



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



Dragana Tomašević

**PRIMENA STABILIZOVANOG NANO NULA VALENTNOG
GVOŽĐA I KOMERCIJALNIH IMOBILIZACIONIH AGENASA
ZA REMEDIJACIJU SEDIMENTA KONTAMINIRANOG
TOKSIČNIM METALIMA**

-doktorska disertacija-

Novi Sad, 2013. godina



Mojoj dragoj prijateljici i kolegini doc. dr Mileni Dalmacija

Disertacija koja je pred Vama je rezultat istraživanja sprovedenih na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno – matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu.

Svoju zahvalnost na prvom mestu želim da iskažem svom mentoru Prof. dr Boži Dalmaciji koji me je svojim iskustvom, znanjem i mudrim savetima inspirisao na uspeh, uprkos teškom vremenu koje je život doneo.

Svojim kolegama, kao i članovima komisije, zahvaljujem se na trudu i ukazanoj zainteresovanosti u toku stvaranja ovog rada.

Posebnu zahvalnost dugujem svojoj porodici, koju pored mojih roditelja i brata, činite i svi vi koji ste mi pružili podršku i ljubav.

SADRŽAJ

1.UVOD	3
2.OPŠTI DEO	5
2.1. Procena dostupnosti metala u sedimentu	8
2.1.1. Procena dostupnosti metala u sedimentu na osnovu njihove frakcionacije u sedimentu	9
2.1.2. Procena dostupnosti metala u sedimentu na osnovu odnosa kiselog volatilnog sulfida (AVS) i simultano ekstrahovanih metala (SEM)	18
2.2. Kriterijumi kvaliteta sedimenata	20
3.REMEDIJACIJA SEDIMENTA	25
3.1. In-situ remedijacija sedimenta	27
3.2. Ex-situ remedijacije sedimenta	28
3.2.1. Izmuljivanje i iskopavanje	28
3.2.2. Transport, naknadna manipulacija i obezvodnjavanje	29
3.2.3. Predtretman	29
3.3. Tretman sedimenta	29
3.3.1. Solidifikacija/stabilizacija zagađenog sedimenta	30
3.4. Efekti procesa stabilizacije na kontaminirani sediment	31
3.4.1. Fizičke promene	31
3.4.2. Hemijske promene	31
3.5. Primena imobilizacionih agenasa	32
3.5.1. Primarni stabilizirajući agensi	32
3.5.2. Sekundarni stabilizirajući agensi	36
3.6. Efekti procesa imobilizacije na neorganske komponente	40
3.6.1. Reakcije između neorganskih kontaminanata i imobilizacionih agenasa	40
3.7. Faktori koji utiču na izluživanje iz tretiranog sedimenta	43
3.7.1. Hemijski faktori	43
3.7.2. Fizički faktori	46
3.7.3. Izdržljivost (trajnost) tretiranog sedimenta	48
3.8. Novi materijali za imobilizaciju	49
3.8.1. Nano nula valentno gvožđe (eng. Nano Zero Valent Iron (nZVI))	49
3.8.1.1. Hemijske reakcije nZVI	50
3.8.1.2. Karakterizacija nZVI	51
3.8.1.3. Faktori koji utiču na aktivnost čestica nZVI	54
3.8.1.4. nZVI kao materijal za remedijaciju	56
3.8.1.5. Ekološko ponašanje i potencijal za migraciju nZVI	56
3.9. Laboratorijski testovi izluživanja	58

3.9.1. Parametri koji kontrolišu izluživanje u laboratorijskim uslovima	58
3.9.2. Metode evaluacije stabilizovanog sedimenta	60
3.10. Klasifikacija test metoda	63
3.10.1. Testovi ekstrakcije	63
3.10.1.1. Single – ekstrakcije	64
3.10.1.2. Paralelne ekstrakcije	66
3.10.1.3. Sekvencijalne ekstrakcije	67
3.10.1.4. „Build – up“ ekstrakcije	67
3.10.2. Dinamički testovi	68
3.10.2.1. „Flow-around“ test	68
3.10.2.2. Tank testovi	68
3.10.2.3. “Flow-through” test	70
3.10.2.4. Soxhlet testovi	70
4. EKSPERIMENTALNI DEO	73
4.1. Plan ispitivanja	74
4.2. Imobilizacioni agensi	76
4.2.1. Sinteza nanomaterijala	76
4.3. Metode analize opštih parametara sedimenta	76
4.4. Određivanje koncentracije kiselog volatilnog sulfida (AVS) i simultano ekstrahovanih metala (SEM) u sedimentu	77
4.5. Procedura sekvencijalne ekstrakcije	77
4.6. Priprema smeša sedimenta i obloženog nZVI	78
4.7. Testovi izluživanja	79
4.7.1. ANS 16.1 test –test izluživanja u rezervoaru (ANS, 1986)	79
4.7.2. Standardni nemački test izluživanja (DIN 38414-4)	80
4.7.3. TCLP test izluživanja	80
4.7.4. SPLP test	80
4.7.5. Određivanje biodostupnosti sa HCl	80
4.8. Karakterizacija nanomaterijala i smeša sa sedimentom	80
5. REZULTATI I DISKUSIJA	83
5.1. Karakteristike sedimenta	83
5.1.1. Pseudo-ukupni sadržaj metala	84
5.1.2. Procena dostupnosti metala u sedimentu pre primene remedijacionog tretmana	85
5.1.2.1. Procena toksičnosti/biodostupnosti metala u sedimentu na osnovu odnosa kiselog volatilnog sulfida i simultano ekstrahovanih metala	85
5.1.2.2. Procena toksičnosti metala u sedimentu na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure	86
5.2. Karakterizacija nZVI stabilizovanog pomoću bentonita, kaolinita i CMC	88
6. TRETMAN KONTAMINIRANOG SEDIMENTA SA B-nZVI i K-nZVI	93
6.1. Procena toksičnosti/biodostupnosti metala u sedimenta na osnovu odnosa kiselog volatilnog sulfida i simultano ekstrahovanih metala nakon tretmana	93
6.2. Procena toksičnosti metala u sedimentu na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure nakon tretmana	95
6.2.1. Smeše sedimenta i nZVI obloženog sa kaolinitom	95
6.2.2. Smeše sedimenta i nZVI obloženog sa bentonitom	97
6.3. Tretman kontaminiranog sedimenta sa K-nZVI	98

6.4. Tretman kontaminiranog sedimenta sa B-nZVI	106
6.5. Procena biodostupnosti metala pomoću HCl	113
6.6. Karakterizacija smeša sedimenta i K-nZVI, B-nZVI, kaolinita i bentonita	115
7. TRETMAN KONTAMINIRANOG SEDIMENTA SA B-nZVI, K-nZVI I CMC-nZVI IN-SITU U LABORATORIJSKIM USLOVIMA	121
7.1. Tretman kontaminiranog sedimenta primenom K-nZVI in situ u laboratorijskim uslovima	121
7.1.1. Procena toksičnosti metala u sedimentu na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure nakon tretmana sa K-nZVI	124
7.2. Tretman kontaminiranog sedimenta primenom B-nZVI in situ u laboratorijskim uslovima	128
7.2.1. Procena toksičnosti metala u sedimentu na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure nakon tretmana sa B-nZVI	130
7.3. Tretman kontaminiranog sedimenta primenom CMC-nZVI in situ u laboratorijskim uslovima	134
7.3.1. Procena toksičnosti metala u sedimentu na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure nakon tretmana sa CMC-nZVI	137
8. ZAKLJUČAK	141
9. LITERATURA	147
10. PRILOG	165

1.UVOD

Kvalitet sedimenta je izuzetno važan kako za formiranje kvaliteta voda tako i za procese u akvatičnim ekosistemima i zato je radi sveobuhvatne slike o kvalitetu akvatičnog sistema nužno njegovo definisanje. Zagađen sediment ima direktan negativan uticaj na faunu dna i predstavlja dugotrajan izvor polutanata koji mogu nepovoljno da utiču na živi svet i ljude kroz lanac ishrane, putem vode ili direktnog kontakta. Takođe, zagađeni sediment može da utiče na kvalitet podzemnih voda što predstavlja poseban problem zbog njihove moguće upotrebe kao resursa vode za piće. Sediment ima i ekonomsku vrednost, vekovima je korišćen kao đubrivo i konstrukcioni materijal, a predstavlja i izvor minerala. Brz tehnološki razvoj, povećana emisija polutanata u životnu sredinu i intenzivna eksploatacija površinskih voda usloveli su degradaciju vodenih resursa, a samim tim i degradaciju kvaliteta sedimenta utičući na kvalitet celokupnog ekosistema. 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.

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 nerazgradivih jedinjenja zavisi od fizičke i hemijske prirode sedimenta i vode jer one opredeljuju silu vezivanja i oblike migracije. Osim visoke perzistentnosti i sposobnosti akumulacije u svakom narednom nivou lanca ishrane ove opasne materije ispoljavaju toksična dejstva pa samim tim predstavljaju veliku opasnost kako za čoveka tako i za sredinu. Korišćenje ukupne koncentracije metala u sedimentu, kao mera 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.

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, koncentracije metala u pojedinim frakcijama, koncentracije i tipa polutanata koje treba ukloniti, kao i od krajnje upotrebe kontaminiranog sedimenta. 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.

Rezultati procene rizika zagađenog sedimenta često su kontradiktorni za različite metodologije, a pokazalo se da je neophodno uvođenje koncepta biodostupnosti u postupku procene kvaliteta sedimenta jer postoji velika razlika u biodostupnosti (a samim tim i toksičnosti) kontaminanata u različitim tipovima sedimenta. Na osnovu prethodnih ispitivanja ustanovljeno je da korišćenje samo jedne grupe preporuka (srpske, holandske, kanadske, USEPA) nije dovoljno i da često moramo primeniti više metoda procene rizika kontaminiranog sedimenta na okolinu.

Stoga, potencijal negativnog efekta, indiciran kao prekoračenje preporuka, mora biti procenjen u korelaciji sa drugim informacijama, kao što su različiti fizičko-hemijski testovi.

Širok spektar remedijacionih tehnologija koje koriste nanomaterijale, a posebno nano nula valentno gvožđe i njegove derivate, postižu visoke rezultate pri remedijaciji. Nano nula valentno gvožđe (eng. nano zero valent iron, nZVI) je novi materijali koji se koriste za tretman sedimenta kako pri remedijaciji izmuljenog sedimenta, tako i pri tretmanu koji se vrši na samoj lokaciji (in-situ). Nova klasa nZVI (stabilizovana nZVI), takođe pokazuje visoku reaktivnost, laku rastvorljivost u sedimentu ali ne i primetnu aglomeraciju, zbog čega ima prednost u in-situ remedijaciji. S obzirom da su in situ uslovi mnogo složeniji od kontrolisanih laboratorijskih testova, ukazuje se potreba za in-situ ispitivanjima transporta i reaktivnosti. Na transport nZVI utiču brojni faktori, kako nanometrija tako i sedimenta. U cilju uklanjanja nekih prepreka mobilnosti i reaktivnosti, ispitivana je upotreba različitih materijala za oblaganje nano nula valentnog gvožđa kako bi se povećala efikasnost. Preliminarna istraživanja ukazuju da polimeri, surfaktanti i organski proteini stabilizuju nanomaterijal u suspenzijama izdani, inhibirajući aglomeraciju i omogućavajući veću disperziju bez ugrožavanja sposobnosti gvožđa za remedijaciju zagađenja.

Predmet istraživanja u ovom radu je bio mogućnost korišćenja nano nula valentnog gvožđa stabilizovanog sa bentonitom, kaolinitom i karboksimetil celulozom za imobilizaciju teških metala, kao i uticaj nanomaterijala na ponašanje i sudbinu metala u sedimentu. Istraživanja su bila usmerena u dva pravca:

1) Prvi deo istraživanja je imao za cilj, pre svega:

- ✓ definisanje i bolje razumevanje ponašanja metala u sedimentu i određivanje njihove potencijalne mobilnost, biodostupnost i potencijalne toksičnost na osnovu metoda sekvencijalne ekstrakcione procedure, kiselo volatilnog sulfida i simultano ekstrahovanih metala u netretiranim i tretiranim uzorcima sedimenta, i
- ✓ određivanje efikasnosti korišćenja nanomaterijala za imobilizaciju metala u sedimentu iz tretiranih smeša korišćenjem tzv. testova „izluživanja“ kao i definisanje dominantnog mehanizma izluživanja koji omogućava transport metala.

2) Drugi deo istraživanja imao je za cilj ispitivanje mogućnosti primene nano nula valentnog gvožđa obloženog sa bentonitom, kaolinitom i karboksimetilcelulozom za tretman zagađenog sedimenta na lokaciji (in-situ), uz određivanje potencijalnog rizika po okolinu na osnovu rezultata sekvencijlane ekstrakcione procedure i ekstrakcija u jednom koraku nakon tretmana.

Primenjeni su i modifikovani testovi izluživanja sa ciljem što bolje simulacije realnih uslova. Rezultati dobijeni simulacijom ovih uslova i daljom karakterizacijom smeša, kako sa nanomaterijalom tako i smeša sa glinom, omogućuje izradu modela ponašanja metala u smislu dugoročnog „izluživanja“ iz tretiranog (stabilizovanog) sedimenta kao i procenu koji materijali su bolji za imobilizaciju toksičnih metala u sedimentu.

2. OPŠTI DEO

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

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

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

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

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

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

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

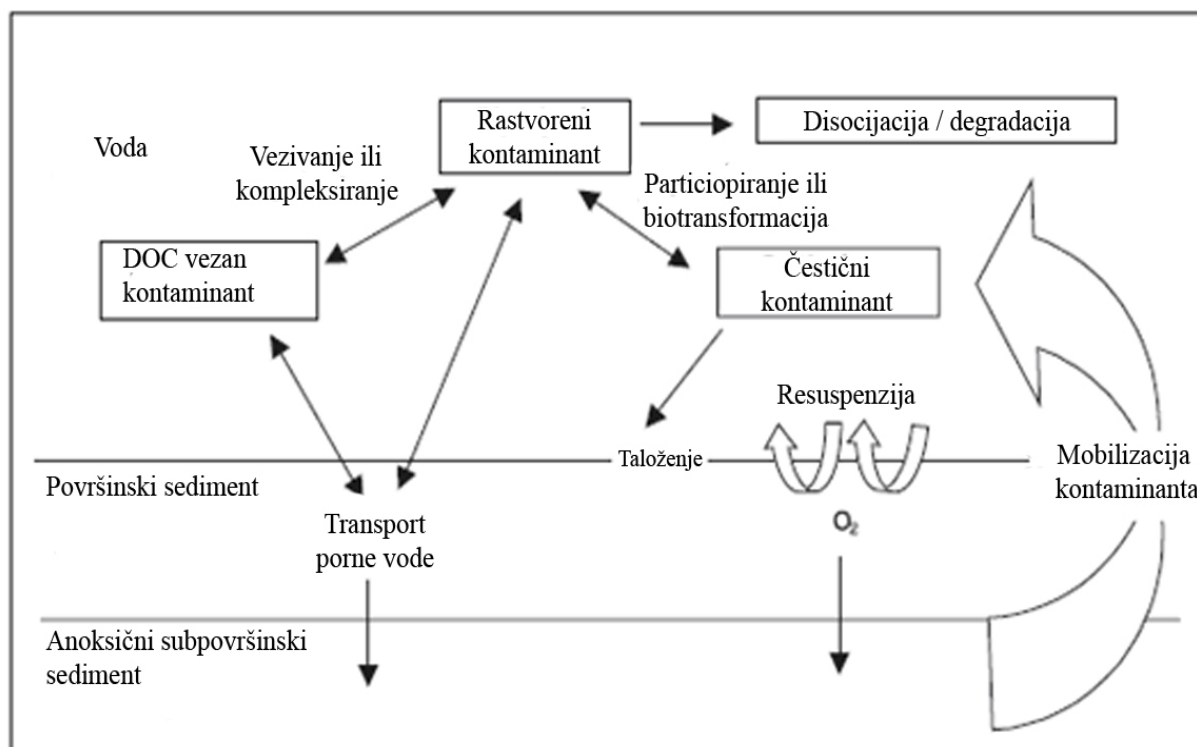
Nacionalni istraživački centar (*National Research Council - NRC*) definisao je kontaminirani sediment kao "sediment koji sadrži jedinjenja ili elemente u koncentracijama koji imaju ili se sumnja da imaju opasnost po okolinu ili ljudsko zdravlje". Ali, isti taj istraživački centar je u kasnijim istraživanjima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

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

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

Dnevne struje, energija vetra i oluje u ovim sistemima mogu prouzrokovati periodičnu remobilizaciju površinskog sedimenta (*Calmano et al., 1986, 1993*). Turbulentnije struje, povezane sa sezonskim poplavama ili olujama, mogu anoksični sediment izložiti oksičnim uslovima. Bioturbacije, takođe mogu dovesti do uvođenja kiseonika u dublji anoksični sediment (*Simpson et al., 1998*). Naravno, ne treba zaboraviti ni humane aktivnosti, koje uključuju održavanje i izmuljavanje, kao i depoziciju istorijski kontaminiranog sedimenta što svakako značajno utiče na disturbacije u sedimentu.

Disturbacija u sedimentu dovodi do promena hemijskih osobina sedimenta (slika 1). Istraživanja pokazuju da influks rastvorenog kiseonika (DO) rezultuje u pozitivnoj promeni redoks potencijala (Eh). Oksidacija anoksičnog sedimenta dovodi do povećanja mikrobiološke aktivnosti i smanjenju pH (uglavnom zbog oksidacije sulfida) (*Petersen et al., 1997; Simpson et al., 1998; Reible et al., 2002*). Opseg pH redukcije zavisi od količine sulfida u sedimentu kao i od mere njegove oksidacije (*Delaune i Smith, 1985*). Promena hemijskih osobina sediment-kontaminant



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

kompleksa prouzrokuje mobilizaciju i transfer metala, pre svega iz sulfid vezanih kompleksa (FeS/MnS) (Calmano et al., 1993). U situacijama gde se pH i Eh ne menjaju značajno (na primer u delimično oksidovanom sedimentu) oslobađanje metala je zanemarljivo (Reible et al., 2002).

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

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

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

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

Energija resuspenzije nije konstantna, i na dinamiku čestica značajno utiču uslovi sredine i količina resuspendovanog sedimenta. Ove promenljive utiču na brzinu taloženja i

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

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

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

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

2.1. Procena dostupnosti metala u sedimentu

Raspodela i migracija metala u vodenim sistemima kontrolišu se prvenstveno karakterom sedimenata u vodenoj masi. Intenzitet dospevanja metala iz sedimenta zavisi od fizičke strukture i hemijske prirode samih sedimenata, jer upravo one opredeljuju silu vezivanja hemijskih elemenata. Budući da prirodni i antropogeni faktori utiču na formiranje specifičnosti aktivnih delova sedimenata i vodene mase u kojoj se prenose metali, vodeni sistemi karakterišu se velikom raznolikošću i specifičnošću raspodele i migracije metala. Fizičko-hemijske karakteristike sedimenta (pH vrednost, redoks-potencijal, sadržaj organske materije, gline i sulfida, oksidi gvožđa, aluminijuma i mangana) utiču na pojavne oblike i vezivanje toksičnih komponenti i njihovih metabolita za čestice sedimenta, a time i na njihovu mobilnost, a za posledicu imaju bioakumulaciju i biomagnifikaciju u živim organizmima u manjoj ili većoj meri (*Pfendt, 2002*).

Za razliku od većeg broja organskih toksikanata koji nisu inicijalno prisutni u akvatičnoj i drugim delovima životne sredine, metali kruže kroz biogeohemijske 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) (*Akçay et al., 2003; Evans et al., 2003; Prego i Cobelo-Garcia, 2003*).

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

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

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

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

Razvojem oksidacionih uslova, na rastvorljivost metala utiče postepeno prevođenje metalnih sulfida u karbonate, hidrokside, oksihidrokside, okside ili silikate. Tipična redoks sredina u akvatičnim sistemima može se okarakterisati upotrebom Eh-pH dijagrama stabilnosti. Stabilnost metalne faze u funkciji Eh i pH na 25°C i pristisku od 1 atm poznat je za mnoge metale (*Dalmacija i Agbaba, 2008*).

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

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

Oksični sloj je površinski sloj sedimenta koji je u kontaktu sa prekrivnom vodom i kog odlikuje visoka vrednost redoks potencijala (visok sadržaj kiseonika). On kontroliše izmenu metala između sedimenta i sloja vode u akvatičnim sistemima. Remobilizacija iz oksičnog sedimenta je moguća usled promena uslova vode (na primer promena pH i prisustvo kompleksirajućih agenasa), koji mogu doprineti i ponovnom vezivanju rastvorenih metala za prisutne suspendovane čestice, pa i sedimentaciji (*Zoumis et al., 2001; Millward i Liu, 2003*).

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

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

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



Slika 2. Vezivanje metala u čvrstoj fazi

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

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

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

1. **Detritični minerali.** Prisustvo minerala u talogu fine frakcije sedimenta rezultuje obogaćivanjem sedimenta metalima, putem procesa površinske adsorpcije. S druge strane, kvarc, feldspat i karbonati, teže da imaju suprotan efekat.
2. **Sorpcija.** Kapacitet čvrste faze da adsorbuje teške metale opada u nizu: $MnO_2 >$ huminske kiseline $>$ Fe oksid $>$ minerali iz gline. Sorpcioni kapacitet Fe oksida za metale je deset puta manji nego npr. za Mn oksid. Rashid je još 1971.godine pokazao da od ukupnog kapaciteta vezivanja huminskih materija, približno 2/3 može biti pripisano hemijskoj sorpciji a 1/3 katjonskoj izmeni.

- Koprecipitacija sa hidratiziranim oksidima i karbonatima Fe i Mn.** Pod oksidacionim uslovima, hidratizirani oksidi Fe i Mn daju visoke efekte smanjenja sadržaja rastvorenih metala. Co, Zn i Cu koprecipitiraju iz prirodne jezerske vode sa hidroksidima Fe i Mn u procentima od 67%, 86% i 98% respektivno. Koprecipitacije sa karbonatima može biti važan mehanizam za depoziciju Zn i Cd kad su karbonati glavna komponenta, a to je kad su drugi supstrati, naročito hidratizirani Fe oksidi ili organske supstance prisutne u manjoj količini.
- Kompleksiranje i flokulacija sa organskim materijama.** U sistemima bogatim sa organskim materijama, uloga oksida Fe i Mn je mnogo manje značajna zbog kompeticije znatno reaktivnije huminske kiseline, organo-gline i oksida pokrivenih organskim materijama. Organski omotač značajno doprinosi kapacitetu adsorpcije sedimenta i suspendovanih materija. Metali kompleksirani sa huminskim kiselinama postaju nedostupni za formiranje sulfida, hidroksida i karbonata i stoga sprečavaju formiranje nerastvornih soli. Hemijski i elektrostatički procesi rezultuju flokulacijom Fe, Al i humata, posebno u morskim zalivima. Stoga je ustanovljeno povećanje koncentracije metala u huminskim supstancama prisutnim u redukcionoj morskoj sredini.
- Precipitacija metala.** Količinu sedimenta formiranog u prirodnoj vodi usled direktne precipitacije hidroksida, karbonata i sulfida metala je teško razlikovati od koprecipitata sa drugim supstancama. Primer značaja raznih mehanizama veze i sadržaja odgovarajućih supstrata za vezivanje za sediment u zoni zaliva dat je u Tabeli 2. Proces flokulacije metal-organskog kompleksa i koprecipitacije sa hidratiziranim oksidom Fe i Mn je od značaja posebno za metale dospele u životnu sredinu usled antropogene aktivnosti.

