in hardened cement pastes. *Cement Concrete Composite* **22** (2), 97–113.
272. 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.
273. 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.
274. 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.
275. Roncevic, S., Krcmar, D., Nicolau, M., Cruceru, L., Ivancev-Tumbas, I. (2004) Interlaboratory comparison of the sediment results with the respect of metal content in Begej sediment. Water protection conference, Serbia and Montenegro, Borsko jezero, 141-145 (in Serbian).
276. 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.
277. Ryan, J.N., Mangion, S., Willey, D. (1995). Turbidity and Colloid Transport, In: U.S. EPA Ground Water Sampling - A Workshop Summary, Dallas, Texas, EPA 600/R-94/205, 88–93.
278. Ryssen, R.V., Leermakers, M., Baeyens, W. (1999). The mobilization potential of trace metals in aquatic sediments as a tool for sediment quality classification. *Environmental Science and Policy* **2**, 75–86.
279. Sahuquillo, A., Lopez-Sanchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R.P., Davidson, C.M., Ure, A.M. (1999). Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analitica Chimica Acta* **382**, 317–327.
280. 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.
281. 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.
282. 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.
283. 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.
284. Saulnier, I., Mucci, A. (2000). Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. *Applied Geochemistry* **15**, 191–210.
285. 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.
286. Shanableh, A., Kharabsheh, A. (1996). Stabilization of Cd, Ni and Pb in soil using natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* **45**, 207-217.
287. Shrestha, R., Fischer, R., Rahner, D. (2003). Behavior of cadmium, lead and zinc at the sediment-/water interface by electrochemically initiated processes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* **222**, 261-271.
288. Shrivastav, R., Mathur, S.K., Srivastava, M.M., Dass, S., Prakash, S. (1998). Bricks reveal recent history of heavy metal pollution in soil around a north Indian city. *Science of the Total Environment* **209** (1), 41-46.
289. 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.
290. 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.

-
291. Simpson, S.L., Angel, B.A., Jolley, D.F. (2004). Metal equilibration in laboratory-contaminated (spiked) sediments used for the development of whole-sediment toxicity tests. *Chemosphere* **54**, 597-609.
292. Simpson, S.L., Batley, G.E. (2003). Disturbances to metal partitioning during toxicity testing Fe(II)-rich estuarine porewaters and whole-sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* **22**, 424-432.
293. 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.
294. Skalny, J., Young, J.F. (1980). Mechanisms of Portland cement hydration. In: Proceedings of 7th International Congress of Cement Chemistry, Paris, 2, 113-119.
295. 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.
296. Službeni glasnik RS, 31, (1982), *Pravilnik o opasnim materijama u vodama*.
297. 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.
298. 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.
299. Sposito, G. 1984. *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press, New York.
300. 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.
301. SR ISO (Romanian Standards) 13315-96 Determinarea continului de fier. Metoda spectrometrica de absorbtie atomica (in Romanian).
302. 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.
303. Stegemann, J.A., Cote, P.L. (1990). Summary of an investigation of test methods for solidified waste evaluation. *Waste Management* **10**, 41-52.
304. Stephens, S.R., Alloway, B.J., Parker, A., Carter, J.E., Hodson, M.E. (2001). Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation. *Environmental Pollution* **114**, 407-413.
305. Suzuki, K., Ono, Y. (2008). Leaching characteristics of stabilized/solidified fly ash generated from ash-melting plant. *Chemosphere* **71**, 922-932.
306. SW-846 (1984) Test Methods for Evaluation Solid Wastes—Physical/Chemical Methods, SW-846, USEPA, Cincinnati, OH.
307. 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.
308. Swindoll, M., Stahl, R.G., Ells, S.J., (Eds.) (2000). *Natural Remediation of Environmental Contaminants: Its Role in Ecological Risk Assessment and Risk Management*. Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) Press.
309. 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.
310. Tashiro, C., Oba, J. (1979). The effect of Cr_2O_3 , $Cu(OH)_2$, ZnO and PbO on the compressive strength and hydrates of hardened C_3A paste. *Cement and Concrete Research* **9**, 253-258.
311. Taylor, H.F.W. (1997). *Cement Chemistry*, Thomas Telford Press, London.
312. Taylor, H.F.W., Famy, C., Scrivener, K.L. (2001). Delayed ettringite formation. *Cement and Concrete Research* **31** (5), 683-693.
313. Tessier, A., Campbell, P.G.C. (1987). Partitioning of trace metals in sediments: relationship with bioavailability. *Hydrobiologia* **149**, 43-52.
314. Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bison, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analitica Chimica* **51**, 844-851.