U kom obliku i u kolikoj meri će se naći metali u sedimentu zavisi od vrste metala i osobina sedimenta (minerološki sastav, sadržaj organskih materija, veličina čestica i ukupnih adsorptivnih površina, redoks potencijal, pH, temperatura itd.). Metali se u sedimentu mogu naći u šest frakcija i u zavisnosti od toga za koju su fazu vezani pokazuju različit stepen mobilnosti (Mossop i Davidson, 2003; Hlavay et al., 2004; Pertsemli i Voutsas, 2007):

- Rastvoreni metali** su oni koji se nalaze u vodi (punoj vodi) u obliku anjonskih i katjonskih organskih i neorganskih (npr. karbonatnih) kompleksa i hidratiziranih 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.
- 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*.
- Metali asocirani sa Fe-Mn oksidima (**Fe-Mn oksidna frakcija**) pokazuju srednju mobilnost, a što zavisi i od redoks uslova sredine, jer ukoliko sredina postane anoksična može doći do mobilizacije asociranih metala. U tom slučaju se, međutim, metali mogu adsorbovati na sulfidnim mineralima i taložiti u obliku sulfida. Promena redoks potencijala sredine se dešava u slučaju visokog sadržaja organskih materija u

akvatičnom sistemu koje podležu procesu oksidacije, pa potrošnjom kiseonika sredina postaje anoksična. Promena redoks potencijala sedimenta je jedan od najvažnijih procesa koji kontroliše mobilnost teških metala. Mobilnost metala adsorbovanih na Fe-Mn okside je veća nego u slučaju kada su asocirani sa sulfidima. Frakcija metala vezana za Mn okside čini *lako-redukujuću*, a za Fe okside *srednje-redukujuću frakciju*. U okviru ove frakcije postoji razlika između metala vezanih za amorfni i kristalni Fe oksid.

4. **Organska frakcija** podrazumeva metale koji su vezani za organsku materiju (detritus, živi organizmi, huminske kiseline itd.). Metali u ovom obliku pokazuju srednju mobilnost, ali usled oksidacije organskih materija može doći do povećanja mobilnosti.
5. Metali se mogu javljati asocirani sa sulfidnim mineralima (**sulfidna frakcija**) u anoksičnim uslovima ili precipitirani u obliku sulfida. Mobilnost ovako vezanih metala zavisi od uslova sredine budući da povećanje sadržaja kiseonika (oksična sredina) može dovesti do njihovog oslobađanja. Ovi oblici su, inače, manje rastvorljivi od oksidovanih formi. Povećanje sadržaja kiseonika u sedimentu može uslediti izmeštanjem akvatičnih zona u toku oluja, izmuljivanjem et al.
6. Frakcija metala koja podrazumeva one inkapsulirane u kristalnu strukturu (**kristalna frakcija**) nije biodostupna i ne predstavlja količinu metala koja ima potencijalni toksični efekat na organizme. Oni čine rezidualnu frakciju metala.

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

Da bi se dobili podaci o ukupnom, dostupnom i potencijalno dostupnom sadržaju teških metala, a time i o mobilnosti, biološkoj i fizičko-hemijskoj dostupnosti, ali i o mogućem poreklu teških metala u sedimentu često se koristi metod sekvencijalne ekstrakcije (*Tessier i Cambell, 1987; Calmano et al., 1993; Zoumis et al., 2001; Fan et al., 2002; Jain, 2004*).

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

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

Ne postoji jedinstvena procedura za sekvencijalnu ekstrakciju. Nije strogo definisano koji se rastvori koriste u te svrhe budući da na ove procese u značajnoj meri utiču karakteristike samog sedimenta i kvalitativni sastav metala u njemu. Iz tih razloga mora se pažljivo izabrati koji će se reagensi koristiti za konkretni uzorak sedimenta. Tehnike ekstrakcije metala za definisanje njihovog sadržaja u različitim frakcijama se mogu primeniti za oksični i anoksični sediment (*Tessier i Cambell, 1987; Calmano et al., 1993; Li et al., 2000; Zoumis et al., 2001; Fan et al., 2002*). Faktori koji utiču na efikasnost ekstrakcije metala su (*Hlavay i sar., 2004*):

1. **Karakteristike ekstraktanata** podrazumevaju hemijske i fizičke osobine reagenasa koje mogu biti interferirajuće kako u toku ekstrakcije tako i u toku analize. Efikasnost ekstrakcije može biti efikasnija povećanjem koncentracije reagenasa ili povećanjem jonske jačine rastvora. Ekstraktanti sa velikom puferskom moći (na primer AcNH_4) ili bez puferskog kapaciteta (na primer MgCl_2) se mogu koristiti za ekstrakciju. Odnos rastvor reaktanata/sediment ima uticaja na rezultate. Ako je kapacitet ekstrakcije reagenasa dovoljan da rastvori metale u širokom opsegu rastvor/sediment odnosa,

tada svako povećanje zapremine reagensa dovodi do razblaženja rastvora dobijenog nakon ekstrakcije.

2. **Eksperimentalni parametri** kao što su temperatura, vreme i intenzitet mešanja, takođe, utiču na efikasnost ekstrakcije. Temperatura ne utiče značajno na ekstraktabilnost metala, u opsegu sobne temperature (20-25°C), ali se mora uzeti u obzir prilikom interpretacije manjih razlika u rezultatima. Vreme trajanja ekstrakcije je izuzetno bitno budući da se sa povećanjem vremena povećava i efikasnost ekstrakcije. Ono se može kretati od nekoliko sekundi do nekoliko dana u zavisnosti od osobina sedimenta i u najvećoj meri od veličine čestica koje ga čine. Mešanje i mućkanje povećavaju efikasnost dospevanja reagenasa do površine kristala na kojim su adsorbovani metali (kinetika transporta), dok ne utiču na proces oslobađanja jona sa površine (kinetika reakcija na površini).
3. **Ekstrakcione sekvence.** Kada se izaberu odgovarajući reagensi za ekstrakciju na osnovu njihovog jonoizmenjivačkog kapaciteta ili kapaciteta redukcije/oksidacije potrebno je da se definišu konkretni uslovi za svaki korak ekstrakcije. U okviru svake sekvence neophodno je poznavati selektivnost, procese readsorpcije i redistribucije koji se odvijaju.
4. **Osobine sedimenta.** Matriks može uzrokovati kontaminaciju uzorka kao i smanjenje koncentracije ekstrahovanih metala usled njihove ponovne sorpcije pomoću sedimenta. Heterogenost sedimenta podrazumeva prisustvo čestica različitih dimenzija, što utiče na uniformnost ekstrakcije, na šta utiče i fizička asocijacija raznih čvrstih frakcija.

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

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

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

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

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

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

Tabela 1. SM&T sekvencijalna ekstrakciona procedura

Ekstrakcioni korak	Ekstrakciono sredstvo	Frakcija
1	0,11 mol/l CH ₃ COOH	izmenljiva, vodorastvorna i kiselorastvorna faza – frakcija vezana za karbonate
2	0,1 mol/l NH ₂ OH · HCl pH=2	Fe-Mn oksidna/hidroksidna
3	8,8 mol/l H ₂ O ₂ , 1 mol/l CH ₃ COONH ₄	Organska materija/sulfidna
Rezidualna frakcija (vrsta digestije nije definisana), npr. carska voda		Rezidualna silikatna

U poslednje vreme originalni protokol sekvencijalne ekstrakcione procedure je modifikovan u drugom koraku, zbog snažnog uticaja pH, koji može dovesti do nedovoljno reprodukovanih uslova. Modifikacija se bazira na sniženju pH vrednosti sa 2 na 1.5 i na povećanju koncentracije redukujućeg agensa (hidroksilamin-hidrohlorida). Ova modifikacija se pokazala posebno pogodnom za Cr, Cu i Pb (Sahuquillo et al., 2003). Praćenjem procesa ekstrakcije u model sedimentima utvrđeno je da sirćetna kiselina (CH₃COOH) 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 et al., 1995). Preporučuje se digestija carskom vodom (HNO₃:HCl=3:1) za određivanje rezidualnih frakcija nakon BCR ekstrakcione procedure za poređenje sa digestijom carskom vodom originalnog materijala. Ova procedura se pokazala efikasnom za sledeće metale: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn.

- (2)** Sekvencijalna ekstrakcija prema Tessier-u et al. (1979) – je najviše korišćena metoda za determinaciju metala asociranih sa specifičnim fazama sedimenta i to u obliku sledećih frakcija:
- o izmenljiva,
 - o karbonatna,
 - o Fe-Mn oksidna,
 - o organska/sulfidna, i
 - o rezidualna frakcija.

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

Modifikacije ove procedure su usledile usled analize različitih tipova 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 et al., 1985; Jain, 2004).

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

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

Ekstr. korak	Ekstrakciono sredstvo	Frakcija
1	Rastvori neutralnih soli visokih koncentracija (jonskih sila) zbog potpunije jonske izmene i desorpcije 1M MgCl ₂ pri pH=7 ili 1M NaOAc pri pH=8,2	IZMENLJIVA ILI SORPTIVNA- (ADSORPTIVNO I JONOIZMENJIVAČKI) VEZANA frakcija adsorbovanih jona koje uzorak geološkog materijala može otpustiti, a da ne dođe do primetne razgradnje neke od njegovih mineralnih faza. Količina metala u ovoj frakciji određena je procesima adsorpcije i desorpcije.
2	Ekstrakcijom se rastvaraju karbonati, pri čemu u rastvor prelaze i jonske vrste koje su sa njima koprecipitovane 1 M NaOAc pri pH=5	KARBONATNA - METALI VEZANI ZA KARBONATE I SPECIFIČNO ADSORBOVANI sadržaj metala u ovoj frakciji u velikoj meri zavisi od pH vrednosti sedimenta.
3	Slaba redukciona sredstva koriste se za selektivnu redukciju (rastvaranje) hidratiziranih 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.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

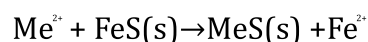
Ekstrakcija metala u oksidnom sedimentu se može vršiti u jednom koraku i to za određivanje biodostupne količine. Kao ekstrakcioni agensi se mogu koristiti EDTA, DTPA (dietilentriaminpentasilicetna kiselina) i silicetna kiselina.

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

2.1.2. 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 sedimenta (*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+} :

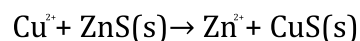


Tabela 4. Konstatne solubilnosti sulfida metala (Ni, Zn, Cd, Pb, Cu, Hg)

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 et al., 1990; USEPA, 2001a*) ili se može vezati za neka druga jedinjenja u sedimentu, ali je generalno ponovo dostupan.

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

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 et al., 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 određivan (*Di Toro et al., 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 et al., 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 et al., 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 et al., 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).

2.2. Kriterijumi kvaliteta sedimenata

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

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

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

1992. godine donela odluku da se u razmatranjima i upravljanju kvalitetom ambijentnih voda umesto korisničkog primeni ekosistemski pristup.

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

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

Naša zemlja od 2012. godine ima odgovarajuće propise za procenu kvaliteta sedimenta kao i za niz akcija vezanih za problem kvaliteta sedimenta (monitoring, izmuljavanje, iskopavanje, tretman, remedijaciju). U okviru problema kvaliteta sedimenta Uredba je urađena po ugledu na Holandski sistem klasifikacije sedimenta.

Uredbom o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje (Sl.glasnik RS, br. 50/12) utvrđuju se granične vrednosti zagađujućih supstanci u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu, kao i rokovi za njihovo dostizanje. Ova Uredba se ne primenjuje:

- 1) kod posledica nesrećnih slučajeva ili izuzetnih okolnosti prirodnog uzroka koji se realno ne mogu predvideti, izbeći ili ublažiti;
- 2) u slučaju procene nadležnih organa da unošenje zagađujućih materija u podzemne vode nije tehnički moguće sprečiti ili ograničiti bez korišćenja:
 - mera koje bi povećale rizik po ljudsko zdravlje ili kvalitet životne sredine u celini, ili
 - mera za uklanjanje količina zagađujućih materija iz zagađenog zemljišta ili podslojeva zemljišta ili drugačije kontrole njihovog proceđivanja, za čije sprovođenje je neophodno uložiti finansijska sredstva koja daleko premašuju koristi koje proizilaze iz primene tih mera.

Za ocenu kvaliteta sedimenta koristi se set graničnih vrednosti: ciljna vrednost, maksimalno dozvoljena koncentracija i remedijaciona vrednost.

- **Ciljna vrednost** predstavlja graničnu vrednost za koncentraciju zagađujuće supstance u sedimentu ispod koje su negativni uticaji na okolinu zanemarljivi i ona predstavlja dugoročni cilj kvaliteta sedimenta.
- **Maksimalno dozvoljena koncentracija** predstavlja graničnu vrednost za koncentraciju zagađujuće supstance u sedimentu iznad koje su negativni uticaji na okolinu verovatni. Ukoliko je prekoračena maksimalno dozvoljena koncentracija za bar jednu zagađujuću supstancu u zapremini od 25 m³ sedimenta na datom lokalitetu, neophodno je inicirati istraživački monitoring u okviru koga bi se utvrdilo da li postoje negativni ekotoksični efekti na rezidencijalnu biotu.

U specifičnim slučajevima zbog specifičnih uslova vezanih za dati lokalitet i zbog sinergističkog delovanja prisutnih zagađujućih supstanci, moguće je da koncentracija zagađujuće supstance koja je između ciljne vrednosti i maksimalno dozvoljene koncentracije izaziva negativne ekotoksične efekte na rezidencijalnu biotu. Ako postoje bilo kakve sumnje da takvi efekti postoje, neophodno je sprovesti istraživački monitoring u cilju procene stvarnog rizika za akvatičnu sredinu.

- **Remedijaciona vrednost** predstavlja graničnu vrednost iznad koje postoji neprihvatljiv rizik za akvatičnu sredinu ili rizik prenošenja zagađenja putem akvatične sredine. Ukoliko je prekoračena remedijaciona vrednost za bar jednu zagađujuću supstancu u zapremini od 25 m³ na datom lokalitetu, neophodno je razmotriti opcije dislokacije i/ili remedijacije sedimenta. U tabeli 6 su date granične vrednosti za ocenu kvaliteta sedimenta.

Tabela 6. Granične vrednosti za ocenu kvaliteta sedimenta

	Jed. mere	Ciljna vrednost	Maksimalno dozvoljena koncentracija	Remedijaciona vrednost
Arsen (As)	mg/kg	29	42	55
Kadmijum (Cd)	mg/kg	0,8	6,4	12
Hrom (Cr)	mg/kg	100	240	380
Bakar (Cu)	mg/kg	36	110	190
Živa (Hg)	mg/kg	0,3	1,6	10
Olovo (Pb)	mg/kg	85	310	530
Nikal (Ni)	mg/kg	35	44	210
Cink (Zn)	mg/kg	140	430	720

Granične vrednosti, ciljna vrednost, maksimalno dozvoljena koncentracija i remedijaciona vrednost za metale, arsen i organske supstance se odnose na standardni sediment koji sadrži 10% organske materije i 25% gline.

Prilikom ocene kvaliteta sedimenta granične vrednosti za standardni sediment date u tabeli 6 se moraju korigovati za dati sediment uzimajući u obzir izmereni sadržaj organske materije i sadržaj gline u datom sedimentu. Tako korigovane granične vrednosti porede se sa izmerenim koncentracijama zagađujućih supstanci u sedimentu.

Granične vrednosti pri izmuljavanju sedimenta iz vodotoka. Sistem klasifikacije sedimenta se primenjuje kada se vrši dislokacija sedimenta iz vodotoka. On definiše dozvoljene načine postupanja sa izmuljenim sedimentom u slučaju njegove dislokacije iz vodotoka. U tabeli 7 su date granične vrednosti koje se koriste za klasifikaciju sedimenta prilikom njegovog izmuljavanja iz vodotoka.

Tabela 7. Granične vrednosti koje se koriste pri izmuljivanju sedimenta iz vodotoka

	Jed. mere	Ciljna vrednost	Vrednost limita	Verifikacioni nivo	Remedijaciona vrednost
Arsen (As)	mg/kg	29	55	55	55
Kadmijum (Cd)	mg/kg	0,8	2	7,5	12
Hrom (Cr)	mg/kg	100	380	380	380
Bakar (Cu)	mg/kg	36	36	90	190
Živa (Hg)	mg/kg	0,3	0,5	1,6	10
Olovo (Pb)	mg/kg	85	530	530	530
Nikal (Ni)	mg/kg	35	35	45	210
Cink (Zn)	mg/kg	140	480	720	720

Granične vrednosti koje se pored ciljne i interventne vrednosti koriste za klasifikaciju sedimenta pri izmuljavanju, vrednost limita i verifikacioni nivo, za metale, arsen i organske supstance se odnose na standardni sediment koji sadrži 10% organske materije i 25% gline. Granične vrednosti za standardni sediment date u tabeli 7 se moraju korigovati za dati sediment uzimajući u obzir izmereni sadržaj organske materije i sadržaj gline u datom sedimentu prema napred datoj proceduri.

Kriterijumi za klasifikaciju, kao i dozvoljeni načini postupanja sa izmuljenim sedimentom u zavisnosti od određene klase sedimenta, dati su u tabeli 8. Klasifikacija se vrši za svaku zagađujuću supstancu ili klasu supstanci koje su date u tabeli 7. Konačna klasa sedimenta se određuje na osnovu klase najlošije klasifikovane zagađujuće supstance.

Tabela 8. Kriterijumi za klasifikaciju sedimenta i dozvoljeni načini postupanja sa izmuljenim materijalom za svaku klasu

Klasa	Kriterijum	Načini postupanja sa izmuljenim sedimentom
0	\leq Ciljna vrednost	Koncentracije zagađujućih supstanci u sedimentu su na nivou prirodnog fona. Sedimenti mogu biti dislocirani bez posebnih mera zaštite.
1	$>$ Ciljna vrednost i \leq Vrednost limita	Sediment je neznatno zagađen. Prilikom dislokacije dozvoljeno je odlaganje bez posebnih mera zaštite u pojasu širine do 20 m u okolini vodotoka.
2	$>$ Vrednost limita i \leq Verifikacioni limit	
3	$>$ Verifikacioni nivo \leq Remedijaciona vrednost	Sediment je zagađen. Nije dozvoljeno njegovo odlaganje bez posebnih mera zaštite. Neophodno je čuvanje u kontrolisanim uslovima uz posebne mere zaštite kako bi se sprečilo rasprostiranje zagađujućih supstanci u okolinu.
4	$>$ Remedijaciona vrednost	Izuzetno zagađeni sedimenti. Obavezna je remedijacija ili čuvanje izmuljenog materijala u kontrolisanim uslovima uz posebne mere zaštite kako bi se sprečilo rasprostiranje zagađujućih supstanci u okolinu.

3. REMEDIJACIJA SEDIMENTA

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

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

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

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

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

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

- Uspeh remedijacije zavisi od kontrole izvora zagađenja. Treba definisati zone za visokom koncentracijom zagađenja, a zatim na tim mestima primeniti i tretman i uklanjanje.
- Eksperimenti za odabir tehnika, koje mogu da se primene.
- Monitoring i istraživanje da se oceni napredak projekta i da se sagleda mogućnost primene pasivnog pristupa koji može za duže vreme da 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 (*Shanableh, 2005; USEPA, 2005; Malliou et al., 2006; Moon i Dermatas, 2006; Silva et al., 2007; Suzuki i Ono, 2008*).

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

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

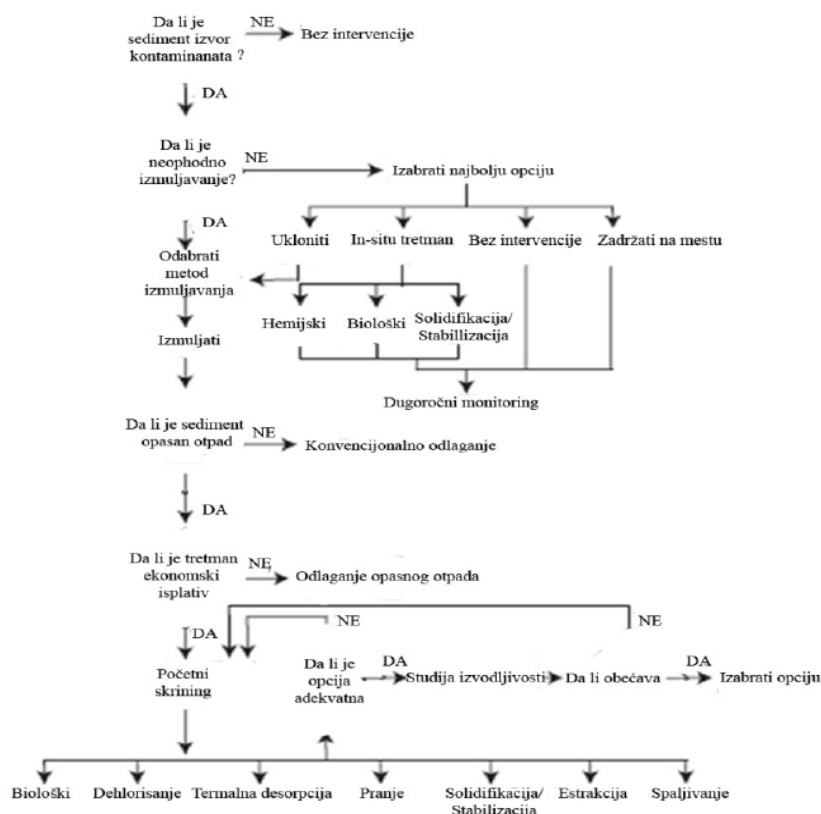
Remedijacija je poboljšanje stanja okoline (*Averett et al., 1990; NRC, 1997; USEPA, 1997 a, b; 1998, USEPA 2001a; NRC, 2003; USEPA, 2005*) i ona uključuje niz logičnih koraka koji se koriste kako prilikom samog planiranja tako i tokom ali i posle remedijacije.

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

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

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

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



Slika 3. Šema remedijacionih procesa

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

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

3.1. In-situ remedijacija sedimenata

In-situ remedijacija predstavlja remedijaciju sedimenata bez prethodnog uklanjanja i obuhvata procese 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 (dispersija i infiltracija), volatilizacija) procesa.

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 et al., 2000; USEPA 2004 a, b; 2005)

3.2. Ex-situ remedijacije 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 ili 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 obezvodnjenog sedimenta pre ispuštanja u odgovarajuće vodno telo (slika 3). Resuspenzija sedimenta nije toliko prisutna prilikom iskopavanja sedimenta, ali postoji opasnost transporta zagađenja u atmosferu (NRC, 2003; Palermo et al., 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.

3.2.2. Transport, naknadna manipulacija i obezvodnjavanje

Nakon uklanjanja sediment se često transportuje do lokacije za obezvodnjavanje (ako je potrebno) i dalje procesira, 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 et al., 2004; Desrosiers et al. 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.

3.2.3. Predtretman

Predtretman se obično koristi za uklanjanje vode i brojnih ostataka iz izmuljanog sedimenta. Ostaci su: gume, delovi automobila i stene (slika 3). 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 et al., 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).

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 temperaturne termičke procese kao što je vitifikacija (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. Solidifikacija/stabilizacija zagađenog sedimenta

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

Stabilizacija se odnosi na tehniku koja smanjuje hazardni potencijal otpada tako što konvertuje kontaminante u manje rastvorne i manje mobilne pa samim tim manje dostupne. Ovo se postiže hemijskim i/ili fizičkim procesima, a ove promene su većim delom rezultat visoke pH vrednosti koja je uslovljena dodatkom vezivnih sredstava, kao što su kreč i Portland cement, što uslovljava presipitaciju mnogih kontaminanata. Na primer, netoksični sulfidi, hidroksidi i fosfati se često koriste u aditivima i vezivima kako bi preveli visoko rastvorne soli i okside metala (npr. CdCl_2 , HgSO_4) koji se nalaze u otpadu u relativno nerastvorna jedinjenja (npr. $\text{Cd}(\text{OH})_2$, HgS) (Maio, 2001). Ipak, fizička priroda i karakteristike otpada ne moraju se obavezno promeniti pod uticajem stabilizacije (Conner i Hoeffner, 1998).

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

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

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

3.4. Efekti procesa stabilizacije na kontaminirani sediment

3.4.1. Fizičke promene

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

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

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

3.4.2. Hemijske promene

Proces stabilizacije 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 (*Parapar et al., 1998*). Pozolaničke reakcije su primeri mehanizma kristalne adsorpcije i poseduju potencijal za dugoročnu imobilizaciju metala. Za razliku od metala, organska jedinjenja nisu tako podložna ovim mehanizmima pošto se veliki ogranski molekuli teško inkorporiraju u kristalnu strukturu. Nadalje, organska jedinjenja mnogo teže formiraju nerastvorne precipitate.

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

3.5. Primena imobilizacionih agenasa

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

3.5.1. Primarni stabilizirajući agensi

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

Imobilizacija metala uz dodatak cementa

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

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

U cementu, jedan od najznačajnijih konstituentnih 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 hidratizani gel (C-S-H) i portlandit (CH , $Ca(OH)_2$).

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

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

Reakcije hidratacije između cementnog praha, otpada i vode mogu biti vrlo kompleksne a čak i najjednostavniji mehanizmi hidratacije cementa nisu još u potpunosti razjašnjeni. Uopšteno, najveći deo kristalnog kalcijum-silikata u cementu reaguje sa vodom i formira amorfni hidratizani kalcijum-silikat (poznat i kao tobermorit gel, $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$) i kristalni gašeni kreč (kalcijum-hidroksid, ili portlandit, $Ca(OH)_2$). Tobermorit gel koji izaziva stezanje je glavna cementirajuća komponenta stabilizovanog otpada, a prisustvo rastvornog kalcijum-hidroksida u porama

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

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

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

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

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

Osim što zavise od sastava i strukture, brzine reakcija cementnih faza su promenljive i zavise od temperature, oblika i veličine čestica, kao i od prisustva akcelatora i inhibitora (*Ortego et al., 1989; Hills et al., 1994; Hills i Pollard, 1997*). Pri stabilizaciji 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 et al., 2000*).

Aluminat reaguje brzo sa vodom i može izazvati neželjene osobine nekih nastalih proizvoda (na primer hexagonalni C–A–H). Kalcijum sulfat, gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ili njegov analog kao 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-oksidi je svakako najvažniji faktor koji određuje termodinamiku i kinetiku građenja kalcijum-silikat-hidrata (C-S-H). Takođe utiče i na morfološke i strukturne osobine C-S-H (Dweck i Buchler, 2000; Hill i Sharp, 2002; Dweck et al., 2003). Procesi potrošnje kalcijum hidroksida kao što su karbonacija ili promena ravnotežne rastvorljivosti portlandita (na primer promena temperature, dodatak kalcijumovih soli ili alkalija) može promeniti osobine C-S-H (Abderlaxig et al., 1999). Druga alkalna jedinjenja u principu, ubrzavaju brzinu rane faze hidratacije i daju veću početnu snagu i ako je konačna snaga niža od cementa sa nižim sadržajem alkalija (Glasser et al., 1999).

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

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

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

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

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

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

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

Prema Omotoso et al. (1998), Cr^{3+} može takođe biti vezan u matriksu silikata kao $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{SiO}_2$. Imobilizaciju metala u C-S-H opisuje Richardson-Groves model (*Richardson i Groves, 1993, 1997; Richardson, 1999, 2000; Richardson et al., 2002*). Kada pH dostiže 12,5 tokom hidratacije C3S 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 amorfnih struktura hidroksida. Hidroksidi metala mogu zameniti $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u C-S-H gelu. Model inkorporacije metala u C-S-H je veoma sličan ponašanju u strukturi stakla: metali se mogu ponašati kao modifikatori mreže ili intermedijati mreže (*Chen, 2008*).

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

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

Imobilizacija metala pomoću kalcijum-oksida

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

- jeftiniji je od cementa i kalcijum-hidroksida
- toplota hidratacije rezultuje u povećanoj brzini reakcije,
- ograničen je broj podataka o stabilizaciji kalcijum-oksidom 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 et al., 2004; Moon i Dermatas, 2007*):

- a) Precipitacija, tokom koje nastaju najmanje rastvorna kalcijum-metal jedinjenja (*Dermatas et al., 1996; Moon i Dermatas, 2007*). Prethodna ispitivanja *Dutré i Vandecasteele (1995)* pokazali su da su ovi oblici odgovorni za imobilizaciju metala u zemljištu tretiranom cementom, pozolanskim materijalima i krečom.
- b) Inkluzija, koja se može definisati kao fizička enkapsulacija ili hemijska inkluzija (*Dermatas et al., 1996; Dermatas et al., 2004; Moon i Dermatas, 2007*). Fizička inkluzija se postiže građenjem solidifikovanih monolita. Tokom S/S tretmana metali se inkorporiraju u novonastale pozolanske proizvode (hemijska inkluzija), kao što su kalcijum silikat hidrati (CSH) i kalcijum aluminat hidrat (CAH) i to mehanizmom izomorfne supstitucije. Građenje ovih aluminosilikata je favorizovano kada pH raste na 12.8 kao rezultat dodatka cementa ili kreča. Pri ovom visokom pH, rastvorljivost silicijuma i aluminijuma prisutnih u mineralima gline značajno raste i oni postaju dostupni za reakciju sa vodom i kalcijumom iz kreča i/ili na primer letećeg pepela da bi nastali pozolanski proizvodi (*Dermatas i Meng, 2003*).
- c) Sorpcija (uključujući katjonsku i anjonsku izmenu) na glinama i pozolanskim reakcionim proizvodima (*Dermatas i Meng, 2003; Dermatas et al., 2004; Moon i Dermatas, 2007*).

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

3.5.2. Sekundarni stabilizirajući agensi

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

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

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

Imobilizacija metala uz dodatak pozolaničkih supstanci (pozolana)

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

Alumo-silikatni agensi

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

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

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

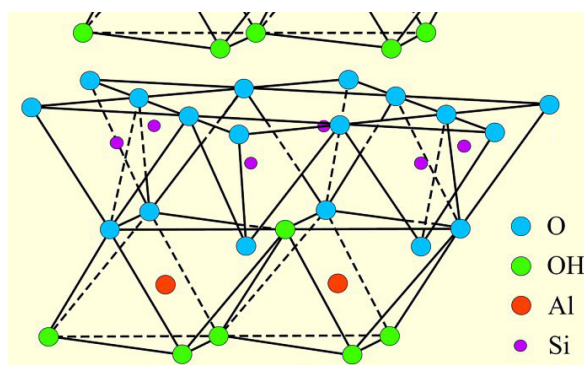
Velika specifična površina, hemijska i mehanička stabilnost, slojevita struktura, visok kapacitet katjonske izmene i druge osobine čine gline odličnim adsorbentima (Bhattacharyya i Gupta, 2008).

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

Kaolinit

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

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



Slika 4. Struktura kaolinita (Grim, 1962)

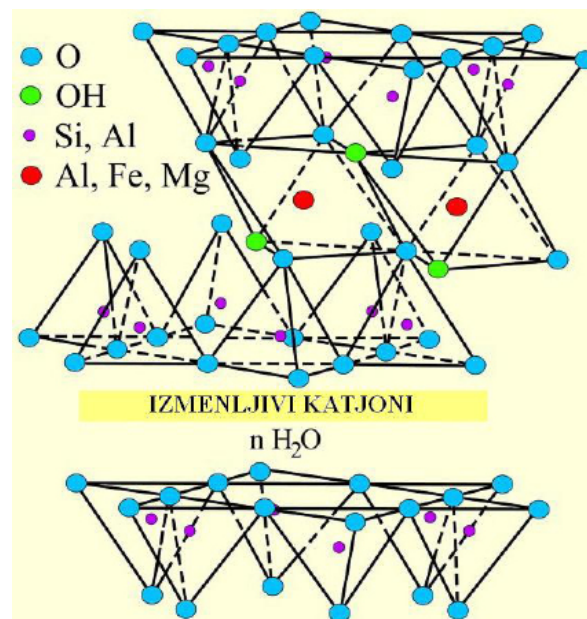
Iako je kaolinit najmanje reaktivna glina (Suraj et al., 1998), njegova velika zavisnost od pH poboljšava ili smanjuje adsorpciju metala u skladu sa pH sredine u kojoj se nalazi (Mitchell, 1993). Adsorpcija metala je obično praćena otpuštanjem jona vodonika sa ivica minerala. Adsorpcija takođe može da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

Adsorpcija teških metala bi mogla da utiče na strukturu kaolinita, zamena vodonikovih jona i adsorpcija Pb(II) , Zn(II) ili Cd(II) može izazvati oticanje, unutrašnji stres, flokulaciju ili smanjenje snage smicanja i povećanje hidrauličke provodljivosti i stišljivosti. Dalje, supstitucija H^+ jona metalnim jonima mogla bi da utiče na van der Waalove sile između elemenata u kaolinitu (Miranda-Trevino i Coles, 2003).

Montmorilonit

Montmorilonit se sastoji od dve tetraedarske strukture sa centralnom aluminijumskom oktaedarskom rešetkom. Tetraedarska i oktaedarska rešetka su kombinovane tako da ivice tetraedra svake silicijumove rešetke i jedna od hidroksi omotač oktaedraske strukture formiraju zajednički omotač. Atomi u ovom omotaču koji su zajednički za obe rešetke su joni kiseonika (*Bhattacharyya i Gupta, 2008*). Struktura montmorilonita data je na slici 5. Formula montmorilonita je $(\text{Si}_{7,8}\text{Al}_{0,2})_{\text{IV}}(\text{Al}_{3,4}\text{Mg}_{0,6})_{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ i teorijski sastav mu je sledeći: 66.7% SiO_2 , 28.3% Al_2O_3 , 5% H_2O . Ova formula ukazuje na to da postoji supstitucija Si^{4+} sa Al^{3+} u tetraedarskoj strukturi i Al^{3+} sa Mg^{2+} u oktaedarskoj strukturi, te se zato i očekuje negativno naelektrisanje ove gline. Ovo negativno naelektrisanje je izbalansirano sa izmenljivim katjonima adsorbovanim između rešetki i oko njihovih ivica. Montmorilonit je mineral gline sa značajnom izomorfnom supstitucijom. Izmenjivi katjoni u 2:1 omotaču balansiraju negativno naelektrisanje nastalo izomorfnom supstitucijom.

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



Slika 5. Struktura montmorilonita (Grim, 1962)

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

Prema literaturnim podacima (*Bhattacharyya i Gupta, 2008*) bilo je dosta pokušaja da se poveća kvalitet i karakteristike ovih gline njihovim modifikovanjem različitim tehnikama. Najzastupljenije tehnike su interkalacija ili umetanje, i aktivacija kiselinama.

Organski stabilizacioni agensi

Iako nisu tako rasprostranjene kao neorganske metode, organske stabilizacione 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 g/cm³) karakterišu slabo razgranati polimerni lanci, za razliku od polietilena male gustine (LDPE, gustina 0.92-0.94 g/cm³) 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.

Imobilizacija metala uz dodatak zeolita

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

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

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

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

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

3.6. Efekti procesa imobilizacije na neorganske komponente

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

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

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

Narušavanje ravnoteže bilo unutrašnjim bilo spoljnim efektima može rezultovati otpuštanjem kontaminanta. To je važno imati na umu jer tokom vremena, može doći do menjanja uslova pa samim tim i redukcije pH u porama što rezultuje ponovnom mobilizacijom nekih kontaminanata.

3.6.1. Reakcije između neorganskih kontaminanata i imobilizacionih agenasa

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

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

Različiti tipovi zemljišta i sedimenta sa različitim vrstama površina predstavljaju jasnu selektivnost u adsorpciji metala.

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

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

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

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

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

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

Veoma detaljna lista najvažnijih grupa kontaminanata i njihova interakcija sa stabilizacionim materijalom data je u pregledu *Bone et al. (2004)*. Ove grupe uključuju: prelazne metale uključujući i teške metale, oksianjone, organo-metalne komplekse, amfoterne metale i druge neorganske komponente i otpadne forme (Tabela 9).

Tabela 9. Pregled iskustava u procesu stabilizacije po Bone et al. (2004)

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

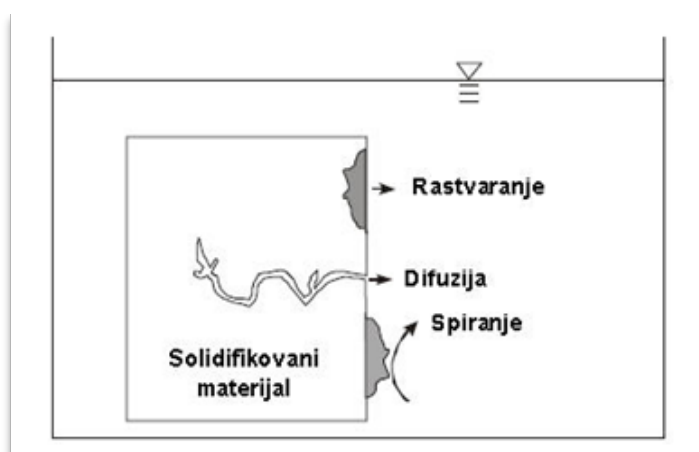
3.7. Faktori koji utiču na izluživanje iz tretiranog sedimenta

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, rastvorenom organskom materijom i mikrobiološkom aktivnošću. Sam proces je univerzalan pošto svaki materijal, koji je u kontaktu sa vodom, izlužuje komponente sa svoje površine ili iz unutrašnjosti u zavisnosti od poroznosti (*Van der Sloot et al., 1997*).

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

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

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



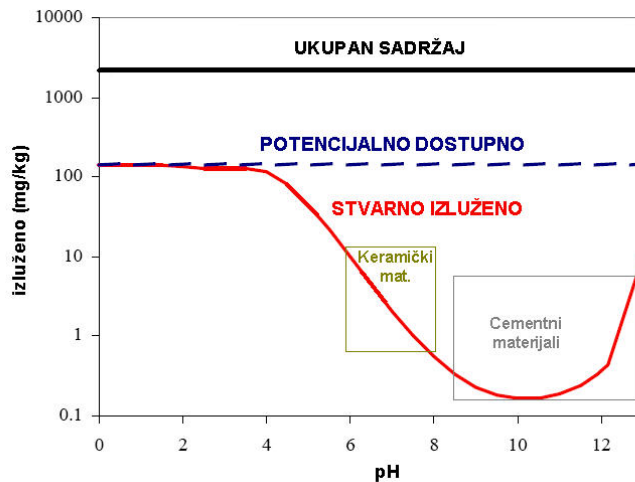
Slika 6. Oslobađanje kontaminanata iz monolita
(*Van der Sloot i Dijkstra, 2004*)

3.7.1. Hemijski faktori

a) **Osnovni hemijski mehanizmi** - Tri različita hemijska mehanizma kontrolišu oslobađanje kontaminanata: **rastvaranje** (kontrola rastvaranjem), **adsorpcioni procesi** (kontrola sorpcijom) i **dostupnost** (ukupni sadržaj) u proizvodu.

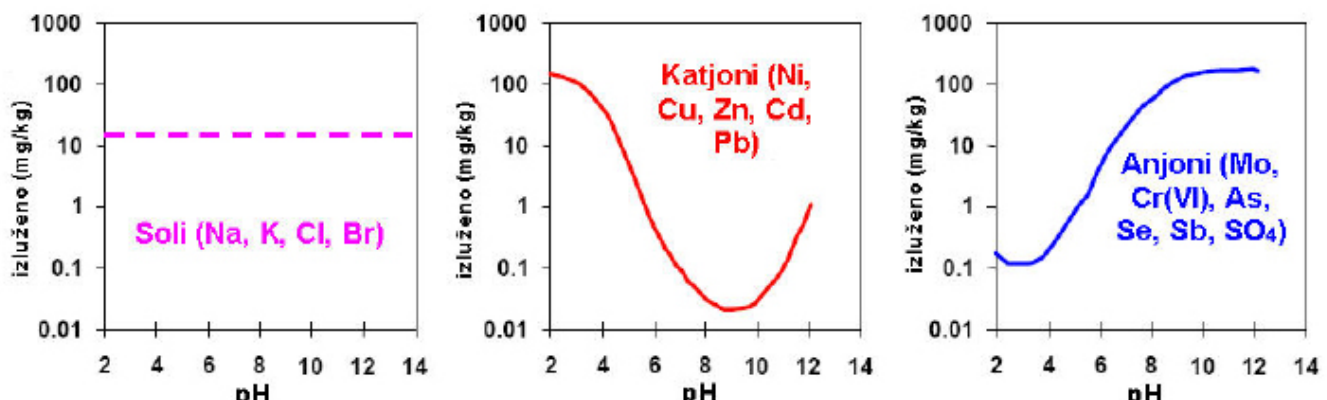
Primer kontrole rastvaranjem je rastvaranje metalnih oksida prisutnih u proizvodu, npr. cink-oksida. Neki kontaminanti pokazuju afinitet za adsorpciju na reaktivne površine. Pozitivno naelektrisani katjoni teških metala (npr. Cu^{2+}) često su kontrolisani adsorpcijom na negativno naelektrisane površine kao što su organske materije ili površine oksida (kontrola sorpcijom). Neki neorganski konstituenti nisu reaktivni i ne podležu ni kontroli rastvaranjem ni kontroli sorpcijom. Primer su veoma rastvorne soli kao što je NaCl. U kontaktu sa vodom one se trenutno i kvantitativno rastvaraju. Te supstance su kontrolisane dostupnošću, pošto će njihova ukupna raspoloživa količina biti oslobođena iz proizvoda.

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



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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

f) Puferski kapacitet - Puferski kapacitet proizvoda određuje promenu pH vrednosti pod uticajem spoljašnjih faktora. Primer je neutralizacija cementnih proizvoda pod uticajem atmosferskog ugljen-dioksida. U tom slučaju bazni puferski kapacitet cementa određuje vreme koje je potrebno da pH vrednost opadne od jako bazne (pH veće od 12) do neutralne (pH oko 8).

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

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

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

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

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

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

3.7.2. Fizički faktori

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

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

Difuzija predstavlja transport kontaminanata koji je rezultat samo kretanja molekula bez uticaja strujanja vodene faze. Ovaj proces igra ulogu kod kompaktiranih materijala koji imaju malu permeabilnost i poroznost. U tom slučaju difuzija je ograničavajući transportni korak pre nego što kontaminanti budu dalje transportovani procesom advekcije. Brzina difuzije zavisi od gradijenta koncentracije posmatrane komponente između čvrste faze i vodene faze koja je s njim u kontaktu kao i od vremena.

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

b) Granulisani/ monolitni materijali - Kao što je ranije spomenuto, važno je napraviti razliku između monolitnih i granulisanih proizvoda pošto ih karakterišu različiti transportni režimi. Oslobađanje 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 oslobađanje kod takvih materijala veće.

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

f) Vijugavost - Vijugavost je specifičan faktor koji određuje brzinu difuzije (efektivnu difuziju) kod monolitnih materijala kod kojih je oslobađanje 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 poroznom strukturom imaju veću vijugavost što rezultira i manjom brzinom izluživanja (*Van der Sloot i Dijkstra, 2004*).

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

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

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

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

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

3.7.3. Izdržljivost (trajnost) tretiranog sedimenta

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

“Napad” CO₂ je možda najčešći način degradacionog mehanizma u cement solidifikovanom otpadu. Karbonacija smanjuje pH usled reakcija između rastvorenog CO₂ i faza u cementu, koje troše Ca(OH)₂ i C-S-H (*Johannesson i Utgenannt, 2001*). Inkorporacija metala rezultuje u smanjenju sadržaja Ca(OH)₂ i povećanju osetljivosti na karbonaciju i kiselu koroziju (*Chen i Wu, 2000*). *McWhinney et al. (1990)* i *McWhinney i Cocke (1993)* su proučavali solidifikaciju jona metalnih polutanata, pre svih Ba, Zn, Cr, Pb, Cd, i Hg, i otkrili da je stepen karbonacije veći za cink, kadmijum i živa dopingovane paste u odnosu na kontrolne paste cementa.

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

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

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

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

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

3.8. Novi materijali za imobilizaciju

Na čelu novih tehnologija za remedijaciju nalazi se razvoj nanotehnologije. Nanotehnologija obuhvata mnoge materijale i tehnologije podeljene u više disciplina. Širok spektar mogućih remedijacionih tehnika, koje koriste nanotehnologiju, trenutno se ispituje laboratorijskim testovima za tretman otpadne vode i remedijaciju zemljišta i sedimenta. Jedan od nanomaterijala korišćenih u nanotehnologije, nano nula valentno gvožđe i njegovi derivati, stižu na tržište za potrebe studija i remedijaciju na terenu.

Nanotehnologija, uopšteno rečeno, obuhvata predmete "nano" razmera, ili drugim rečima, čestice između 1 i 100 nm (NNI, 2009). Međutim, bazirajući kategorizaciju samo na veličini ne dobijamo odgovarajuću definiciju te tehnologije. Uslovi za kategorizaciju nanotehnologije uključuju koncept da jedinjenja moraju da poseduju jedinstvene fizičke, hemijske i/ili biološke osobine (NNI, 2009). Jedinjenja, takođe, moraju da budu kreirana na principu atomskih razmera kontrole agregata i strukture. Nacionalna inicijativa nanotehnologija (NNI) raščlanjuje definiciju u tri uslova, od kojih bilo koja "nanotehnologija" mora da uključuje sva tri:

- 1) istraživanje i razvoj tehnologije na atomskom, molekularnom ili makromolekularnom nivou (u skali dužine od 1-100 nanometara);
- 2) kreiranje i korišćenje objekata, uređaja i sistema koji imaju svojstva i funkcije zbog svoje male i/ili srednje veličine;
- 3) sposobnost da se kontroliše ili upravlja na atomskom nivou" (NNI, 2009).