-
315. 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.
316. Thomas, H.R., Yang, H.T., He, Y., Cleall, P.J. (2003). A multi-level parallelized substructuring-frontal solution for coupled thermo/hydro/mechanical problems in unsaturated soil. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics* **27** (11), 951-965
317. 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.
318. Thomas, N.L., Jameson, D.A., Double, D.D. (1981). The effect of lead nitrate on the early hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research* **11** (1), 143-153.
319. Todorovic, J., Ecke, H., Lagerkvist, A. (2003). Solidification with water as a treatment method for air pollution control residue. *Waste Management* **23**, 621–629.
320. Tokalioglu, S., Kartal, S., Elci, L. (2000). Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four stage sequential extraction procedure. *Analitica Chimica Acta* **413**, 33–40.
321. Trussel, S.S., Spence, R.D. (1994). A review of stabilisation/solidification interferences. *Waste Management* **14**, 507–519.
322. Tsai, L.J., Yu, K.C., Chang, J.S. and Ho, S.T. (1998). Fractionation of heavy metals in sediment cores from the Ell-Ren River, Taiwan, *Water Science and Technology* **37** (6-7), 217-225.
323. Turetta, C., Capadaglio, G., Cairns, W., Rabar, S., Cescon, P. (2005). Benthic fluxes of trace metals in the lagoon of Venice. *Microchemical Journal* **79** (1-2), 149-158.
324. 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.
325. Turner, T.M. (1984). *Fundamentals of hydraulic dredging*. Cornell Maritime Press, Centerville, Maryland.
326. Twardowska I., Allen, H.E., Kettrup, A.F., Lacy W.J. (2004) *Solid Waste: Assessment, Monitoring and Remediation*, Elsevier.
327. Twidwell, L.G., Plessas, K.O., Comba, P.G., Dahnke, D.R. (1994). Removal of arsenic from wastewaters and stabilization of arsenic bearing waste solids: summary of experimental studies. *Journal of Hazardous Materials* **36**, 69–80.
328. Ure, A. (1995). Methods for the analysis of heavy metals in soils. In: Alloway, B.J.(Ed.), *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic and Professional, London, 58-102.
329. Ure, A., Quevauviller, Ph., Muntau, H., Griepink, B. (1993). BCR information EUR 14763 EN. Commission of the European Communities.
330. USACE (United States Army Corps of Engineers) (1987). Confined Disposal of Dredged Materials. Engineer Manual 1110-2-5027. U.S. Army Corps of Engineers, Washington, DC.
331. 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.
332. USEPA (1993b). Selecting Remediation Technologies for Contaminated Sediment. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC. EPA 823/B-93/001. 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.
333. 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.
334. 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.
335. USEPA (1996a), Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Methods, SW-846. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C.
336. USEPA (1996b). Method 9030B Acid-soluble and insoluble sulfides: Distillation and Method 9034 Titrimetric Procedure for acid soluble and acid insoluble sulfides.