Masciaglioli i Zhang (2003) su podelili mogući uticaj nanotehnologije u tri kategorije: 1. tretman i remedijacija, 2. ispitivanje i detekcija, 3. sprečavanje zagađenja. Od pomenute tri kategorije, tretman i remedijacija su osetili najraniji uticaji revolucije nanotehnologije. U okviru kategorije ispitivanje i detekcija, nanotehnologija predviđa mogućnost pružanja više osetljivih i ekonomičnijih tehnologija za otkrivanje zagađenja u zemlji, vodi i vazduhu. Manje veličine čestica omogućavaju razvoj manjih senzora. Oni mogu da budu raspoređeni lakše na udaljenim lokacijama (Masciaglioli i Zhang, 2003). Velike površine i odnos mase, kao i karakteristika nanočestica, pojačavaju promene u električnoj provodljivosti i mehaničkoj rezonanci koje se dešavaju kada se zagađivači vezuju za površinu čestice. Ova karakteristika nanomaterijala omogućava otkrivanje veoma male količine zagađujućih materija (Rouz-Pehrsson, 2004). Njihova sposobnost da manipulišu hemijom površine omogućava novi stepen kontrole selektivnosti (Rouz-Pehrsson, 2004).

3.8.1. Nano nula valentno gvožđe (eng. Nano Zero Valent Iron (nZVI))

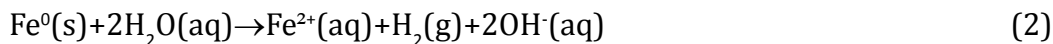
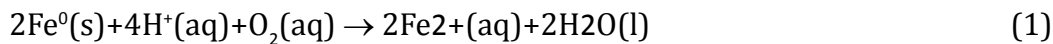
Čestice nZVI mogu da se kreću u prečniku od 10 do 100 nanometara. Sastoje se isključivo od nula valentnog gvožđa (Fe^0). Male veličine čestica i velike površine medijuma čine nanočesticu gvožđa visoko reaktivnom i veoma nepostojanom. Velika površina i površinske reakcije, u odnosu na zrnastu formu, omogućavaju remedijaciju nanočesticama više kontaminanata na višoj stopi a sa nižom generacijom opasnih nusprodukata (Zhang, 2003). Sposobnost nanočestice da deluje kao jak reduktant takođe omogućava remedijaciju izuzetno širokog opsega zagađivača.

Primena nano nula valentnog gvožđa (nZVI) ima nekoliko prednosti u odnosu primenu mikro veličine ZVI, uključujući:

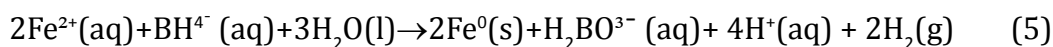
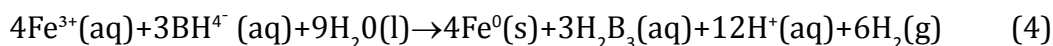
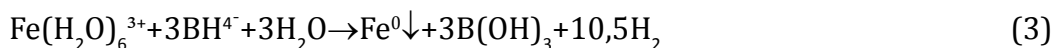
- povećanje reduktivne degradacije, odnosno brzine reakcije,
- smanjenje doze reduktanta,
- kontrolu rizika od oslobađanja toksičnih intermedijera,
- generaciju netoksičnih krajnjih proizvoda (Choe et al., 2010).

3.8.1.1. Hemijske reakcije nZVI

nZVI je prilagođen redukcionim reagens koji može da reaguje sa rastvorenim kiseonikom (DO) i vodom rezultirajući u elektrohemijско/korozivnoj reakciji koja oksiduje gvožđe (Zhang, 2003). Kao što je prikazano u reakcijama (1-2) Fe⁰ oksidacijom postaje Fe²⁺, a oslobođeni joni i elektroni bivaju dostupni za redukciju ostalih sastojaka. Ovaj proces može da se ubrza ili zaustavi promenom hemijskog rastvora ili čvrstim sastavom dodavanjem slojeva ili katalizatora.



nZVI se može sintetisati na nekoliko različitih načina. Istraživanja su otkrila tri značajne metode za proizvodnju nZVI-a, putem redukcije i precipitiranjem nula valentnog gvožđa iz vodenog rastvora upotrebom Na-borohidrida za hemijsku redukciju jona gvožđa Fe²⁺ ili jona gvožđa Fe³⁺ (Zhang i Elliot, 2006). nZVI se, takođe, može dobiti hidrogenskom redukcijom oksida gvožđa ili hidroksida (Zhang i Elliot, 2006). Sledeće jednačine (3)-(5) ilustruju neke od ovih reakcija:



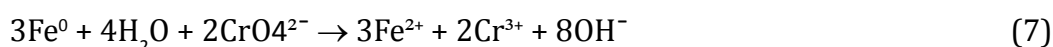
Nano nula valentno gvožđe je jako redukciono sredstvo i generiše reaktivnu vrstu kiseonika po Fentonovoj reakciji. Istraživanja su pokazala da nano nula valentno gvožđe može da reaguje, ne samo sa rastvorenim kiseonikom (DO) i vodom, već takođe i sa bezbroj različitih kontaminanata životne sredine, te može da dokaže da je efikasnija i manje skupa alternativa (Keane, 2009).

nZVI može i da ukloni kontaminante redukcijom i adsorpcijom. Tretmanom hlorovanih rastvarača, na primer, primarno koristi redukciju, a uklanjanje arsena se obavlja adsorpcijom do oksida gvožđa i hidroksida, nastalih u toku oksidacije.

Tipična reakcija dekontaminacije je redukcija TCE na etan. Ona je prikazana jednačinom (6) (Elliott, 2001):



Reduktivna sposobnost Fe⁰ kada dođe u kontakt sa zemljištem ili podzemnom vodom zagađenom hromom može se videti u sledećoj reakciji. Gvožđe se oksiduje u svoj dvovalentni oblik, a hrom se redukuje sa hroma (VI) do manje toksičnog hroma (III) (CaO i Zhang, 2006):



Nakon tretmana podzemnih voda pomoću nano čestice gvožđa, nakon ubrizgavanja pod površinu, posmatranja su ukazala na povećanje pH vrednosti (zbog formiranja jona hidroksida) i smanjenje oksido-redukcionog potencijal (rezultat redukcionih uslova koji su stvoreni). Nizak oksido-redukcionni potencijala favorizuje anaerobne bakterije, koje mogu promovisati povećanu degradaciju za određene zagađivače (na primer, hlorovanih rastvarača). Druge hemikalije,

formirane pri korišćenju čestica kao što su nZVI, mogu obuhvatiti gas vodonika i Fe^{2+} jon, koji će takođe promovisati rast mikroba. Nakon injekcije nZVI, oksido-redukциони potencijal teži da se smanji znatno pre nego što postane stabilan (Zhang, 2003).

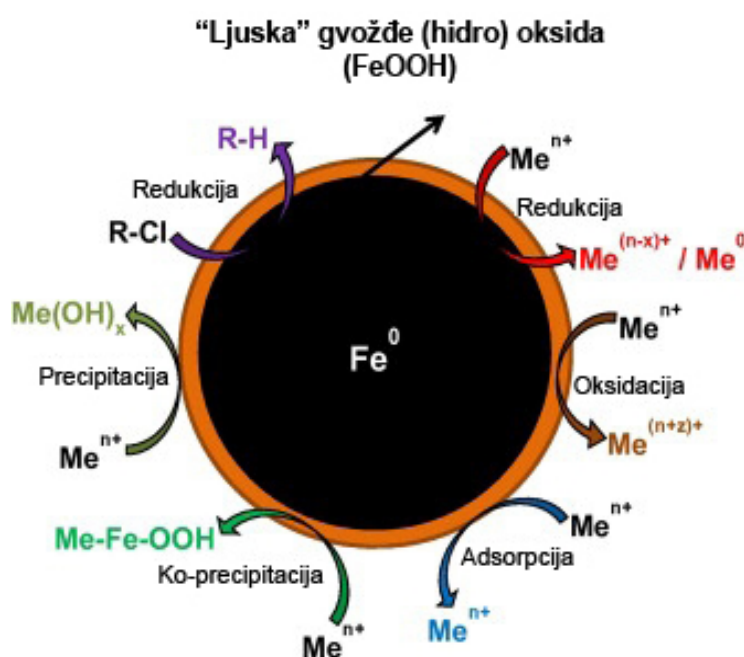
3.8.1.2. Karakterizacija nZVI

Najosnovnija forma nZVI se sastoji od nanočestica gvožđa (Fe^0) sferičnog oblika sa pojedinim česticama dimenzija manjih od 100 nm. Zbog svoje veličine, nanodimenzija, nZVI nanočestice imaju znatno veće raspoložive reaktivne površine u odnosu na čestice gvožđa većih veličina. Te površine kasnije poboljšavaju reakcije razgradnje zagađivača (Chang i Kang, 2009; Lin et al., 2008). Slično drugim projektovanim nanočesticama, mogu postojati razlike u svojstvima nanočestica proizvedenih različitim metodama sinteze kao što su: prosečna veličina čestica, distribucija veličine čestica, specifična površina i prisustvo tragova metala. Osim toga, neke nZVI nanočestice mogu da se oblože različitim površinskim modifikatorima kako bi se bolje kontrolisala njihova reaktivnost i mobilnost (Sellers et al., 2009).

U vodenim rastvorima, sve nZVI čestice reaguju s vodom i kiseonikom stvarajući spoljašnji gvožđe hidroksidni sloj. Kao rezultat toga, nZVI čestice imaju formiranu ljusku oko jezgra (Nurmi et al, 2005; Li i Zhang, 2007) (slika 9). Tanak i izobličen oksidni sloj omogućava elektronski transfer metala:

- (1) direktno kroz defekte kao što su rupice na površini,
- (2) posredno preko provodljivosti formirane ljuske oksida,
- (3) sorbovanog ili strukturnog Fe^{2+} , čime se smanjuje kapacitet čestice za redukciju zagađivača (Li et al, 2006).

Spoljašnji (hidro) oksidni sloj može delovati kao efikasan adsorbens za različite zagađivače uključujući i metale.



Slika. 9. Struktura “ljuske” oko čestice nZVI koja prikazuje različite mehanizme za uklanjanje metala i hlorovanih jedinjenja (Li et al., 2006)

Specifični mehanizmi uklanjanja pri remedijaciji toksičnih metala sa nZVI zavise od standardnog redoks potencijala (E^0) metala. Metali koji imaju E^0 negativniju, ili sličnu, kao Fe^0 , (na primer: Cd i Zn) se uklanjaju adsorpcijom na hidroksidnoj ljuski gvožđa. Metali sa E^0 pozitivnijim od Fe^0 (na primer: Cr, As, Cu, U, i Se) preferencijalno su uklonjeni redukcijom i precipitacijom (Li i Zhang, 2007). Metali sa malo pozitivnijim E^0 od Fe^0 , (na primer: Pb i Ni) mogu biti uklonjeni i redukcijom i adsorpcijom. Oksidacija i koprecipitacija gvožđe oksida su ostali mogući mehanizmi. Oni zavise i od preovlađujućih geohemijskih uslova, kao što su pH vrednosti, početna koncentracija i specijacija metala (slika 9). Metal - nZVI interakcije za različite metale mogu se svrstati kao:

Redukcija - Cr, As, Cu, U, Pb, Ni, Se, Co, Pd, Pt, Hg, Ag

Adsorpcija - Cr, As, U, Pb, Ni, Se, Co, Cd, Zn, Ba

Oksidacija/reoksidacija - As, U, Se, Pb

Ko-precipitacija - Cr, As, Ni, Se

Precipitacija - Cu, Pb, Cd, Co, Zn.

Površina Fe^0 će se brzo oksidovati do gvožđe hidroksida ili oksihidroksida u prisustvu kiseonika (Li et al., 2006), jer je Fe^0 stabilno samo u redukcionim uslovima životne sredine (Stumm i Morgan, 1996). Formiranje sloja gvožđe oksida će naknadno uticati (smanjiti) reaktivnost nZVI (Baer et al., 2008; Sarathy et al., 2008). U podzemnim uslovima, gde je koncentracija kiseonika ograničena, očekuje se da će Fe^0 formirati magnetit (Fe_3O_4) i/ili maghemit (Fe_2O_3) u zavisnosti od oksidacionih uslova (Reinsch et al., 2010). Nepokrivene ili "gole" nZVI čestice su sklone brzom agregaciji i aglomeraciji često formirajući agregate mikro-veličine (Phenrat et al., 2007) koji će kasnije dovesti do značajnog gubitka reaktivnosti i do smanjene pokretljivosti u životnoj sredini (Theron et al., 2008). Smatra se da su ovi procesi uveliko koncentraciono zavisni, a mogu se odigrati kroz više mehanizama, kao što su Braunova difuzija, retencija, i gravitaciono taloženje (Tratnyek i Johnson, 2006). Uslovi životne sredine poput prisustva huminskih kiselina, kao i jonska jačina su poznati po povećanju intenziteta agregacije nZVI čestica (Saleh et al., 2008). Naučnici i inženjeri su stoga sve više zainteresovani za sintezu nZVI sa različitim površinskim premazima kako bi se smanjila agregacija i održavale diskretne čestice (neretko nazivane "stabilizovane" nZVI) ili kontrolisala reaktivnost (He i Zhao, 2005).

Polimeri, polielektroliti i tenzidi su među glavnim tipovima premaza koji se koriste za nZVI, uključujući i skrob, poliakrilnu kiselinu (PAA), polistiren, karboksimetil celulozu (CMC), acetat celulozu, poliaspartat i ksantan gumu. Međutim, do danas još uvek nije jasno koji premaz može da bude dominantan u projektima terenskih razmera. Ovi premazi se oslanjaju na elektrostatičko odbijanje pri čemu adsorpcija naelektrisanog stabilizatora povećava odbojne sile između čestica ili na steričke prepreke gde stabilizator (na primer polimer) ometa privlačenje čestica (He et al., 2007; Saleh et al., 2008). Životni vek ovih premaza, naročito nakon podzemnog ubrizgavanja, uglavnom je nepoznat, iako je utvrđeno da se jedan polielektrolitni premaz desorbuje relativno sporo, na primer manje od 30 odsto mase nakon 4 meseca, (Kim et al., 2009). Biodegradacija nekih premaza može biti prihvatljiva s obzirom na to da je poznato da neki mikrobi koriste različita jedinjenja kao sredstvo rasta u podzemnoj sredini, uključujući i nanočestice gvožđe-oksida (Gerlach et al., 2000). Uprkos tome ne postoji posebno istraživanje u vezi sa nZVI premazima. Reaktivnost i mobilnost nZVI su u velikoj meri pod uticajem ovih slojeva, pri čemu smanjenje agregacije može dovesti do povećanja raspoloživih reaktivnih površina i smanjenja priključivanja drugim površinama u okruženju. Međutim, u isto vreme, neki premazi su takođe pokazali smanjenje reaktivnosti blokiranjem raspoloživih reaktivnih mesta (na primer 4 - 20 puta) u zavisnosti od vrste ili adsorbovane količine (Kim et al., 2009; Saleh et al., 2008).

Reaktivnost nZVI može, takođe, biti povećana dodavanjem plemenitog metala. Tada se nazivaju bimetalnim nanočesticama (BNP) (Li et al., 2006). Pd (0,1 - 1 mas%) je jedan od katalizatora za primenu na terenu (Elliott and Zhang, 2001; Henn i Waddill, 2006) kao i drugi

plemeniti metali koji se koriste, a obuhvataju Ni, Pt ili Ag. Plemeniti metal podstiče oksidaciju gvožđa i katalizuje transfer elektrona (Theron et al., 2008). Neke prednosti BNP obuhvataju isplativost, dobru korozionu stabilnost i bržu degradaciju zagađenja nego neobložene nZVI (Lien i Zhang, 2001). nZVI takođe mogu biti obložene krupnijim česticama poput uglja radi unapređenja mobilnosti (Kim et al., 2009).

nZVI stabilizovano glinama (kaolinit i bentonit)

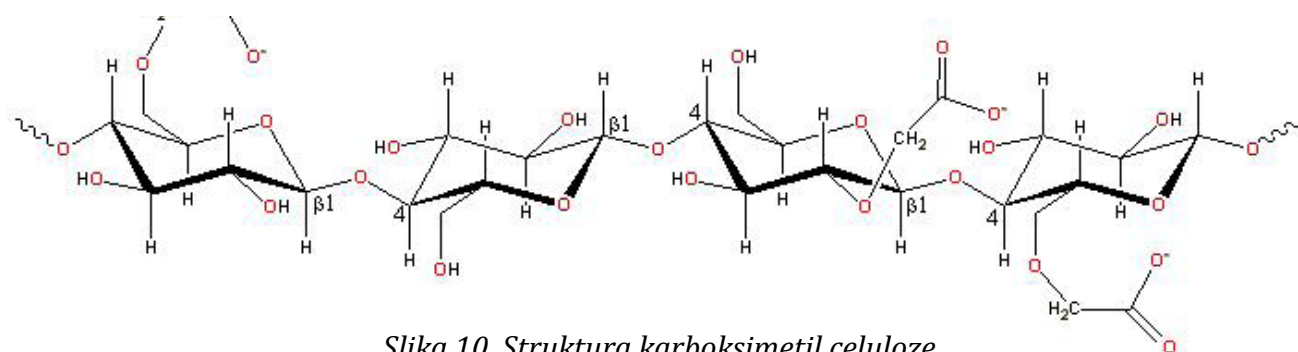
Pošto su nZVI čestice nano dimenzija i visoke specifične površine, struktura materijala kojim se oblažu takođe utiče na reaktivnu sposobnost (Sun et al., 2006). Primena nZVI prvenstveno je ograničena na anaerobne uslove, jer u suprotnom brzo se transformiše u okside gvožđa (Nurmi et al., 2009).

Minerali gline se takođe mogu koristiti kao porozni materijali za oblaganje i stabilizaciju nZVI (Uzum et al., 2009; Zhang et al., 2010). Na primer, kaolin, je obično dostupan mineral gline stabilne strukture i niske cene (Jiang et al., 2010). Mogao bi da se koristi kao porozni bazni materijal za oblaganje nZVI i za uklanjanje jona metala iz zagađenih voda.

Bentonit (montmorilonit) kao jeftin i efikasan adsorbent, ima veliku mogućnost primene kod uklanjanja teških metala zbog obilja karakteristika, hemijske i mehaničke stabilnosti, visoke sposobnosti adsorpcije i jedinstvenih strukturnih osobina (Bhattacharyya, 2008). Uklanjanje teških metala pomoću bentonita bazira se na jonskoj izmeni i mehanizmu adsorpcije usled velikog katjonskog izmenjivačkog kapaciteta bentonita (CEC) i specifične reaktivne površine (Bhattacharyya, 2008). Iz ovih razloga se bentonit upravo koristi kao porozni materijal za oblaganje sintetizovanog nZVI. Ovim se može dokazati i postići to da se čestice nZVI efikasno mogu distribuirati preko poroznog bentonita, rezultirajući značajno povišenom reaktivnošću, postojanošću i mehaničkom snagom do smanjenja aglomeracije čestica nZVI.

nZVI stabilizovano polielektrolitom (karboksimetil celuloza)

Površinska modifikacija nZVI polielektrolitima, polimerima i surfaktantima, koji obezbeđuju steričku i elektrostatičku stabilizaciju, znatno poboljšava transport u poroznim medijumima (Schrick et al., 2004; Kanel et al., 2007; Phenrat et al., 2008). Testovi sedimentacije, koji omogućavaju kvalitativne procene stepena stabilizacije koloida, ukazuju na poboljšanje u agregaciji i stabilnosti za polimer-stabilizovane nZVI čestice (Saleh et al., 2008; Phenrat et al., 2008). Stepem stabilizacije površinski modifikovanog nZVI koloida korelira sa masom, elektrostatičkim naelektrisanjem i debljinom sloja adsorbovanog polielektrolita. Razvijena je nova klasa nanočestica ZVI stabilizovanih karboksimetil celulozom (CMC) (He i Zhao, 2005; He et al., 2007; He i Zhao, 2007). Prethodne studije su pokazale da su stabilizovane nanočestice visoko reaktivne i lako rastvorljive u sedimentu bez primetne agregacije (He i Zhao, 2007; He i Zhao, 2008; He et al., 2009).



Slika 10. Struktura karboksimetil celuloze

3.8.1.3. Faktori koji utiču na aktivnost čestica nZVI

Neki od problema koji utiču na sudbinu i transport čestica uključuju i koncentraciju zagađenja, proces sinteze nZVI-a, aglomeraciju čestica, starost čestica, nepravilnosti prilikom apliciranja, gustinu čestica, sastav matriksa, jonsku jačinu matriksa, hidrauličke karakteristike sloja matriksa, prisustvo organskih materija i ostale geohemijske karakteristike, kao što su pH, rastvoreni kiseonik, potencijal redukcije oksidacijom i koncentracije konkurentnih oksidanata (na primer nitrata).

Glavna odrednica mobilnosti čestica je stabilnost njegove suspenzije. Ako je destabilizovana, suspenzija čestica će agregirati, što zauzvrat može da dovede do masovnog taloženja (Gimbert et al., 2007). Nekoliko faktora koji utiču na površinski potencijal nanočestica mogu destabilizovati suspenziju, uključujući pH promene, povećanu koncentraciju jona, rastvaranja ili degradaciju stabilizovanih agenasa i tako dalje (Guzman et al., 2006). S druge strane, nanočestice imaju veliku površinu u odnosu na količinu i potencijalno visok sorpcioni kapacitet za ostale vodene vrste kao što su prirodne organske materije (Brant et al., 2007a; Fukushi i Sato, 2005).

Sedimenti su složeni porozni mediji koji verovatno predstavljaju prirodne barijere protiv transporta i remobilizacije nanočestica. Mobilnost nanočestica u takvim matriksima zavisi od poroznosti, površinskog naelektrisanja i reaktivnosti svakog matriksa i preovlađujućih fizičko-hemijskih uslova. Sudbina i bioraspoloživost nanočestica, u ovakvim sistemima, zavisi od uslova jednog takvog sistema (Ryan i Elimelech, 1996). Iz tog razloga jednostavni porozni medijumi ne mogu na adekvatan način da opišu mobilnost nanočestica u sedimentu. Organske i mineralne kompozicije i strukturna heterogenost prirodnih medija je složena pa se moraju uzeti u obzir da bi se razumeli transport i sudbina nanočestica u prirodnim uslovima.

Ekološki faktori kao što su pH vrednosti i jonska jačina (Brant, et al., 2005b; Luthy et al 1997), zajedno sa fizičko-hemijskim osobinama, strukturom i koncentracijom nanočestica (Huuskonen, 2002; Schvarzenbach et al., 2003), mogu da utvrde da li su vezani u ili transportovani van sedimenta. Međutim, interakcije sa rastvorenim konstituentima, takođe, mogu da utiču na njihovu mobilnost.

Redoks reakcije se javljaju u širokom spektru u životnoj sredini. Važne su za degradaciju organske materije i precipitaciju i reakcije rastvaranja koje utiču na sekvencijaciju i mobilnost metala. Pitanja koja se postavljaju su: Do koje mere će se nanomaterijali transformisati u redoks procesima u okruženju? Kako ti procesi mogu da utiču na toksičnost i druge opasnosti različitih nanomaterijala?