-
337. 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.
 338. 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.
 339. 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>.
 340. 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.
 341. 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.
 342. 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.
 343. 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.
 344. USEPA (2004b). Guidance for Monitoring at Hazardous Waste Sites: Framework for Monitoring Plan Development and Implementation. OSWER Directive 9355.4-28, January.
 345. 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.
 346. 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.
 347. Valls, S., Vazquez, E. (2000). Stabilisation and solidification of sewage sludge with Portland cement. *Cement and Concrete Research* **30**, 1671–1678.
 348. van den Berg, G.A., Meijers, G.G.A., van der Heijdt, L.M., Zwolsman, J.J.G. (2001). Dredging-related mobilization of trace metals: a case study in the Netherlands. *Water Research* **35** (8), 1979–86.
 349. 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.
 350. van der Sloot, H.A., 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.
 351. van der Sloot, H.A., Heasman, L., Quevauiller, P. (1997). *Harmonization of leaching/extraction tests*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
 352. van Eijk, R.J., Brouwers, H.J.H. (2001). Modelling the effects of waste components on cement hydration. *Waste Management* **21**, 279–284.
 353. 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.
 354. 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.
 355. Varga, E., Bikit, I., Slivka, J., Vesković, M., Čonkić, L.J., Todorović, N. (2003). Danube sediment radioactivity investigations, Proc. of the Sixth International Symposium & Exhibition

-
- on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe and the Commonwealth of Independent States, 189-198.
356. Viehland, D., Li, J.F., Yuan, L.J. (1996). Mesostructure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gels in Portland cement paste: short-range ordering, nanocrystallinity, and local compositional order. *Journal of the American Ceramic Society* **79** (7), 1731-1741.
357. Viehland, D., Yuan, L.J., Xu, Z. (1997). Structural studies of jennite and 1.4 nm tobermorite: disordered layering along the [100] of jennite. *Journal of the American Ceramic Society* **80** (12), 3021-3028.
358. Vierde Nota Waterhuishouding, Ministerie V&W, (1998), updated 2001.
359. 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, Vol 79(B).
360. Vircikova, E., Fedor, J. (1991). Leaching behavior of arsenic trisulphide with sodium hydroxide solution. *Hydrometallurgy* **27**, 1-6.
361. 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.
362. 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.
363. Wang, S.D., Scrivener, K.L. (2003). ²⁹Si and ²⁷Al NMR study of alkaliactivated slag. *Cement and Concrete Research* **33** (5), 769-774.
364. Wang, S.Y., Vipulanandan, C.K. (2000). S/S of Cr with cement leachability and XRD analyses. *Cement and Concrete Research* **30**, 385-389.
365. Wang, S.Y., Vipulanandan, C.K. (1996). Leachability of lead from solidified cement-fly binders. *Cement and Concrete Research* **26** (6), 895-905.
366. 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.
367. Watanabe, M.E. (1997). Phytoremediation on the brink of commercialization. *Environmental Science and Technology*, 31.
368. Wen, X., Allen, H.E. (1999). Mobilization of heavy metals from Le An River sediment. *Science of the Total Environment* **227** (2-3), 101-108.
369. 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.
370. Whalley, W.R., Dumitru, E., Dexter, A.R. (1995). Biological effects of soil compaction. *Soil & Tillage Research* **35** (1-2), 53-68.
371. Yeom, I.T., Ghosh, M.M., Cox, C.D., Ahn, K.-H. (1996). Dissolution of polycyclic aromatic hydrocarbons from weathered contaminated soil. *Water Science and Technology* **34**, 335-342.
372. Yerushalmi, L., Rocheleau, S., Cimpoia, R., Sarrazin, M., Sunahara, G., Peisajovich, A., Leclair, G., Guiot, S.R. (2003). Enhanced biodegradation of petroleum hydrocarbons in contaminated soil, *Bioremediation Journal* **7** (1), 37-51.
373. Yeung, A.T., Hsu, C., Menon, R.M., (1997). Physicochemical soil-contaminant interactions during electrokinetic extraction. *Journal of Hazardous Materials* **55**, 221-237.
374. Yong, R.N., Galvez-Cloutier, R., Phadungchewit, Y. (1993). Selective sequential extraction analysis of heavy-metal retention in soil. *Canadian Geotechnical Journal* **30** (5), 834-847.
375. Yousuf, M., Mollah, A. (1995). The interfacial chemistry of solidification/ stabilisation of metals in cement and pozzolanic material systems. *Waste Management* **15**, 137-148.
376. Yousuf, M., Mollah, A., Rajan, K., Vempati, T., Lin, C., Cocke, D.L. (1995). The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and pozzolanic material systems. *Waste Management* **15**, 137-148.
377. Yu, K.C., Tsai, L.J., Chen, S.H., Ho, S.T. (2001). Correlation analyses on binding behavior of heavy metals with sediment matrices. *Water Research* **35** (10), 2417-2428.

-
378. 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.
379. Yukselen, M.A., Alpaslan, B. (2001). Leaching of metals from soil contaminated by mining activities. *Journal of Hazardous Materials B* **87**, 289–300.
380. 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.
381. Zarull, M.A., Hartig, J.H., Maynard, L. 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,
382. Zeman, A.J. 1994. Subaqueous capping of very soft contaminated sediments. *Canadian Geotechnical Journal* **31** (4), 570-577
383. 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.
384. Zhou, Q., Milestone, N.B., Hayes, M. (2006). An alternative to Portland Cement for waste encapsulation-The calcium sulfoaluminate cement system. *Journal of Hazardous Materials* **136** (1 SPEC. ISS.), 120-129.
385. Zhuang Y, Allen HE, Fu G. (1994). Effect of aeration of sediment on cadmium binding. *Environmental Toxicology and Chemistry* **13** (5), 717– 24.
386. 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.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije: monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa: tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada: doktorska disertacija

VR

Autor: mr Miljana Prica

AU

Mentor: dr Božo Dalmacija, red. profesor PMF-a u Novom Sadu

MN

Naslov rada: Efekti primene različitih postupaka remedijacije na imobilizaciju teških metala u sedimentu

NR

Jezik publikacije: srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda: s/e

JI

Zemlja publikovanja: R Srbija

ZP

Uže geografsko područje: AP Vojvodina

ZGP

Godina: 2008.

GO

Izdavač: Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

MA

Fizički opis rada: (6/169/386/37/38/-/-)

(broj poglavlja/strana/lit.citata/tabela/slika/grafika/priloga)

FO

Naučna oblast: hemija

NO

Naučna disciplina: zaštita životne sredine

ND

Predmetna odrednica/Ključne reči: sediment, metali, zagađenje, frakcionacija metala, kriterijumi kvaliteta, remedijacija sedimenta, imobilizacija metala.

PO

UDK:

Čuva se: Biblioteka Departmana za hemiju PMF-a u Novom Sadu

ČU

Važna napomena:

VN

Izvod:

Predmet izučavanja ove disertacije, osim poređenja različitih metoda procene rizika na osnovu karakterizacije kvaliteta sedimenta vodotokova Vojvodine, bilo je i ispitivanje mogućnosti imobilizacije teških metala u sedimentu primenom različitih remedijacionih tehnika kao i određivanje njihove efikasnosti (npr. solidifikacija/stabilizacija silikatnim materijalima, portland cementom, kalcijum-oksikom itd.) u zavisnosti od brojnih faktora. Osim pseudo-ukupnog sadržaja metala određene su i specifičnije frakcije metala sa posebnim osvrtom na određivanje potencijalno biodostupnih frakcija.