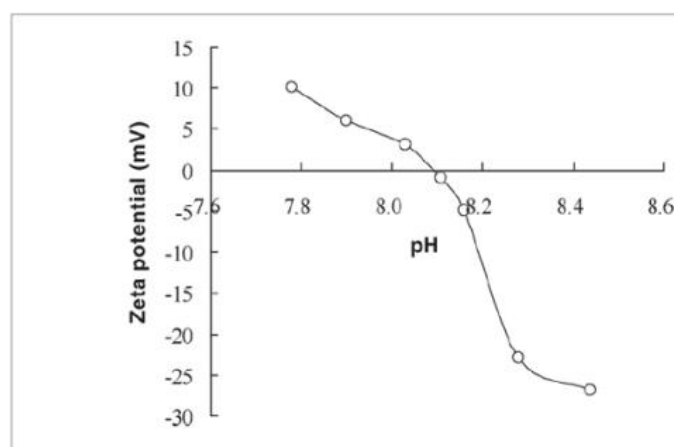
Aglomeracija i Zeta potencijal

Kao što je već pomenuto čestice nano nula valentnog gvožđa teže aglomeraciji. To znači da se spajaju formirajući krupnije čestice ili se mešaju sa česticama zemlje. Ovo smanjuje površinu nano nula valentnog gvožđa. Smanjuju se mobilnost i reakcija, te se stoga ograničava i radijus uticaja. Nekoliko uslova može da utiče na gomilanje čestica nula valentnog gvožđa. Tu uključujemo i koncentraciju čestica, njihovu namagnetisanost, distribuciju veličine i **zeta potencijal / ζ /**.

Aplikacija nula valentnog gvožđa pri visokoj koncentraciji može da poveća šanse za njihovu aglomeraciju. Nedavna istraživanja su pokazala da su čestice mobilne pri manjoj koncentraciji, zahvaljujući distribuciji oblika i magnetnim silama (Phenrat, 2009). Veće čestice sa većim sadržajem nula valentnog gvožđa se više međusobno privlače, kao uostalom i sa česticama zemlje. To može dovesti do povećanja potencijala deponovanja nula valentnog gvožđa. Manje čestice sa manjim sadržajem nZVI putuju dalje od onih sa većim sadržajem jer imaju manju mogućnost nagomilavanja. Da bi se postigla najveća efikasnost ove tehnologije, neophodno je dovesti u ravnotežu ove varijabile.

Drugi uslov koji može da dovede do nagomilavanja je zeta potencijal čestica. Svaki proces pojedinačno zaslužan za stvaranje nZVI će stvoriti čestice sa različitim zeta potencijalom. Zeta potencijal ili električni potencijal jedne čestice se određuje na osnovu toga kako ta čestica privlači drugu česticu i kako se usled toga gomilaju. Kada zeta potencijal dostigne nulu, čestice teže nagomilavanju (aglomeraciji), čineći ih manje pokretljivim i smanjuju reaktivnost. Čestice čiji zeta potencijal ima vrednost veću od +30mV (milivolt) i manju od -30mV se smatraju stabilnim. Površinska modifikacija koja koristi polielektrolite, takođe, menja zeta potencijal povećanjem površinskog elektronaboja i odbijanjem između čestica, kako bi se umanjilo nagomilavanje (Saleh et al., 2008).

pH vrednost rastvora, takođe, utiče na zeta potencijal. Pošto se poveća pH vrednost, čestice zahtevaju negativni naboj, koji rezultuje negativan zeta potencijal (Zhang i Elliott, 2006). Slika broj 11 pokazuje da pH vrednost između 8,0 i 8,2 može rezultovati nultim zeta potencijalom. Ovo bi moglo vratiti beskorisnost čestica nano nula valentnog gvožđa tokom procesa remedijacije.



Slika 11. Titracija zeta potencijalom u odnosu prema pH vrednosti upotrebom 2.0 N sumporne kiseline za 10g/l suspenzije nanonulavalentnog gvožđa u vodi (Zhang i Elliott, 2006)

Jačina jona, takođe, ima uticaj na zeta potencijal, te zbog toga utiče i na mobilnost nula valentnog gvožđa u sistemu. Koncentracija monovalentnih katjona (na primer Na^+ , K^+) je tipično 1 – 10 mM (milimola) a koncentracija dvovalentnih katjona (na primer Ca^{2+} , Mg^{2+}) je tipično 0,1 – 2 mM. Stoga, ako se koncentracija jona pozitivnog naboja poveća, zeta potencijal dostiže nulu. To vodi do većeg nagomilavanja čestica nula valentnog gvožđa.

Pasivnost ili deaktivacija mogu takođe da ograniče efikasnost nano materijala. Ako se koristi nZVI, može da dođe do nepravilnog rukovanja i gvožđe može da se oksidiše i pasivizira pre nego što reaguje sa kontaminantima. Po pravilu, mehanizmi ubrizgavanja treba da se ograniče na količinu vode koja se ubrizgava zajedno sa gvožđem da bi se ograničila izloženost kiseoniku i drugim oksidansima koji mogu da pasiviziraju gvožđe pre i za vreme ubrizgavanja. Ako se koriste veće zapremine, deoksidovana voda može minimizirati pasivizaciju gvožđa, ali i drugi oksidansi mogu još biti prisutni i reagovati sa gvožđem (Gavaskar et al., 2005).

Na osnovu svega navedenog istraživači su razvili metode da se poboljša mobilnost nanomaterijala gvožđa i da se optimizuje kontakt između nano čestica i kontaminanata. Preliminarna istraživanja ukazuju na to da polimeri, surfaktanti i organski proteini (kao što je soja) stabilizuju nanomaterijal u suspenzijama izdani, inhibirajući aglomeraciju i omogućavajući veću disperziju bez ugrožavanja sposobnosti gvožđa za remedijaciju zagađenja (Zhang, 2010). Na osnovu laboratorijskih istraživanja, zemljišta sa visokim procentom gline su pokazala da će omogućiti veću disperziju nZVI. Isto tako, anjonske čestice gline funkcionišu kao prirodni stabilizatori. To omogućava efikasniji transport (Hydutsky et al., 2007). Povećanje mobilnosti bez žrtvovanja reaktivnosti treba da bude usaglašeno sa metodama za kontrolu migracije nano čestica usled nedostatka toksikoloških informacija.

3.8.1.4. nZVI kao materijal za remedijaciju

Trenutna primena gvožđa u kontaminiranom zemljištu ili remedijaciji podzemne vode, na osnovu primene hemije u remedijacionim procesima, može se podeliti u dve grupe:

- 1) tehnologije koje koriste gvožđe, kao sorbent, (ko-) precipitant ili gvožđe koje će da obavlja imobilizaciju zagađenja (sorpciona/stabilizaciona tehnologija), i
- 2) tehnologije koji koriste gvožđe kao donor elektrona koji će razoriti ili konvertovati zagađenje u manje toksične oblike (reduktivne tehnologije).

Treba naglasiti, međutim, da mnoge tehnologije koriste oba procesa u većoj ili manjoj meri.

Koristeći ove nanočestice za remedijaciju postižu se: poboljšana reaktivnost, reaktivna površina i poboljšava se mobilnost čestica gvožđa, radi efikasne, čistije reakcije i manjih troškova procesa u odnosu na konvencionalne druge tehnologije bazirane na česticama gvožđa (*USEPA, 2007*). Laboratorijska ispitivanja su pokazala da nano čestice gvožđa, isključivo koristeći nano nula valentno gvožđe kao redukcionni agens, uspešno uklanjaju različita jedinjenja kao što su hlorovana jedinjenja u zemljištu ili podzemnoj vodi. Najčešće su to hlorovani metani, etani, benzeni i hlorovani bifenili (*Elliot i Zhang, 2001*). Međutim, ove čestice se uspešno koriste i za imobilizaciju metala (poput Cr, As, Cu) u sedimentu ili podzemnim vodama. Generalno gledano, došlo je do veoma brzog transfera laboratorijskih istraživanja remedijacije pomoću nano nula valentnog gvožđa na terenu i do velikog razvoja različitih komercijalnih tehnologija remedijacije zemljišta, sedimenta i podzemnih voda pomoću nZVI (*Tratnyek i Johnson, 2006*). Međutim, ima još mnogo ozbiljnih pitanja o sudbini nanočestica u životnoj sredini i njihovom mogućem uticaju na zdravlje ljudi (*Colvin, 2003*).

3.8.1.5. Ekološko ponašanje i potencijal za migraciju nZVI

Do danas nije identifikovana kvantitativna procena nZVI nanočestica u životnoj sredini. To je uglavnom zbog izazova pri detekciji i kvantifikaciji nanočestica u matriksima životne sredine (*Hasselov et al., 2008*), a često u složenim smešama se mogu detektovati i prirodne nanočestice gvožđa. Do danas, monitoring nZVI na kontaminiranim lokacijama, posle in-situ primene, je obično bio usmeren na posredne geohemijske parametre, uključujući pH, rastvoreni kiseonik i oksidaciono-redukcionni potencijal (*Mace et al., 2006*). Ipak, procena izloženosti životne sredine nZVI nakon in-situ tretmana, treba da bude uglavnom u smislu njegovog predviđenog ponašanja u životnoj sredini. Očekuje se, takođe, da bude visoko zavisna od karakteristika na datoj lokaciji, kao što su ambijentalni hidrogeoloških uslovi i specifične površinske osobine nZVI. Procena migracije nZVI je takođe važna kada se predviđa koncentracija nZVI u životnoj sredini, jer ta migracija relativno lako može dovesti do šire distribucije nZVI nižih koncentracija, dok inhibirana migracija može da dovede do "vrućih tačaka" nZVI većih koncentracija blizu tačke ubrizgavanja ili u okviru tretiranih oblasti.

Ne očekuje se da neobložena nZVI migrira više od nekoliko centimetara pod većinom uslova životne sredine, uglavnom usled sudara i kontakta sa površinama ambijentalnih poroznih medijuma, uključujući i podzemne izdani (*Saleh et al., 2008; Tratnyek i Johanson, 2006; Wiesner et al., 2006*). Ovo je, takođe, podržano činjenicom da akviferi, podzemnih i površinskih voda obično imaju jonske jačine veće od 10^{-4} M, kao i značajne koncentracije kalcijuma ili magnezijuma, čime će transport nZVI (i ostalih nanočestica) verovatno biti ograničen retencijom (*Teron et al., 2008*). Istovremeno, je primećeno da će nanočestice sa visokom hemijskom reaktivnošću i niskom rastvorljivošću, kao nZVI, verovatno imati ograničen transport (*Sellers, et al., 2009; Singh et al., 2009*), a od nanomaterijala koji se lako sorbuju na površini zemljišta i sedimenta, kao nZVI, se ne očekuje da dođe do raspodele u vodenom stubu u obliku rastvorenih materija (*OECD, 2009*).

Međutim, primena raznih površinskih slojeva može značajno povećati mobilnost nZVI (Saleh et al., 2008), mada se to zasniva na rezultatima eksperimenata u laboratoriji uglavnom nepoznatim na realnim, terenskim uslovima gde prirodna heterogenost akvifera može uticati na transport. Osim toga, neke studije primene nZVI u in-situ uslovima su dokumentovale da je migracija nZVI veća nego što je prvobitno očekivano na bazi prirodnih stopa migracije (Elliott i Zhang, 2001; Latif, 2006), iako je mogućnost recirkulacije podzemnih voda pre ubrizgavanja, takođe, navedena kao mogući razlog za neočekivanu razdaljinu migracije (Elliott i Zhang, 2001). Osim toga, ostali procesi mogu, takođe, igrati dodatne uloge u ponašanju i migraciji nZVI, ali one još nisu dobro poznate, uključujući nepredviđene puteve izloženosti. Dakle, dugoročno ekološko ponašanje i migracija su i dalje praktično nepoznati.

Potencijalna izloženost organizmima i parametri bioakumulativnosti

Drugi parametri koji mogu da igraju važnu ulogu u određivanju ekspozicije nZVI u životnoj sredini obuhvataju, potencijalno izložene organizme, dozu (na primer masa, koncentracija, površina, i tako dalje, iako je još uvek nejasno koje jedinice su najpogodnije za nanočestice) (SCENIHR, 2009), kao i mogućnost za bioakumulaciju.

Mikrobi i drugi organizmi koji žive u zemljištu, uključujući bakterije, protozoe, gljivice, mogu biti izloženi nZVI na mestima oko oblasti ubrizgavanja, kao i drugi jednoćelijski organizmi (neke vrste algi i plankton), naročito ako nZVI migrira u potpovršinu i/ili bilo gde u životnu sredinu. U stvari, brojna mikrobiološka populacija, koja se koristi za mikrobiološku degradaciju, može biti ugrožena nZVI-om, uključujući disimilator reduktore gvožđa, metanogene i homoacetogene bakterije (Lowry et al., 2009). Ostali organizmi koji se nalaze u zemljištu, uključujući beskičmenjake, takođe mogu biti izloženi nZVI oko mesta ubrizgavanja, dok vaskularne biljke mogu imati potencijal da budu izložene kroz veliki korenov sistem koji se dobro širi ispod površine, dostižući delove podzemnih voda u nekim slučajevima (Imada et al., 2008). Pomenuti organizmi mogu da budu relevantni u pogledu potencijala nZVI da se uvode u lanac ishrane, iako nema podataka da potvrde ili opovrgnu ovu mogućnost.

Iako se gvožđe prirodno javlja u okruženju, njegov projektovan i često obložen nano oblik može dovesti do drugačijeg ponašanja od normalno očekivanog na osnovu konvencionalnih znanja, slično ponašanju drugih projektovanih nanočestica (Boxall et al., 2007; Klaine et al., 2008).

Postaje sve jasnije da su ove životne interakcije veoma kompleksne. Mnogi, ako ne i većina, procesa uključenih u procenu ekoloških izloženosti nZVI su uglavnom u ovom trenutku nepoznati.

Pregledom ekotoksikoloških efekata do sada je utvrđeno da postoji vrlo malo studija koje su ispitivale toksičnost ili ekotoksičnost potencijala nZVI (Auffan et al., 2006; Karlsson et al., 2009; Limbach et al., 2007).

Zbog činjenice da još nije razjašnjeno kako koncentracije nZVI ubrizganog pod površinu odnose na one koncentracije kojima će organizmi biti izloženi, uglavnom se pripisuje teškoćama u razumevanju na primer: sudbine, migracije i ponašanja nZVI. Imajući u vidu nedostatak podataka u ovim oblastima, bilo je preliminarnih istraživanja poređenja očekivanih koncentracija nZVI sa onima koje su primećene da mogu da izazovu efekte u laboratorijskim studijama. To može dovesti do prevremenih procena u ovoj fazi. Ipak, na osnovu veoma ograničenog broja recenzija i objavljenih studija (Auffan et al., 2006; Karlsson et al., 2009; Limbach et al., 2007) koje se odnose na toksikološke i ekotoksikološke efekte nZVI, ovi podaci predlažu da je:

- » akutna toksičnost za vodene organizme koja se pojavljuje relativno je niska, iako su subletalni efekti posmatrani na niskim koncentracijama (<1 mg/l), dokazano je da se nZVI vezuju za organizme i ćelije i da izazivaju histološke i morfološke promene u nekim vrstama,

- » za neke premaze je takođe utvrđeno da smanjuju toksičnost uglavnom kroz smanjenja mogućnosti za vezivanje,
- » efekti su povezani sa oslobađanjem Fe(II) iz nZVI i kasnijom proizvodnjom reaktivnih oksidativnih vrsta, te ometanjem mobilnih membrana što dovodi do ćelijske smrti, lize i mogućeg unapređenja biocidnih efekata Fe(II),
- » starenje nZVI pod aerobnim uslovima smanjuje toksičnost nZVI čime se FeO brzo oksiduje.

3.9. Laboratorijski testovi izluživanja

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

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

Najveći deo otpadnih materijala koji se deponuju nije bezbedan po životnu sredinu i nije geohemijski stabilan. Zbog toga je neophodno izvršiti procenu i predviđanje oslobađanja kontaminanata iz otpada tokom različitih faza njegove ekspozicije uslovima životne sredine.

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

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

Osnovni ciljevi testova izluživanja su:

- » Klasifikacija opasnog i neopasnog otpada
- » Procena potencijala izluživanja polutanata iz otpada u uslovima životne sredine
- » Simulacija uslova pod kojima 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

3.9.1. Parametri koji kontrolišu izluživanje u laboratorijskim uslovima

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

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

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

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

Sastav rastvora za izluživanje – iako je dejonizovana voda najčešće upotrebljavan rastvor za izluživanje, u nekim slučajevima se mogu koristiti rastvori blagih soli (npr. CaCl_2) da bi se ubrzao proces mobilizacije slabo vezanih vrsta. Malo agresivniji rastvori kao što je EDTA i sirćetna kiselina mogu se takođe primeniti. Mada u specifičnim uslovima, mogu se primeniti i specijalni rastvori za izluživanje. Veliki broj rastvora za izluživanje se koristi da bi se zadovoljili objektivni uslovi, odnosno potreba za različitom jačinom ovih rastvora, da bi se oponašali prirodni uslovi, odnosno receptor za koji su vezane komponente (podzemna voda, biljke, sediment i drugo). U tabeli 10. se mogu videti primeri rastvora za izluživanje koji se koriste za različite tipove izluživanja (Van der Sloot et al., 1997).

Tabela 10. Primeri rastvora za izluživanje koji se koriste u različitim testovima (Van der Sloot et al., 1997).

Vrsta izluživanja	Zemljište	Sediment	Otpad	Konstruktivni materijali
Ukupne materije na raspolaganju za izluživanje	Carska voda	Carska voda	Carska voda	Carska voda
Spontano izluživanje	Sirćetna kiselina ili EDTA	Sirćetna kiselina (sekvencijalna ekstrakcija)	ekstrakcija u 2 koraka – pH 7 i pH 4	Nije definisano
Izluživanje koje oslikava prirodne uslove	Blagi rastvori – CaCl_2 , NH_4NO_3 , NaNO_3	Mg Cl_2 , CaCl_2	Dejonizovana voda $5 < \text{pH} < 7,5$	Dejonizovana voda (Test u buradima)

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

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

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

Kontaktни метод – kontaktни метод je direktno povezan sa vremenom izluživanja. Nivo do kog je kontejner popunjen je takođe vrlo važan, jer je direktno povezan sa prisutnom količinom vazduha i CO₂ i stepena do kog se tečna i čvrsta faza mogu mešati u skladu sa slobodnim prostorom. Kontaktни метод je od velike važnosti u testovima sa protokom zbog oblika i orijentacije materijala kao i zbog pritiska pod kojim rastvor za izluživanje prolazi kroz uzorak. Oblik uzorka (visina i dijametar) mogu imati veliki uticaj na efekte protoka kroz uzorak što može imati za posledicu uticaj na količinu izluženog kontaminanta (Dermatas et al., 2003).

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

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

3.9.2. Metode evaluacije stabilizovanog sedimenta

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

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

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

Rezultati studija i aplikacija na maloj skali nisu garant efikasnosti tehnologije na velikoj skali. Evaluacija u smislu dugoročne performanse stabilizovanih procesa zahteva modelovanje, u zavisnosti od nivoa izloženosti i razmatranom scenariju (*Thomas i Jennings, 1998; Adenot et al., 2001; van Eijk i Brouwers, 2001*).

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

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

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

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

Glavni cilj ovih napora je bio razvoj i harmonizacija pouzdanih procedura za procenu kratkoročnog i dugoročnog rizika, koje će uzeti u obzir specifičnosti i sličnosti različitih tipova otpada u pogledu izluživanja. Direktiva Saveta Evropske unije 99/31/EC o deponovanju otpada iz aprila 1999. godine uvela je brojne zahteve u pogledu kvaliteta otpada koji se može prihvatiti na deponijama i dala rok zemljama članicama da do 2001. godine te zahteve implementiraju. Cilj direktive je da spreči ili smanji koliko je to moguće negativne efekte deponovanja otpada na životnu sredinu, uvođenjem strožijih tehničkih zahteva za otpad i deponije. Namera je bila da se ovom Direktivom spreče ili smanje negativni efekti deponovanja otpada, naročito na površinsku i podzemnu vodu, zemljište, vazduh i ljudsko zdravlje. U cilju sprovođenja člana 16. i Aneksa II ove Direktive, evropske zemlje su kroz različite programe, rad 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*).

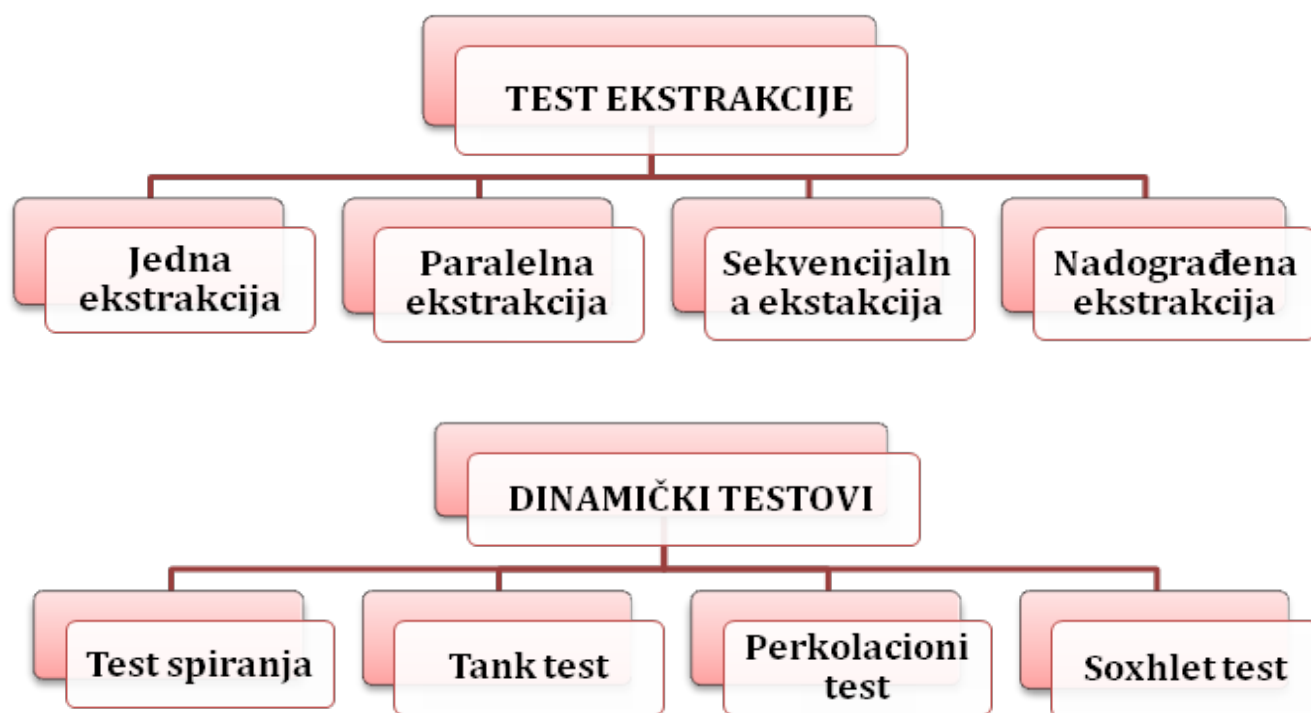
Prema Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (*Sl. glasnik RS, br. 56/2010*) koji je u Srbiji stupio na snagu 2010. godine, takođe su jedni od glavnih parametara granične vrednosti koncentracije opasnih komponenti u otpadu na osnovu kojih se određuju karakteristike otpada, vrste parametara za određivanje fizičko-hemijskih osobina opasnog otpada namenjenog za fizičko-hemijski tretman i vrste parametara za ispitivanje otpada i ispitivanje eluata namenjenog odlaganju. Granične vrednosti koncentracija u procednoj tečnosti prema testovima izluživanja gde je odnos tečno/čvrsta (L/S) 10 l/kg prema Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (*Sl. glasnik RS, br. 56/2010*) prikazan je u tabeli 11.