Rezultati su ukazali da je na osnovu holandskih preporuka sediment pojedinih vodotokova Vojvodine (Begej, DTD-kanal, Nadela, Sava-Šabac) zagađen metalima (klasa 4) i da je neohodno izmuljivanje i remedijacija. Prema USEPA i kanadskim preporukama, neki uzorci su potencijalno toksični, ali nije zabeležena akutna toksičnost za test vrste u pornoj vodi. Za neke uzorke, i pored visoke pseudo-ukupne koncentracije (klasa 4), nije potvrđena potencijalna toksičnost na osnovu odnosa kiselog volatilnog sulfida i simultano ekstrahovanih metala. Dok se ne primene skuplje metode remedijacije i tretmana sedimenta, najbolje rešenje je izolovano skladištenje na specijalnim deponijama. Naredni koraci bi trebali da budu usresređeni na kontrolu i sprečavanje zagađenja kako bi se obezbedilo da revitalizacija ovih vodotoka ima trajni pozitivan uticaj na životnu sredinu i nesmetanu i bezbednu plovidbu, kao i na primenu određenih remedijacionih metoda. Poređenje rezultata koji su dobijeni različitim procenama kvaliteta sedimenta pokazalo je da ponekad nije dovoljan jedan pristup i da je potrebno je uključiti metode procene biodostupnosti, biotestove i aspekt radioaktivnosti. U uzorku sedimenta koji je korišćen za ispitivanje efikasnosti remedijacionih tretmana, pokazano je da cink, nikal i olovo imaju visok rizik po okolinu, jer se procenat metala u izmenljivoj i karbonatnoj fazi kretao od 40.1 do 45.2%. Cr i Cd imaju umeren rizik, dok je bakar prisutan u ovim frakcijama u koncentraciji koja predviđa nizak rizik (5.3%). Ovo je u skladu i sa rezultatima analize porno vode i simultano ekstrahovanih metala i kiselog volatilnog sulfida.

Istraživanje prikazano u radu je dalo odgovor na pitanje da li remedijacija može uspešno da ukloni zagađenje, u smislu imobilizacije metala u stanje kada oni više neće biti opasnost po okolinu. Svi primenjeni tretmani doveli su do smanjenja procenta kumulativno izluženih metala iz S/S smeša, ali nijedna smeša tretiranog sedimenta i ispitivanih imobilizacionih agenasa ne pripada grupi inertnog otpada ukoliko se kumulativne izlužene koncentracije metala porede sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija (2003/33/EC). Ukoliko nam je cilj dobijanje nehazardnog otpada onda moramo primeniti u tretmanu sedimenta kontaminiranog metalima najmanje 30% imobilizacionih agenasa (cementa, kalcijum-oksida). Najveća efikasnost u imobilizaciji metala postignuta je korišćenjem cementa i kalcijum-oksida u smeši (30% cementa i 10% kalcijum-oksida) i primenom termičkog tretmana na višoj temperaturi (1100⁰C) sa glinom (20% gline) što je zaključeno na

osnovu koeficijenta difuzije i indeksa izlučljivosti. Dominantan mehanizam izlučivanja metala iz ovih smeša je difuzija.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN Veća: 24.06.2005.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik: dr Aleksandar Nikolić, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu

Član: dr Božo Dalmacija, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu, mentor

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: Textual material, printed

TR

Contents code: theses

CC

Author: Miljana Prica, M.Sc.

AU

Mentor: dr Božo Dalmacija, Full Professor

MN

Title: The effects of remediation treatments application on the sediment heavy metal immobilization.

TI

Language of text: Serbian

LT

Language of abstract: Serbian/English

LA

Country of publication: R Serbia

CP

Locality of publication: AP Vojvodina

LP

Publication year: 2008.

PY

Publisher: Authors reprint

PU

Publ.place: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

PP

Physical description: (6/169/386/37/38/-/-)

(chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)

PD

Scientific field: Chemistry

SF

Scientific discipline: Environmental protection

SD

Subject/Key words: sediment, metals, pollution, metal fractionation, quality criteria, sediment remediation, metal immobilization.

SKW

UC:

Holding data: Department of Chemistry (library), 21000 Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
HD

Note:

N

Abstract:

This work is concerned with the comparison of the different methods of metal risk assessment in sediments based on examination of the quality of water courses in Vojvodina. Besides, it deals with the possibility of applying remediation treatments of contaminated sediment and with the efficiency of the different methods, that is the techniques, for immobilization of sediment heavy metals by applying S/S and thermal treatments. A dominant mechanism is proposed for the process of leaching of the metals from treated mixtures.