Tabela 11. Granične vrednosti izluženih kontaminanata za različite vrste otpada prema Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (*Sl. glasnik RS, br. 56/2010*)

Parametar	Vrsta otpada		
	inertan otpad	neopasan otpad	opasan otpad
	L/S = 10 l/kg	L/S = 10 l/kg	L/S = 10 l/kg
	mg/kg suve supstance	mg/kg suve supstance	mg/kg suve supstance
Antimon, Sb	0.06	0.7	5
Arsen, As	0.5	2	25
Bakar, Cu	2	50	100
Barijum, Ba	20	100	300
Živa, Hg	0.01	0.2	2
Kadmijum, Cd	0.04	1	5
Molibden, Mo	0.5	10	30
Nikl, Ni	0.4	10	40
Olovo, Pb	0.5	10	50
Selen, Se	0.1	0.5	7
Hrom ukupni, Cr	0.5	10	70
Cink, Zn	4	50	200

3.10. Klasifikacija test metoda

Širom sveta postoji veliki broj testova izluživanja. Ipak, mnogi od ovih testova su varijacije istog osnovnog principa sa manjim modifikacijama u specifičnim uslovima testiranja. Generalno, testovi izluživanja se mogu podeliti u dve kategorije u zavisnosti od toga da li je postignuta ravnoteža ili stacionarno stanje u toku testa ili ne. Ove kategorije su: testovi ekstrakcije (takođe nazvani testovi ravnoteže) i dinamički testovi (*Spence i Shi, 2005*) (slika 12).



Slika 12. Podela test metoda izluživanja (*Spence i Shi, 2005*)

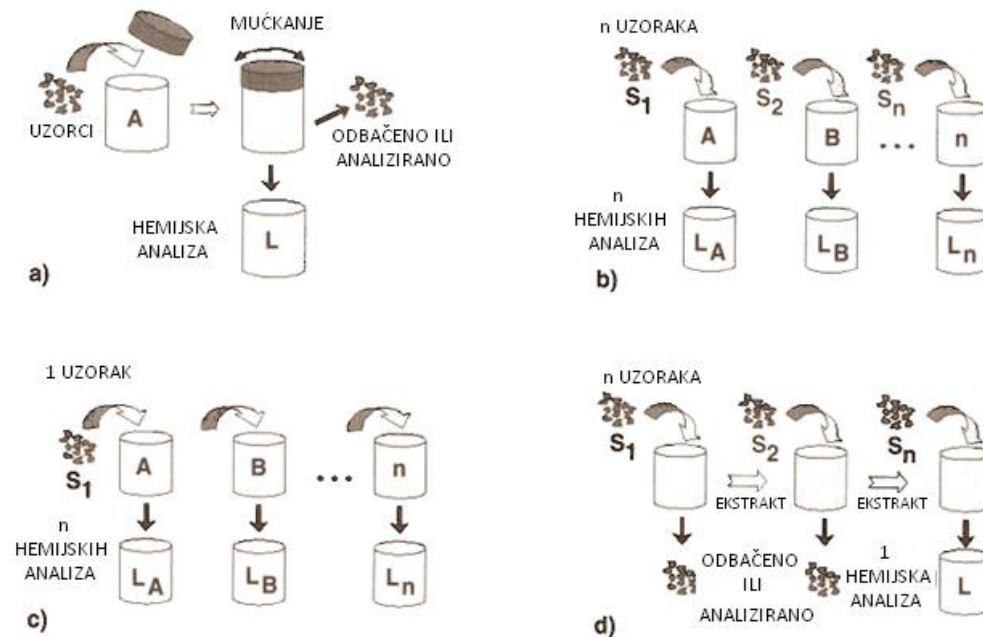
3.10.1. Testovi ekstrakcije

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

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

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

Najšee korišćeni testovi ekstrakcije su šematski prikazani na slici 13.



Slika 13. Šematski prikaz ekstrakcionih testova (Spence i Shi, 2005)

3.10.1.1. Single – ekstrakcije

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

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

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

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. Granične vrednosti za metale regulisane TCLP procedurom i dopunjene Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (*Sl. glasnik RS, br. 56/2010*) su date u tabeli 12.

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

Tabela 12. Granične vrednosti za metale regulisane TCLP procedurom

Parametar	Granična vrednost koncentracije mg/l
Antimon, Sb	15
Arsen, As	5
Barijum, Ba	100
Bakar, Cu	25
Vanadijum, V	24
Živa, Hg	0.2
Kadmijum, Cd	1
Molibden, Mo	350
Nikl, Ni	20
Olovo, Pb	5
Selen, Se	1
Srebro, Ag	5
Hrom ukupni, Cr	5
Cink, Zn	250

Standardni nemački test izluživanja (DIN 38414-4)

Standardni nemački test izluživanja podrazumeva ekstrakciju kontaminanata iz usitnjenog uzorka maksimalne veličine do 10mm. Rastvor za izluživanje je dejonizovana voda, pri čemu odnos tečno/čvrsto treba da bude 10:1 (l/kg). Usitnjeni otpad se meša kontinualno u toku 24h. Ovaj test izluživanja odgovara EN 12457-4 testu propisanom Odlukom Saveta Evropske Unije 2003/03/EC kao standardni test izluživanja pri utvrđivanju opštih karakteristika granuliranih otpadnih materijala i muljeva. Takođe, ovaj test se koristi i u našem Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (*Sl. glasnik RS, br. 56/2010*).

SPLP test (*Synthetic Precipitation Leachng Procedure, USEPA Method 1312, 2003*)

SPLP je standardni test sa jednom ekstrakcijom koji je razvijen kao alternativa TCLP testu za situacije gde se odlaganje otpada vrši van komunalnih deponija. Korišćen je ekstrakcioni fluid pri pH vrednosti od 4,2 i L/S odnosu 20:1. Uzorci se mučkaju 18±2h. Koncentracije izluženih metala se najčešće porede sa standardima za pijaću vodu, međutim sa postojanjem Uredbe o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu (*Sl. Glasnik RS, br. 50/12*) koncentracije mogu da se porede i sa površinskim vodama (tabela 13).

Tabela 13. Granične koncentracije metala u površinskoj vodi (Sl. Glasnik RS, br. 50/12)

Parametri	Jedinica mere	Granične vrednosti ⁽¹⁾				
		Klasa I ⁽²⁾	Klasa II ⁽³⁾	Klasa III ⁽⁴⁾	Klasa IV ⁽⁵⁾	Klasa V ⁽⁶⁾
Metali						
Arsen	[µg/l]	<5 (ili PN)	10	50	100	>100
Bakar	[µg/l]	5 (T=10) 22 (T=50) 40 (T=100) 112 (T=300)	5 (T=10) 22 (T=50) 40 (T=100) 112 (T=300)	500	1000	>1000
Cink	[µg/l]	30 (T=10) 200 (T=50) 300 (T=100) 500 (T=500)	300 (T=10) 700 (T=50) 1000 (T=100) 2000 (T=500)	2000	5000	>5000
Hrom (ukupni)	[µg/l]	25 (ili PN)	50	100	250	>250

T – tvrdoća vode (mg/l CaCO₃)

PN – prirodni nivo

(1) Ako drugačije nije naglašeno vrednosti su izražene kao ukupne koncentracije u uzetoj probi.

(2) Opis klase odgovara odličnom ekološkom statusu prema klasifikaciji datoj u pravilniku kojim se propisuju parametri ekološkog i hemijskog statusa za površinske vode. Površinske vode koje pripadaju ovoj klasi obezbeđuju na osnovu graničnih vrednosti elemenata kvaliteta uslove za funkcionisanje ekosistema, život i zaštitu riba (salmonida i ciprinida) i mogu se koristiti u sledeće svrhe: snabdevanje vodom za piće uz prethodni tretman filtracijom i dezinfekcijom, kupanje i rekreaciju, navodnjavanje, industrijsku upotrebu (procesne i rashladne vode).

(3) Opis klase odgovara dobrom ekološkom statusu prema klasifikaciji datoj u pravilniku kojim se propisuju parametri ekološkog i hemijskog statusa za površinske vode. Površinske vode koje pripadaju ovoj klasi obezbeđuju na osnovu graničnih vrednosti elemenata kvaliteta uslove za funkcionisanje ekosistema, život i zaštitu riba (ciprinida) i mogu se koristiti u iste svrhe i pod istim uslovima kao i površinske vode koje pripadaju klasi I.

(4) Opis klase odgovara umerenom ekološkom statusu prema klasifikaciji datoj u pravilniku kojim se propisuju parametri ekološkog i hemijskog statusa za površinske vode. Površinske vode koje pripadaju ovoj klasi obezbeđuju na osnovu graničnih vrednosti elemenata kvaliteta uslove za život i zaštitu ciprinida i mogu se koristiti u sledeće svrhe: snabdevanje vodom za piće uz prethodni tretman koagulacijom, flokulacijom, filtracijom i dezinfekcijom, kupanje i rekreaciju, navodnjavanje, industrijsku upotrebu (procesne i rashladne vode).

(5) Opis klase odgovara slabom ekološkom statusu prema klasifikaciji datoj u pravilniku kojim se propisuju parametri ekološkog i hemijskog statusa za površinske vode. Površinske vode koje pripadaju ovoj klasi na osnovu graničnih vrednosti elemenata kvaliteta mogu se koristiti u sledeće svrhe: snabdevanje vodom za piće uz primenu kombinacije prethodno navedenih tretmana i unapređenih metoda tretmana, navodnjavanje, industrijsku upotrebu (procesne i rashladne vode).

(6) Opis klase odgovara lošem ekološkom statusu prema klasifikaciji datoj u pravilniku kojim se propisuju parametri ekološkog i hemijskog statusa za površinske vode. Površinske vode koje pripadaju ovoj klasi ne mogu se koristiti ni u jednu svrhu.

3.10.1.2. Paralelne ekstrakcije

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

BS EN 12457 test

Ovaj metod opisuje seriju testova izluživanja za granularni otpad i mulj, a zasniva se na standardnim procedurama DIN 38414 S4, AFNOR X-31 210, NEN 7343 i ONORM S 2072, pre svega da bi uslaglasio zahteve u Evropskoj Uniji i zemljama EFTA (European Free Trade Association). Svrha ovog testa je da se utvrde osobine izluživanja otpadnog materijala. Ipak, standardi su napravljeni za utvrđivanje osobina uglavnom neorganskih konstituenata i ne uzimaju u obzir nepolarne organske konstituente i posledice mikrobioloških procesa u organski razgradivom otpadu. Test se zasniva na L/S odnosu većem od 1/3 i kontaktnom vremenu od 24 h. Operativni uslovi ovog testa su prikazani u tabeli 14. (Spence i Shi, 2005).

Tabela 14. Operativni uslovi za BS EN 12457 test

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

ANC test

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

3.10.1.3. Sekvencijalne ekstrakcije

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

3.10.1.4. „Build – up“ ekstrakcije

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

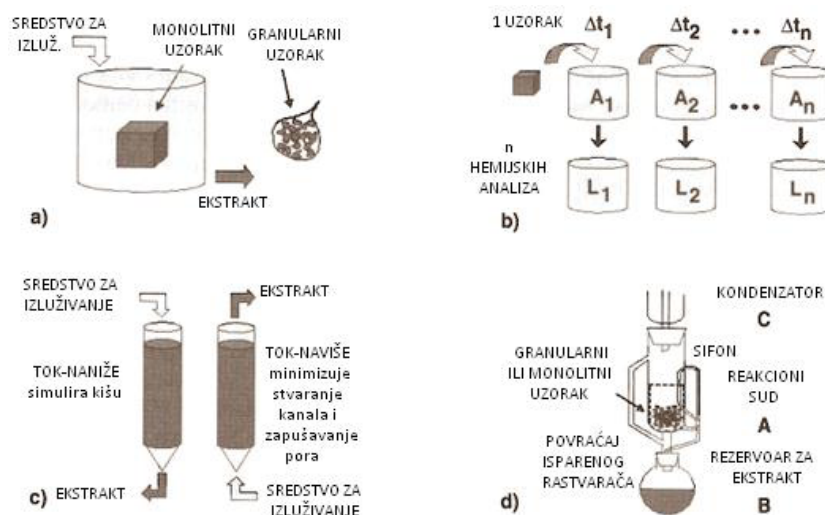
3.10.2. Dinamički testovi

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

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

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

Ove grupe su šematski prikazane na slici 14.



Slika 14. Šematski prikaz dinamičkih testova (Spence i Shi, 2005)

3.10.2.1. „Flow-around“ test

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

3.10.2.2. Tank testovi

Ovaj tip testova izluživanja se koristi za monolitne uzorke, sastoji se iz njihovog potpunog potapanja u rastvor za izluživanje u zatvorenoj posudi. Monoliti mogu biti različitih

oblika (cilindričnog, sfernog, paralelopipednog) i različitih dimenzija. Rastvor za ekstrakciju obično je destilovana ili dejonizovana voda, a izluživanje se izvodi bez mešanja pod statičkim ili semidinamičkim uslovima. Kod statičkih testova rastvor za izluživanje se ne menja, dok se kod semidinamičkih testova periodično zamenjuje svežim rastvorom (*Parapar et al., 1998; Santanu et al., 2006*). U poređenju sa “flow-around” testom, prednost tank testa je u pojednostavljenoj proceduri izvođenja.

ANS 16.1 test je jedan od testova izluživanja u rezervoaru i obezbeđuje više informacija o “stvarnoj” brzini i vremenu oslobađanja metala iz stabilizovanih 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 stabilizovanih smeša u toku određenog vremena. Test koji se zasniva na ovom principu je još i NEN 7345 (1995).

ANS 16.1 Difuzioni model

Procena dugoročnog modela izluživanja metala iz stabilizovanih 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 tretmana (*Dermatas i Meng, 2003; Dermatas et al., 2004; Moon et al., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008*).

Korišćenjem ovog modela možemo izračunati stvarne difuzione koeficijente metala u stabilizovanim 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 De je stvaran difuzioni koeficijent (cm^2/s).

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

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

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

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

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

Mehanizam koji kontroliše izluživanje

Mehanizam koji kontroliše izluživanje metala iz stabilizovanih 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/m²) 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 cm² s⁻¹ za komponentu x, t je vreme kontakta u sekundama, U_{\max} je maksimalna izlužena količina izražena u mg/kg, d je gustina uzorka u kg/m³.

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 od 0,6 do 1 ukazuju da je mehanizam izluživanja rastvaranje, odnosno da je rastvaranje je mnogo brže od difuzije kroz pore čvrste faze. Ukoliko je vrednost nagiba bliža nuli, metali se izlužuju mehanizmom spiranja, do kojeg dolazi kada postoji rastvorljivi omotač na površini materijala. Tokom inicijalne faze izluživanja, ovaj rastvorljivi materijal će se rastvoriti i osloboditi rastvorljive forme metala. Za razliku od prethodna dva mehanizma (difuzije, rastvaranja) u inicijalnoj fazi izluživanja izlužiće se najveća količina metala (*Dermatas i Meng, 2003; Dermatas et al., 2004; Moon et al., 2004; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008*).

3.10.2.3. "Flow-through" test

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

3.10.2.4. Soxhlet testovi

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

Pregled prednosti i nedostataka osnovnih vrsta testova izluživanja prikazan je u tabeli 15.

Tabela 15. Prednosti i nedostaci osnovnih vrsta testova izluživanja (Bone et al., 2004)

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

4. EKSPERIMENTALNI DEO

Predmet istraživanja ovog rada je bio mogućnost korišćenja obloženog nano nula valentnog gvožđa (eng. nano zero valent iron, nZVI) za imobilizaciju teških metala i uticaj na ponašanje i sudbinu metala u sedimentu. Za ispitivanja je odabran sediment iz vodotoka Nadela gde je ustanovljeno da je sediment zagađen teškim metalima, i to, Zn, Cu, Ni, Cr, Pb i As. Prethodnom analizom je utvrđeno da je sadržaj toksičnih metala u koncentracijama koje imaju značajan uticaj na ekološki potencijal vodotoka.

Ispitivanje primene novih materijala (u ovom slučaju nZVI) kao imobilizacionih agenasa za remedijaciju sedimenta kontaminiranih metalima je urađeno u dva pravca (1) ispitivanje primene različitih metoda za ispitivanje mobilnosti i biodostupnosti metala u zagađenom i stabilisanom sedimentu i (2) ispitivanje primene nZVI za imobilizaciju toksičnih metala u sedimentu.

- ⇒ Prvi pravac istraživanja je bio uslovljen činjenicom da korišćenje ukupne koncentracije metala u sedimentu kao mera njegove toksičnosti, može biti vrlo problematično, jer različiti sedimenti pokazuju različit stepen biodostupnosti za isti ukupan sadržaj metala. Zbog tog razloga su definisani ciljevi ovog dela eksperimenta bili:
- ◇ određivanje potencijalne mobilnosti, biodostupnosti i potencijalne toksičnosti metala na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure, kiselo volatilnog sulfida i simultano ekstrahovanih metala u polaznom uzorku sedimenta;
 - ◇ primena podataka sekvencijalne ekstrakcije, metode određivanja kiselo volatilnog sulfida i simultano ekstrahovanih metala i ekstrakcije u jednom koraku, za određivanje potencijalnog rizika metala po životnu sredinu u stabilisanom sedimentu,
 - ◇ određivanje efikasnosti tretmana sedimenta pomoću stabilizovanog nZVI sa bentonitom, kaolinitom za imobilizaciju metala u kontaminiranom sedimentu korišćenjem tzv. testova „izluživanja“, i
 - ◇ određivanje dominantnog mehanizma izluživanja metala koji opisuje transport metala iz stabilizovanog sedimenta.
- ⇒ Drugi pravac istraživanja je upotreba obloženog (stabilizovanog) nano nula valentnog gvožđa kao metode za tretman zagađenog sedimenta *in-situ*. Cilj ovog dela ispitivanja je mogućnosti primene nano nula valentnog gvožđa obloženog sa bentonitom, kaolinitom i karboksimetil celulozom za stabilizaciju zagađenog sedimenta na lokaciji (*in-situ*). Zatim, određivanje potencijalnog rizika ovako stabilisanog sedimenta po životnu sredinu primenom sekvencijalne ekstrakcione procedure i ekstrakcija u jednom koraku.

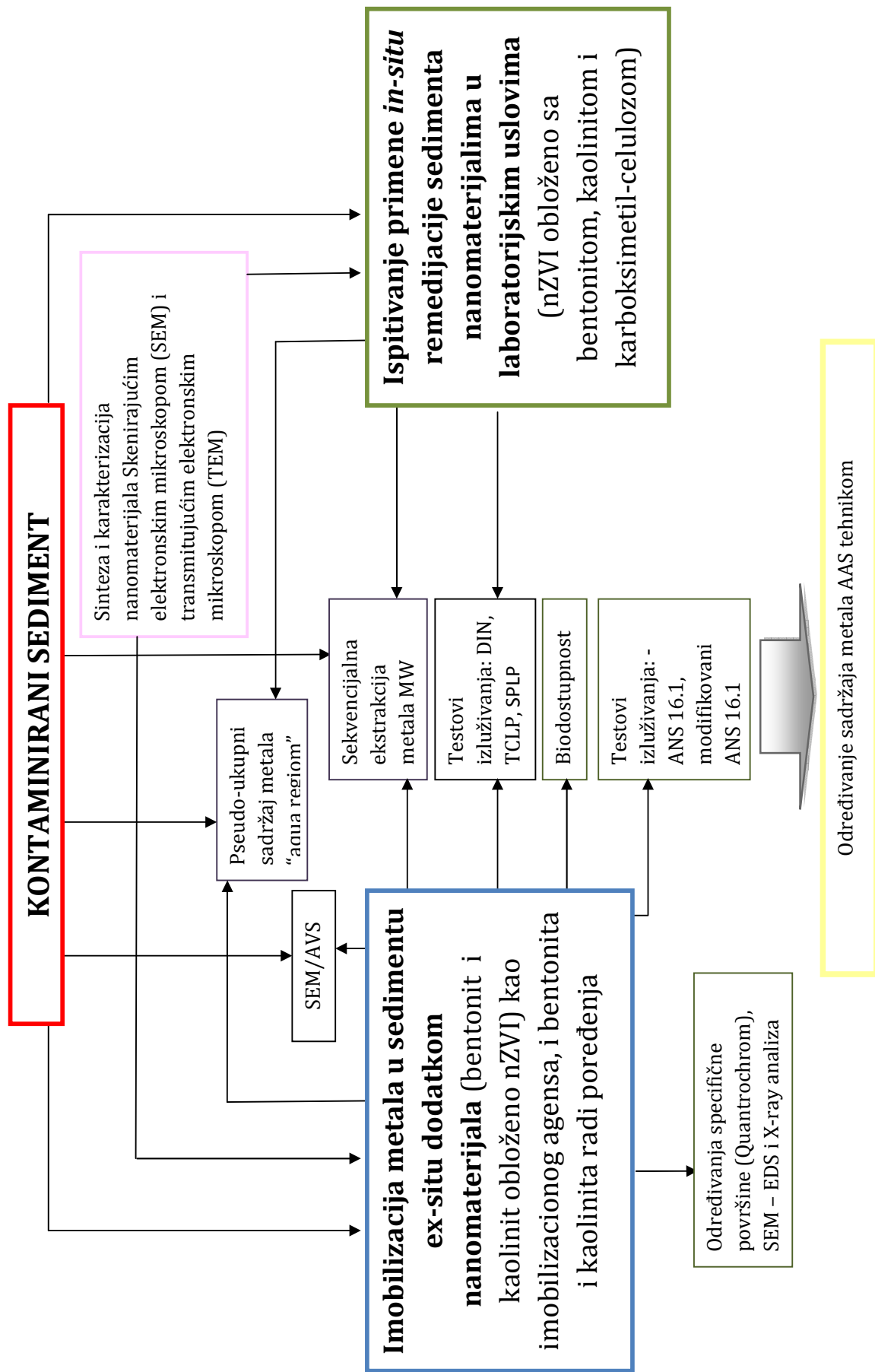
4.1. Plan ispitivanja

Za ocena kvaliteta sedimenta, koji je korišćen za ispitivanje primene obloženog nZVI za imobilizaciju toksičnih metala, korišćene su sledeće metode:

- određivanje granulometrijskog sastava,
- sadržaj organskih materija u sedimentu,
- sadržaj suve materije,
- analiza pseudo-ukupnog sadržaja metala,
- procena toksičnosti/biodostupnosti metala u sedimentu na osnovu odnosa kiselog volatilnog sulfida i simultano ekstrahovanih metala,
- procena toksičnosti metala u sedimentu na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure.

Šema plana eksperimenta je prikazana na slici 15. Istraživanja su bila usmerena na:

- 1) sintezu i karakterizaciju nanomaterijala skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) i transmitujućim elektronskim mikroskopom (TEM);
- 2) procenu toksičnosti/biodostupnosti metala u tretiranom sedimentu na osnovu odnosa kiselog volatilnog sulfida i simultano ekstrahovanih metala, kao i na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure;
- 3) ocenu efikasnosti svakog tretmana koji ima za cilj imobilizaciju metala u kontaminiranom sedimentu na osnovu određenih faktora (kumulativne frakcije metala, LX indeksa, TCLP, DIN i SPLP testova izluživanja, određivanje biodostupnosti);
- 4) ocenu dugoročnog stepena izluživanja metala iz tretiranih smeša, određivanjem koeficijenta difuzije (D_e);
- 5) određivanje glavnog mehanizma izluživanja (spiranje, difuzija, rastvaranje);
- 6) poređenje koncentracija metala u rastvoru sa maksimalno dozvoljenim koncentracijama aktuelnih pravilnika;
- 7) poređenje rezultata efikasnosti imobilizacije metala sa nanomaterijalima (nZVI stabilizovano sa bentonitom i kaolinitom) i konvencionalnim materijalima za imobilizaciju (bentonit i kaolinit) uz karakterizaciju pomoću SEM-EDS, SEM-EDX i X-ray analiza; i
- 8) poređenje koncentracije metala u sedimentu, nakon *in-situ* tretmana, sa propisanim graničnim vrednostima.



Slika 15. Šematski prikaz plana istraživanja

4.2. Imobilizacioni agensi

Kaolinit i bentonit su izabrani za oblaganje (stabilizaciju) nano nula valentnog gvožđa jer predstavljaju dva ekstrema fizičko-hemijskog ponašanja glina, baziranog na veličini kontaktne površine i kapaciteta izmene katjona (cation exchange capacity) CEC (*Dermatas et al., 2004*).

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

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

Gline su okarakterisane sa aspekta kapaciteta izmene katjona (cation exchange capacity) CEC (*USEPA 9080, 1986*) i Brunauer–Emmett–Teller (BET) specifične površine adsorpcionom-desorpcionom izotermom u 87 K Ar (Quantachrome Autosorb iQ2)

Drugi tip materijala korišćen za oblaganje (stabilizaciju) nano nula valentnog gvožđa bio je polimer karboksimetil celuloza (CMC). Struktura CMC-a se zasniva na celuloznom polimeru β-(1->4)-D-glukopiranoze. Različito pripremanje može imati za posledicu različite stepene supstitucije, ali generalno je u rangu oko 0,6 – 0,95 derivata po monomernoj jedinici. CMC molekuli su nešto kraći, u proseku, od native celuloze sa neravnomernom derivatizacijom dajući oblasti sa velikim i manjim supstitucijama. Ove supstitucije su uglavnom 2-O- i 6-O-povezane, a zatim po redosledu važnosti od 2,6-di-O-, pa 3-O-, 3,6-di-O-, 2,3-di-O- i na kraju 2,3,6-tri-O-. CMC molekuli na niskim koncentracijama su uglavnom raspostranjeni u ravni, ali u većim koncentracijama molekuli se preklapaju i namotavaju, i na visokim koncentracijama, upletu i postaju termo-reverzibilni gelovi. Povećanje jonske snage, smanjenje pH i smanjenje viskoznost uzrokuju da polimeri postaju koturovima. Molarna težina korišćene karboksimetil celuloze iznosila je 90 kg/mol.

4.2.1. Sinteza nanomaterijala

Stabilizovano nZVI je pripremljeno korišćenjem konvencionalne metode redukcije tečne fazne. Metoda redukcije gvožđa borhidrida u prisustvu materijala koji se koristi za stabilizaciju. Materijal za oblaganje se stavi u reaktor i suspenduje u destilovanoj vodi sat vremena. Sve vreme se kroz rastvor pušta N₂ gas da bi se izbegla oksidacija. Rastvor gvožđa se pravi rastvaranjem FeCl₃·6H₂O u sistemu etanol-voda (332 ml, 4:1 v/v), stavi se u reaktor i meša na magnetnoj mešalici pola sata. Sveže pripremljen NaBH₄ se dodaje kap po kap u reaktor uz kontinualno mešanje sve dok se reakcija odvija.

4.3. Metode analize opštih parametara 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.

Pseudo-ukupni sadržaj metala u sedimentu određen je u uzorcima sedimenta digestiranim po metodi EPA 3051a mikrotalasnom digestijom (Milestone, star E) zatim su uzorci analizirani plamenom AAS tehnikom (Perkin Elmer AAnalyst™ 700) na sadržaj ukupnih metala Cr, Ni, Cu, Pb i Zn u skladu sa procedurom EPA 7000B; sadržaj As analiziran je grafitnom AAS tehnikom (Perkin Elmer AAnalyst™ 700) u skladu sa procedurom EPA 7010. Praktične granice kvantitacije (PQL) određivanja metala u sedimentu su (mg/kg) prikazane u tabeli 16. Sve vrednosti su izražene u odnosu na suhu materiju.

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

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

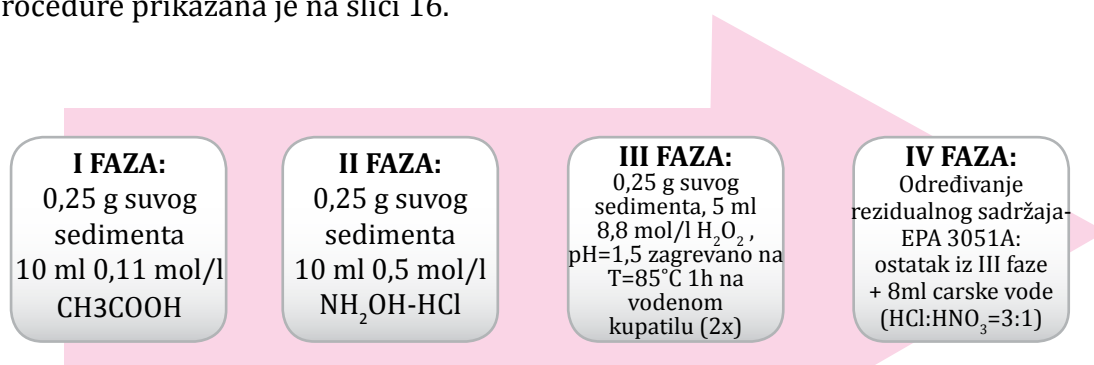
Granulometrijski sastav sedimenta je određen standardnim metodama mehaničke analize u laboratoriji: metodom standardnih sita i metodom sedimentacije (primenjen je modifikovani metod ISO 11277). Uzorci su prethodno osušeni na 105°C a potom su mehanički prosejani na mašini za prosejavanje. Korišćena je serija sita od 2, 1, 0,2, 0,1, 0,02, 0,01, 0,002 i 0,001 mm. Izmerene su mase uzorka zaostalog na svakom situ.

4.4. 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 et al., 1990; 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 ispiralice su spojeni i sulfidi su određivani standardnom titrimetrijskom metodom po USEPA 9034 (USEPA, 1996b). Zaostali zakišljen rastvor je profiltriran i u njemu su određeni na AAS simultano ekstrahovani metali (SEM). Rezultati su dati u odnosu na suhu masu sedimenta.

4.5. Procedura sekvencijalne ekstrakcije

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



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

4.6. Priprema smeša sedimenta i obloženog nZVI

Sediment je najpre osušen na 105°C a zatim mešan sa imobilizacionim agensima prema šemi predstavljenoj u tabeli 17.

Tabela 17. Sastav smeša sedimenta i imobilizacionih agenasa

SMEŠA	Masa (g)		
	nZVI stabilizovano kaolinitom	nZVI stabilizovano bentonitom	Sediment
KnZVI 0.04%	0,22	-	600
KnZVI 0.2%	1,1	-	600
KnZVI 0.4%	2,2	-	600
KnZVI 0.8%	4,4	-	600
KnZVI 1.2%	6,6	-	600
BnZVI 0.04%	-	0,22	600
BnZVI 0.2%	-	1,1	600
BnZVI 0.4%	-	2,2	600
BnZVI 0.8%	-	4,4	600
BnZVI 1.2%	-	6,6	600

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

Za primenu nanomaterijala kao imobilizacionih agenasa pri in situ testiranju u laboratorijskim uslovima, takođe je sediment osušen na 105°C a zatim mešan sa imobilizacionim agensima prema šemi predstavljenoj u tabeli 18.

U male posude sa 750g zagađenog sedimenta ubrizgavan je nanomaterijal. Nakon injekcije nanomaterijala, mešanjem sedimenta, izvršena je potpuna raspodela nanomaterijala u sedimentu. Izvršena je i modifikacija uslova tako što se umesto vode koja se nalazila iznad smeše sedimenta i nanomaterijala, korišćeni rastvori sirćetne kiseline (AA) pH vrednosti 3,25 i rastvor huminskih kiselina (HA) sa vrednosti TOC od 20 mg/l. Ovo je urađeno da bi se simulirali uslovi koji oponašaju kisele kiše, odnosno uslove u realnom sistemu i u slučaju rastvora huminskih kiselina sa ciljem simulacije uslova velikog organskog opterećenja do kojeg bi moglo doći u slučaju akcidentnih situacija (na primer poplava) i generalno uslova koji se stvaraju u prirodi pri raspadanju organskog materijala (lišće, trava, itd.).

Tabela 18. Sastav smeša sedimenta i imobilizacionih agenasa korišćen pri in-situ procesu u laboratorijskim uslovima

SMEŠA	Masa (g)			
	nZVI stabilizovano sa kaolinitom	nZVI stabilizovano sa bentonitom	nZVI stabilizovano sa CMC	Sediment
KnZVI 0.2%	1,4	-	-	750
KnZVI 0.4%	2,8	-	-	750
KnZVI 1.2%	8,3	-	-	750
BnZVI 0.2%	-	1,4	-	750
BnZVI 0.4%	-	2,8	-	750
BnZVI 1.2%	-	8,3	-	750
CMCnZVI 0.2%	-	-	1,4	750
CMCnZVI 0.4%	-	-	2,8	750
CMCnZVI 1.2%	-	-	8,3	750

Uzorci su uzimani na zadatim vremenskim intervalima: svakih 7 dana u toku četiri nedelje, i analizirani pomoću AAS tehnikom (Perkin Elmer AAnalyst™ 700) na ukupni sadržaj metala u skladu sa procedurom EPA 7000B i EPA 7010.

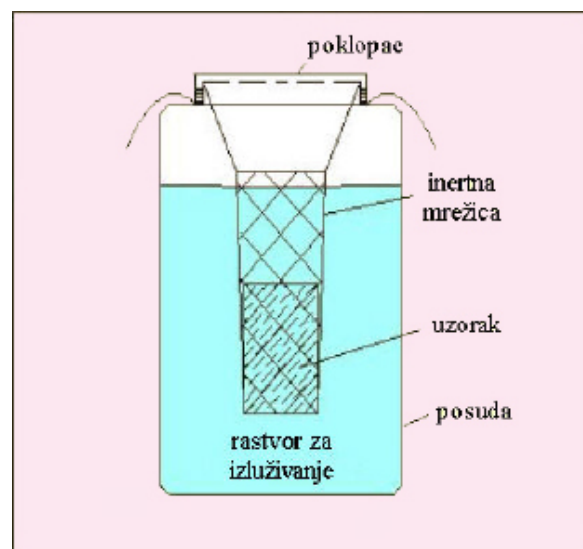
4.7. Testovi izluživanja

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

Ovaj test je izveden na sobnoj temperaturi sa dejonizovanom vodom kao agensom za izluživanje. Uzorci su smešteni u inertne plastične mrežice i postavljeni u visećem položaju u plastičnu posudu sa destilovanom vodom, pri čemu je odnos tečnost/čvrsto (L/S) bio 10:1 ($l\ kg^{-1}$) (slika 17). Test je rađen pod semidinamičkim uslovima pri čemu je monolit potapan u svež rastvor destilovane vode nakon 2, 7, 24, 48, 72, 96, 120, 456, 1128 i 2160 sati, a u rastvoru nakon izluživanja i filtriranja na membranskom filteru ($0,45\ \mu m$) određena je koncentracija metala AAS ili ICP-MS tehnikom.

Izvršena je i modifikacija ovog testa, pa su kao rastvori za izluživanje korišćeni sirćetna kiselina (AA) pH vrednosti 3,25 i rastvor huminskih kiselina (HA) sa vrednosti TOC od 20 mg/l, Ovo je urađeno da bi se simulirali uslovi u realnim sistemima.

Slika 17. Semi dinamički test izluživanja



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

Za nemački standardni test izluživanja (DIN 38414-4) uzorci su usitnjeni do maksimalne veličine čestica od 10 mm. Izluživanje je urađeno sa dejonizovanom vodom tokom 24 h na kontinualnoj mešalici. Odnos tečnost/čvrsto bio je 10:1 (l/kg).

4.7.3. TCLP test izluživanja

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, 1996): 5 g usitnjenog uzorka se prenese u erlenmajer, doda se 96,5 ml destilovane vode, erlenmajer se pokrije sahatnim staklom i intenzivno meša 5 minuta. Nakon mešanja, izmeri se pH vrednost smeše. Ako je pH uzorka ≤ 5 koristi se ekstrakcioni fluid #1 (5,7 ml glacijalne sirćetne kiseline i 64,3 ml 1 N NaOH u 1 l vode; $\text{pH}=4,93\pm 0,05$). Ukoliko je pH veće od 5, u erlenmajer se dodaje 3,5 ml 1N HCl, promeša i zatim zagreva na temperaturi od 50 °C tokom 10 minuta. Nakon 10 minuta, erlenmajer se skida s vodenog kupatila i ostavlja da se ohladi na sobnu temperaturu. Nakon hlađenja, ponovo se meri pH vrednost smeše. Ukoliko je $\text{pH}\leq 5$ koristi se ekstrakcioni fluid #1, a ukoliko je pH veće od 5 koristi se ekstrakcioni fluid #2 (5,7 ml glacijalne sirćetne kiseline razblaženo u 1 l vode; $\text{pH}=2,88\pm 0,05$).

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

4.7.4. SPLP test (Synthetic Precipitation Leachng Procedure)

Korišćeni ekstrakcioni fluid je smeša kiselina sastavljena od sumporne i azotne kiseline (60:40 w/w) pri pH vrednosti od 4,2 i L/S odnosu 20:1. Uzorci su mućkani 18 ± 2 h, nakon čega je izmeren pH ekstrakta a zatim je vršena filtracija kroz membranski (0,45 μm) filter. Filtrat je zatim konzervisan sa azotnom kiselinom nakon čega je analiziran na sadžaj metala AAS (Perkin Elmer AAnalyst™ 700).

4.7.5. Određivanje biodostupnosti sa HCl

Za ekstrakciju hlorovodoničnom kiselinom odmereno je 0,5 g suvog sedimenta u koje je dodato 10ml 10mol/l HCl. Ekstrakcija je rađena tokom 1h na kontinualnoj mešalici pri $T=20^{\circ}\text{C}$.

4.8. Karakterizacija nanomaterijala i smeša sa sedimentom

Za određivanje unutrašnjeg i spoljašnjeg prečnika ispitivanog stabilizovanog nZVI korišćena je transmisiona elektronska mikroskopija (TEM, Philips CM 10). Suspenzije nanomaterijala pripremljena je u metanolu i jedna kap metanolnog rastvora dodata je na bakarnu rešetku. Nakon sušenja, uzorci su analizirani.

Skenirajući mikroskop koristi se za izuzetno precizno određivanje površinske i prostorne strukture materijala. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM, Hitachi S-4700 Type II) sa energo-disperzivnom rendgenskom spektrometrijom (EDS, Röntec QX2) i energetski dispergovanom sa rendgenskom difrakcijom (EDX, Röntec QX2) je korišćena za određivanje procentualnog sadržaja metala na površini i određivanje morfologije smeša. Izvršena je posebna priprema, koja je zahtevala nanošenje nanometarskog sloja provodnog materijala kao što su zlato ili srebro na uzorak, i nakon toga je izvršena analiza.

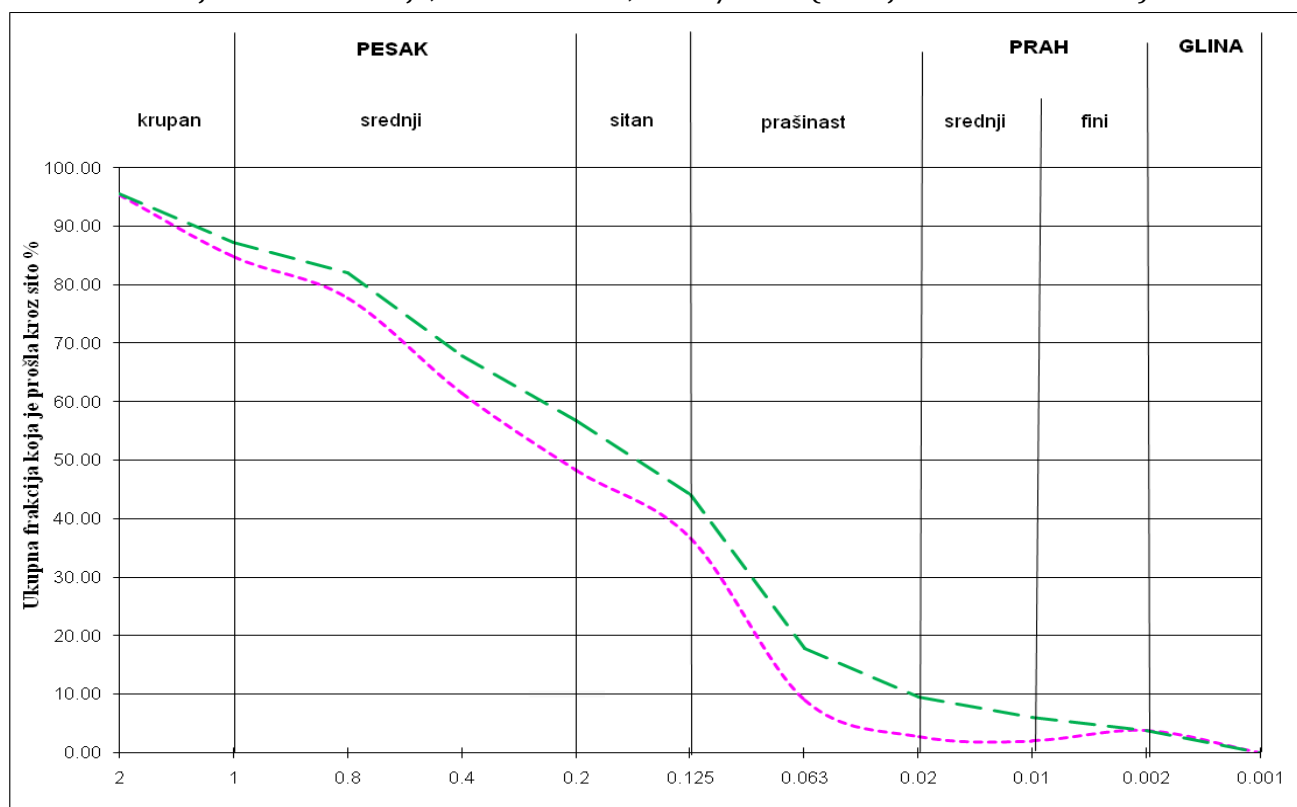
Rendgenska difrakcija (XRD, Rigaku MiniFlexII, Desktop X-RAY diffractometer) je korišćena za identifikaciju metalnih oksida i hidroksida u smešama sedimenta i nanomaterijala. Analiza je izvedena na sobnoj temperaturi, na predhodno sprášenom uzorku. Merenja su rađena u 2θ opsegu od $10-90^\circ$, sa korakom od $0,02$ i ekspozicijom 10 s. Dobijeni difraktogram je korišćen za identifikaciju metalnih oksida i hidroksida u smešama. Identifikacija jedinjenja izvršena je primenom biblioteke Pcpdfwin, Version 2.4. JCPDS-ICDD.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. Karakteristike sedimenta

Procenat suve materije u uzorcima sedimenta koji je korišćen za ispitivanje primene novih materijala (u ovom slučaju nZVI) kao imobilizacionih agenasa kretao se u opsegu 9,1 – 12%. Sediment je poticao iz ekološki najugroženije deonice vodotoka Nadele. Sadržaj organske materije se kretao oko 5,8 - 16,3 %. Granulometrijski sastav sedimenta je prikazan na slici 18. Mineralni deo frakcije manje od 2 μm je od 0,5 - 3,5 % suve mase sedimenta, a frakcije 2 – 63 μm od 8,54-14,36 % suve mase sedimenta (vidi Prilog P1).

Podaci o veličini čestica sedimenta (udeo frakcije gline – ispod 2 μm) i sadržaju organske materije korišćeni su za korekciju analitički određenih koncentracija metala, kako bi se moglo izvršiti određivanje klase sedimenta. Klasifikacija sedimenta je uređena prema našoj Uredbu o граниčnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje, *Sl.Glasniku RS, br. 50/2012* (u daljem tekstu Uredba).



Slika18. Rezultati određivanja granulometrijskog sastava sedimenta vodotoka Nadele

5.1.1. Pseudo-ukupni sadržaj metala

Pseudo-ukupni sadržaj metala u početnom uzorku sedimenta prikazan je u tabeli 19, a kvalitet sedimenta je određen prema Uredbi (*Sl.glasnik RS, br. 50/12*).

Tabela 19. Rezultati analize pseudo-ukupnog sadržaja metala sa klasifikacijom prema Uredbi (*Sl.glasnik RS, br. 50/12*)

Metali	mg/kg				
	Merena vrednost	Korigovana vrednost	Ciljana vrednost	Remedijaciona vrednost	Klasifikacija po parametru
Hrom (Cr)	420,9	709,0	100	380	4+
Nikal (Ni)	471,4	1122	35	210	4+
Bakar (Cu)	394,1	514,0	36	190	4+
Cink (Zn)	882,0	1394	140	720	4+
Arsen (As)	41,25	51,12	29	55	3
Olovo (Pb)	394,1	472,0	85	530	3

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

Prema Uredbi postoje dve numeričke vrednosti kvaliteta sedimenta: ciljna i remedijaciona. Ciljna vrednost je niža vrednost, osnovna koncentracija ispod koje se zna ili predpostavlja da element/jedinjenje ne utiču na prirodne osobine sedimenta. Remedijaciona vrednost je viša vrednost, maksimalna tolerantna koncentracija iznad koje se zahteva remedijacija.

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

Rezultati prikazani u tabeli 19. ukazuju da je zagađeni sediment 4 ili 4+ klase u odnosu na ispitivane metale.

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

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

Povišeni sadržaj metala ne mora za posledicu da ima i povišeno toksično dejstvo, ukoliko su metali geohemijskog porekla. U sedimentima sa prirodnim sadržajem metala može se ispoljiti toksično dejstvo ukoliko vladaju fizičko-hemijski uslovi u kojima su metali lakše rastvorljivi ili ukoliko su metali vezani za faze iz kojih se mogu lako osloboditi. Da bi se upotpunila slika o toksičnosti metala u sedimentu u ovom radu primenjena je metoda sekvencijalne ekstrakcije metala i metoda određivanja odnosa simultano ekstrahovanih metala i kiselih volatilnih sulfida ($\Sigma[SEM]/[AVS]$) da bi se stekao uvid u njihovo particionisanje po fazama.