Comparison of the results obtained by the different methods of sediment quality assessment showed that in some cases one approach to solving this problem is not sufficient. Metal concentrations in particular sediment samples (the Begej, the DTD Canal, the Nadela, the Sava at Šabac) indicate the presence of contamination, the analyzed samples being of Class 4. According to the Dutch regulations, a sediment of Class 4 is of unacceptable quality and requires urgent intervention in the sense of sediment dredging, disposal into special depots, and, if possible, remediation. For some samples, despite a high pseudo-total concentration (Class 4), no potential toxicity was confirmed on the basis of the ratio of the acidic volatile sulfide and simultaneously extracted metals. The results showed that, apart from chemical analyses, biological tests are also necessary, but also sequential extraction analysis, which can more clearly define the way of metal binding to the particular sediment fractions, to allow a more reliable prediction of metal mobility, potential toxicity and bioavailability. In the analysis of sediment quality it is also necessary to include the aspect of radioactivity, as it has been shown that the results of this analysis can, not only confirm some of the results of the other analyses, but also indicate the sediment age, origin of contamination and potential toxicity. The subsequent steps should be directed to the control and prevention of contamination, in order to ensure that the water course revitalization has a lasting positive effect on the environment, an unimpeded and safe navigation and application of remediation methods.

In the sediment sample (Class 4) that was used for the examination of the efficiency of it appeared that zinc, nickel and lead exhibit a high risk, as the percentages of these metals in the exchangeable and carbonate phases were in the range from 40.1 to 45.2%. On the other hand, chromium and cadmium exhibited a moderate risk, whereas copper in these fractions was present at the levels corresponding to a low risk (5.3%). This is also in agreement with the results of pore water analysis and simultaneously extracted metals and acid volatile sulphide examinations.

The investigations presented in this work provided an answer to the question whether the remediation can successfully remove the contamination in the sense of the immobilization of metals in a state that will not be harmful to the environment. All the treatments applied yielded a decrease of the percentage of cumulatively leached metals from the S/S mixtures, but none of the mixtures of treated sediments with the tested immobilization agents belongs to the group of inert materials if the cumulative leached concentrations are compared with the concentrations for the wastes given by the EU legislation (2003/33/EC). If the goal is to obtain

a non-hazardous material it is necessary to treat the contaminated sediment with at least 30% of the immobilizing agent (cement or calcium oxide). Based on the diffusion coefficients and leachability index, the highest immobilization efficiency was achieved using a mixture of cement and calcium oxide (30% of cement and 10% of CaO) and by applying thermal treatment at a higher temperature (1100⁰C) with clay (20%). A dominant mechanism of leaching metals from these mixtures is diffusion.

A

Accepted by the Scientific Board on: 24.06.2005.

ASB

Defended:

DE

Thesis defend board:

(Degree/name/surname/title/faculty)

DB

President: Dr. Aleksandar Nikolić, Full Professor, Faculty of Science, Novi Sad

Member: Dr. Božo Dalmacija, Full Professor, Faculty of Science, Novi Sad, mentor

Member: Dr. Mile Klašnja, Full Professor, Faculty of Technology, Novi Sad



Miljana Prica, rođena je 05.05.1975. godine u Novom Sadu, SR Jugoslavija. Diplomirala je 1999. godine sa prosečnom ocenom 9,38. U novembru 1999. godine upisala je poslediplomske studije na istoj katedri i izabrana je u zvanje asistenta pripravnika na Fakultetu tehničkih nauka u Novom Sadu. 2003. godine odbranila je magistarski rad pod nazivom "Raspodela nekih opasnih materija u sistemima sediment-voda na lokalitetu Ratno ostrvo u Novom Sadu" na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine pod mentorstvom prof dr Bože Dalmacije. Iste godine izabrana je u zvanje asistenta na Grafičkom inženjerstvu i dizajnu na Fakultetu tehničkih nauka. Koautor je jedne monografije, 3 poglavlja u monografijama, 4 rada u vodećim međunarodnim časopisima i oko 40 radova na inostranim i međunarodnim konferencijama.

Novi Sad, 2008. godina

Miljana Prica