5.1.2. Procena dostupnosti metala u sedimentu pre primene remedijacionog tretmana

5.1.2.1. Procena toksičnosti/biodostupnosti metala u sedimentu na osnovu odnosa kiselog volatilnog sulfida i simultano ekstrahovanih metala

Potencijalna mobilnost i toksičnost sedimenta je direktno povezana sa odnosom $\Sigma[SEM]/[AVS]$ za sediment (*Di Torro et al., 1992; USEPA, 2001a; 2004a*).

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 et al., 1993, Ankley et al., 1996; USEPA, 2004a*).

Potvrđeno je da ovi metali (*Di Toro et al., 1990*) ne pokazuju toksičnost sve dok se rezervoar sulfida 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 ($[AVS]$, $\mu\text{mol/g}$) poredi se sa sumom SEM molarnih koncentracija ($[SEM]$, $\mu\text{mol/g}$) 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 $\Sigma[SEM]/[AVS] < 1$, akutna toksičnost usled teških metala postaje malo verovatna. S druge strane, sediment se može smatrati potencijalno toksičnim kada je odnos > 1 (*Di Toro et al., 1990; Ankley et al., 1996*).

Parametri koji određuju biodostupnost/toksičnost metala u sedimentu vodotokova Nadele, koji je korišćen za ispitivanja u ovom radu, rezultati SEM i AVS analiza su prikazani u tabeli 20.

Tabela 20. Parametri koji određuju biodostupnost/toksičnost metala u sedimentu vodotoka

Uzorak	$[SEM_{Ni}]/R$	$[SEM_{Zn}]/R$	$[SEM_{Cu}]/R$	$[SEM_{Pb}]/R$	$[SEM_{Cd}]/R$	$\Sigma [SEM]$	$[AVS]$	R1	R2	R3	R4
1	8,37/ 0,818	7,44/ 0,727	6,20/ 0,606	7,62/ 0,744	0,01/ 0,001	29,63	10,23	2,89	19,4	3,12	6,21
2	3,21/ 0,459	3,66/ 0,524	4,42/ 0,63	2,95/ 0,423	0,01/ 0,001	14,26	6,99	2,04	7,27	1,84	0,68

$[SEM_i]$ ($\mu\text{mol/g}$); $R = [SEM_i]/[AVS]$; $[AVS]$ ($\mu\text{mol/g}$); $\Sigma[SEM_i] = SEM(Cd) + SEM(Cu) + SEM(Ni) + SEM(Pb) + SEM(Zn)$ ($\mu\text{mol/g}$); $R1 = \Sigma[SEM_i]/[AVS]$; $R2 = \Sigma[SEM_i] - [AVS]$; $R3 = [Fe]/[AVS]$ i $R4 = [Mn]/[AVS]$

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), verovatno negativan efekat na akvatični život (grupa 2) i bez negativnog efekta. Prema USEPA evaluaciji, kada je Σ [SEM]-[AVS] veće od 5, mesto uzorkovanja se klasifikuje kao grupa 1. Ako je odnos Σ [SEM]-[AVS] između 0 i 5, mesto uzorkovanja se klasifikuje kao grupa 2. Ako je odnos Σ [SEM]-[AVS] manji od 0, mesto uzorkovanja se klasifikuje kao grupa 3.

Na osnovu razlike između SEM i AVS definisana je klasifikacija sedimenta i njegova verovatnoća da izazove toksičnost od strane metala. Što je veća razlika SEM-AVS, veća je i verovatnoća toksičnosti od strane metala (USEPA, 2004a). Ukoliko toksičnost sedimenta ocenjujemo prema ovom kriterijumu, dolazimo do zaključka da uzorci sedimenta pokazuju verovatno negativan efekat, jer su vrednosti razlike SEM-AVS u prvom uzorku 19,4 dok su u drugom uzorku 7,27 (tabela 20).

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.

Kao što je prikazano u tabeli 20 uzorci sa Σ [SEM]/[AVS] > 1 pokazuju da se analizirani sediment može smatrati potencijalno toksičnim, a što je i u korelaciji sa klasifikacijom sedimenta po našoj Uredbi koja pokazuje visok rizik po životnu sredinu.

Međutim, ne pokazuju svi uzorci sa odnosom Σ [SEM]/[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 et al., 1996; Chapman et al., 1998). Odnosi Mn i AVS (0,68- 6,21), i posebno Fe i AVS (1,84-3,12) (tabela 20), su viši u odnosu na odnose drugih metala i AVS-a. Ovo ukazuje da odnos Σ [SEM]/[AVS] možda precenjuje dostupnost metala (Allen et al., 1993; Ankley et al., 1996, Fang et al., 2005). Kada je odnos Σ [SEM]/[AVS] > 1, druge faze koje vezuju metale postaju značajne sa aspekta njihove potencijalne biodostupnosti, pa samim tim i toksičnosti.

Sekvencijalna ekstrakciona procedura se mora koristiti kao dodatna metoda u proceni biodostupnosti metala, jer tek onda možemo konačno 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 visoke dinamičke prirode.

Metali koji su u vezani sa AVS mogu biti oslobođeni tokom oluja (pomeranje sedimenta usled turbulencije vode), izmuljavanja, oksidacije, itd. i opet mogu imati uticaj na okolinu (Fang et al., 2005). Prilikom izmuljavanja sedimenta (u ovom slučaju vodotoka Nadele iz kojeg je korišćen sediment za ova ispitivanja) 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.

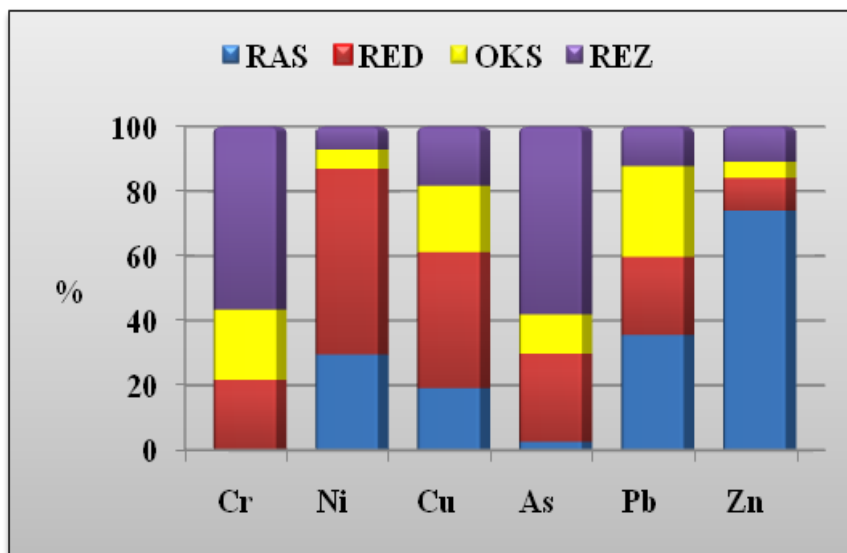
5.1.2.2. Procena toksičnosti metala u sedimentu na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure

Na osnovu podataka iz slike 19. sledi sledeći redosled mobilnosti metala na osnovu raspodele u prvoj fazi : Zn > Ni > Cr > Pb > Cu > As. Kao što je više puta naglašeno, mobilnost, toksičnost, odnosno biodostupnost metala u sedimentu varira u zavisnosti od toga za koju su fazu u sedimentu metali vezani.

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

Rezultati dobijeni modifikovanom sekvencijalnom procedurom za sediment koji je korišćen za ispitivanje primene novih materijala (u ovom slučaju nZVI) kao imobilizacionih agenasa (u

daljem tekstu početni sediment) su sumirani i prikazani na slici 19. Na y osi je prikazan procenat ekstrakcije u odnosu na pseudo-ukupni sadržaj metala. Konstatovano je sledeće smanjenje mobilnosti metala: Zn > Ni > Pb > Cu > As > Cr. Procenat ekstrahovanih, lakše mobilnih metala u ovoj fazi ekstrakcije kreće se od 74% za Zn do 0,33 % za Cr od ukupne koncentracije metala.



Slika 19. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure u početnom sedimentu

Prema kodu procene rizika (Jain, 2004), u početnom uzorku sedimenta, kao što se može videti na slici 19, cink i olovo pokazuju visok rizik po akvatične sisteme sa procentualnim udelom u izmenljivoj i karbonatnoj frakciji 74% i 35,6%, respektivno. Sa aspekta bakra i nikla (19,2% i 29,5%, respektivno) sediment pokazuje umeren rizik za akvatične sisteme, dok arsen (2,5%) pokazuju nizak rizik, i hrom ne predstavlja rizik po akvatične sisteme sa 0,33% u karbonatnoj frakciji.

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

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

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

Cu i Ni pokazuju sličan trend i podjednako su u visokom procentu vezani u redukovanoj fazi (57 i 42% respektivno) i na osnovu toga se može zaključiti da predstavljaju umereno mobilne metale, koji bi se mogli osloboditi u akvatičnu sredinu usled promene u redukcionim uslovima (Alloway, 1995; Ščančar et al., 2000).

Olovo pokazuje najveći afinitet vezivanja za treću, oksidovanu fazu, odnosno u najvećem procentu se nalazi vezan za organsku materiju i sulfide (28 %).

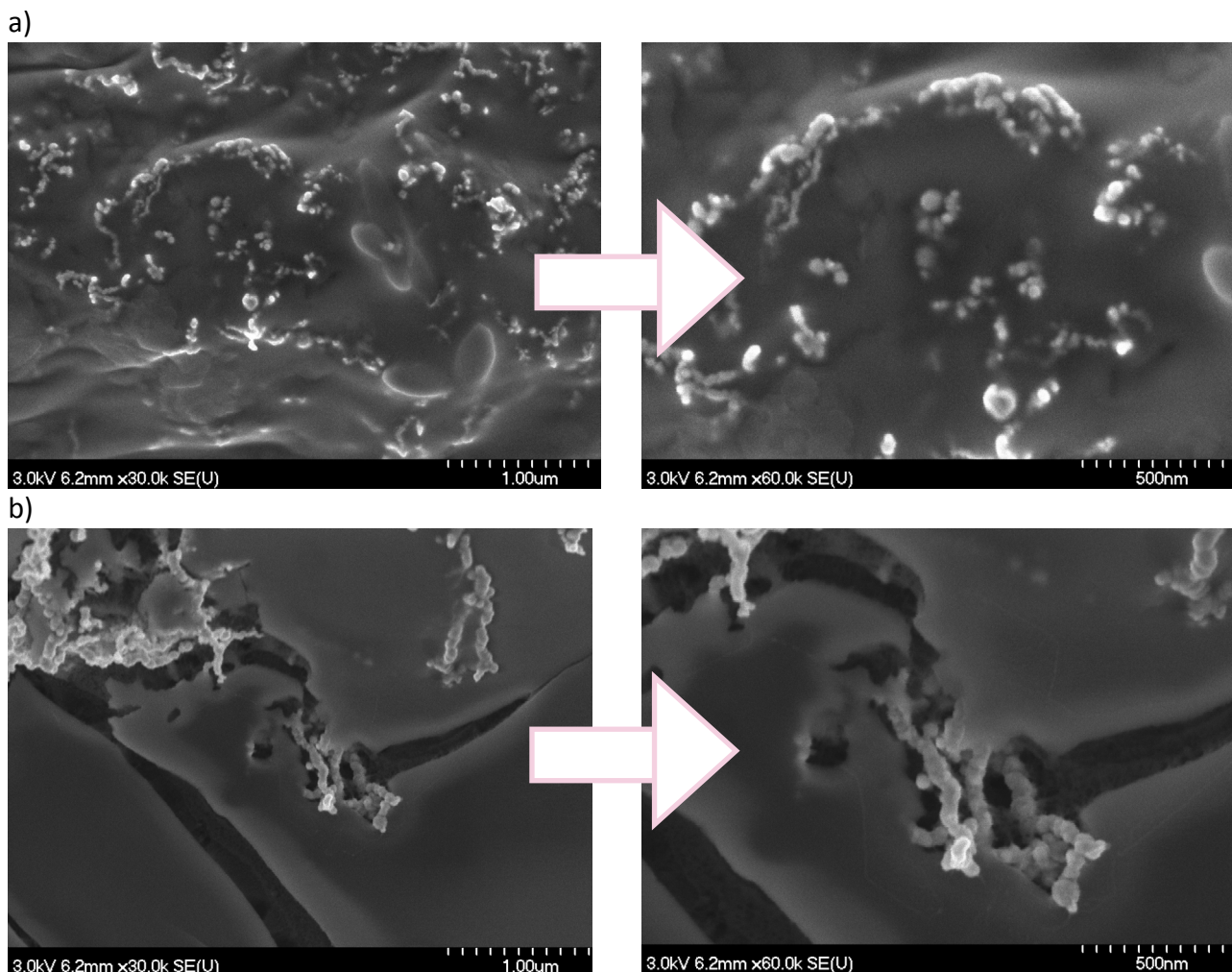
Hrom i arsen se dominantno nalaze u rezidualnoj frakciji (56,6 i 58,1%), pa tako i predstavljaju najmanje mobilne i najmanje dostupne metale (Pueyo, 2008; Jamali et al., 2009).

5.2. Karakterizacija nZVI stabilizovanog pomoću bentonita, kaolinita i CMC

nZVI može da se sintetiše na više načina odnosno metoda, uključujući sonohemijsku metodu, elektrohemijske metodu, metod redukcije gasne faze, i metod redukcije tečne faze (Wang i Zhang, 1997; Uegami et al., 2003). Najčešća metoda sinteze nZVI koji se dalje koristi za remedijaciju je redukcija tečne faze, koja je i korišćena u ovom radu. nZVI čestice sintetizovane ovom metodom brzo razvijaju ljusku oko jezgra čestice zbog reakcije sa vazduhom ili vodom, ali se mogu razlikovati u veličini i površini čestice, stepenu kristalizacije, debljini i sastavu oksidovane ljuske (Nurmi et al., 2005).

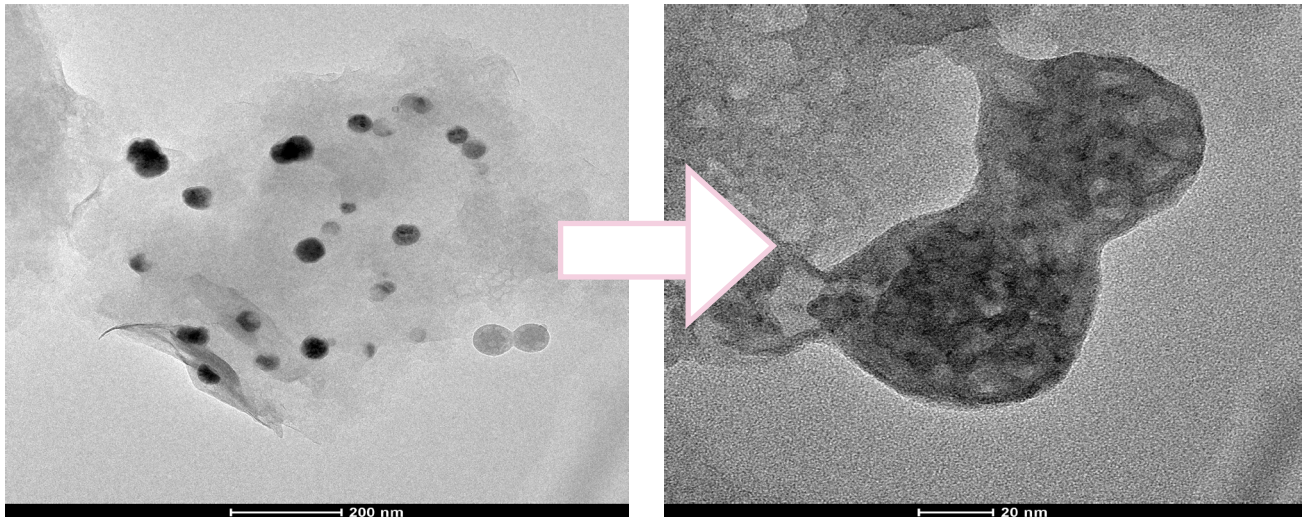
Kao material za oblaganje (stabilizaciju) nZVI odabrani su kaolinit i bentonit jer predstavljaju dva ekstremna fizičko-hemijska ponašanja glina, na šta ukazuju i podaci veličine specifične površine kao i podaci kapaciteta izmene katjona. Rezultati BET specifične površine za kaolinit iznose $13,82 \text{ m}^2/\text{g}$, dok za bentonit BET specifična površina iznosi $39,53 \text{ m}^2/\text{g}$. Rezultati kapaciteta izmene katjona (CEC) za kaolinit iznosi $19,1 \text{ meq}/100\text{g}$, dok za bentonit iznosi $70,4 \text{ meq}/100\text{g}$.

nZVI podleže agregaciji i formira strukturu nalik lancu, što dalje rezultira smanjenje reaktivnosti nZVI-a. Oblaganjem nZVI se smanjuje agregacija i povećava mehanička čvrstoća. Slike SEM-a i TEM-a pokazuju distribuciju i morfologiju nanočestica nZVI u prisustvu bentonita i kaolinita (slika 20 i 21). Kao što se može videti sa slika, oblaganje nZVI pokazuje dobar primer disperzije na površini bentonita i kaolinita, čime se aglomeracija nZVI čestica smanjuje. Prečnici stabilizovanog nZVI se kreću od 20-90nm.

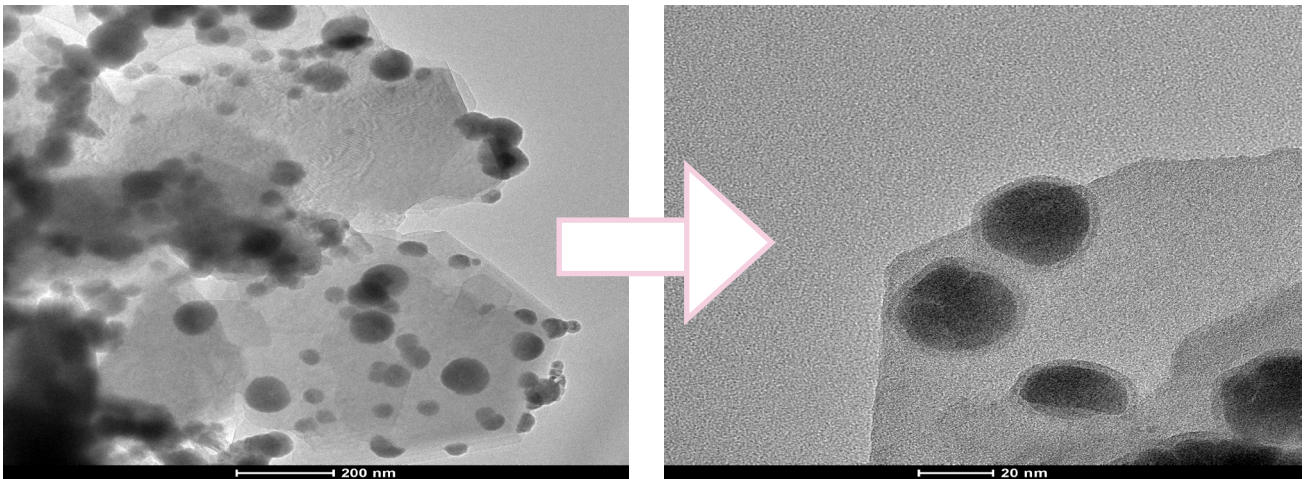


Slika 20. SEM slike a) nZVI obloženog bentonitom, b) nZVI obloženog kaolinitom

a)

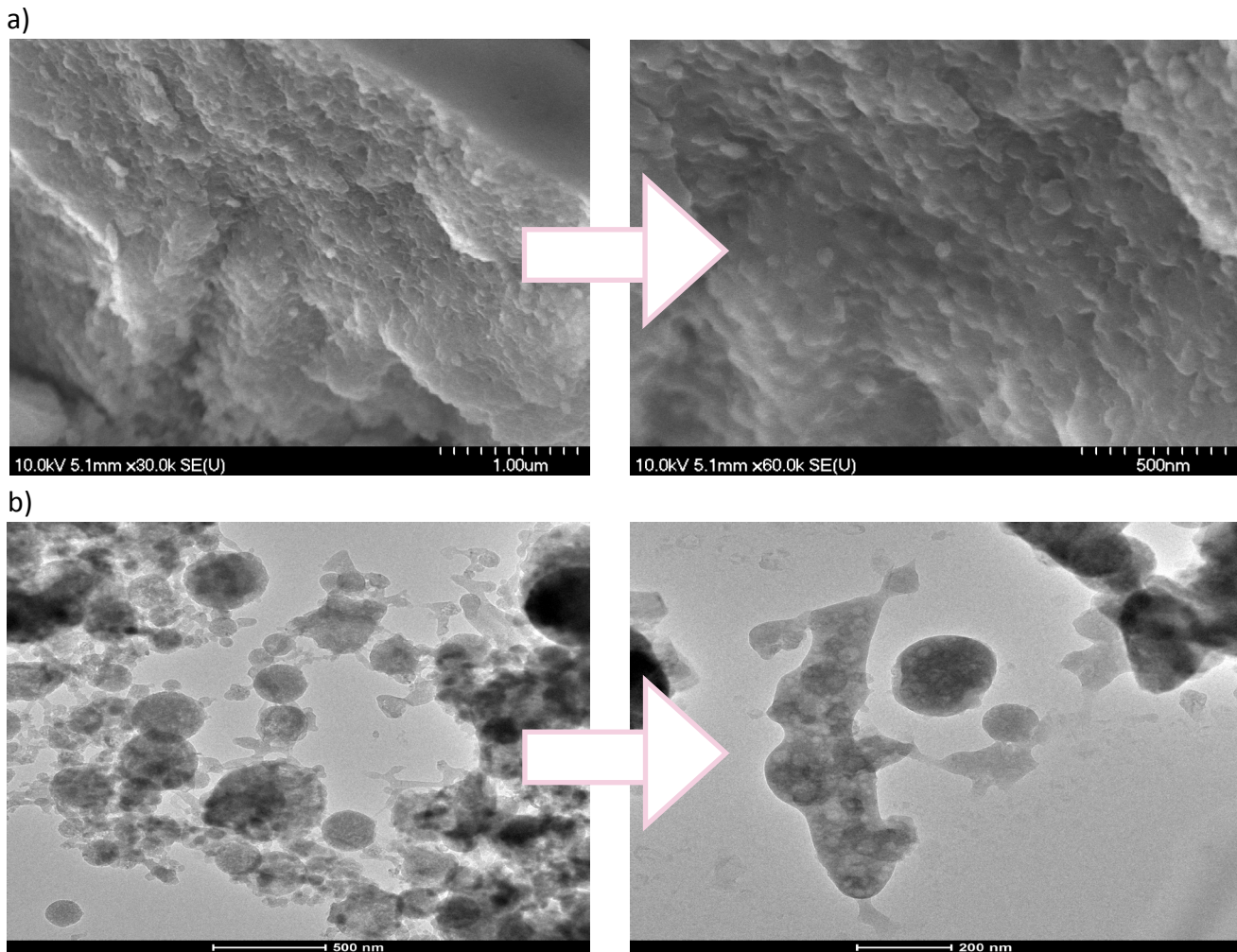


b)



Slika 21. TEM slike a) nZVI obloženog bentonitom, b) nZVI obloženog kaolinitom

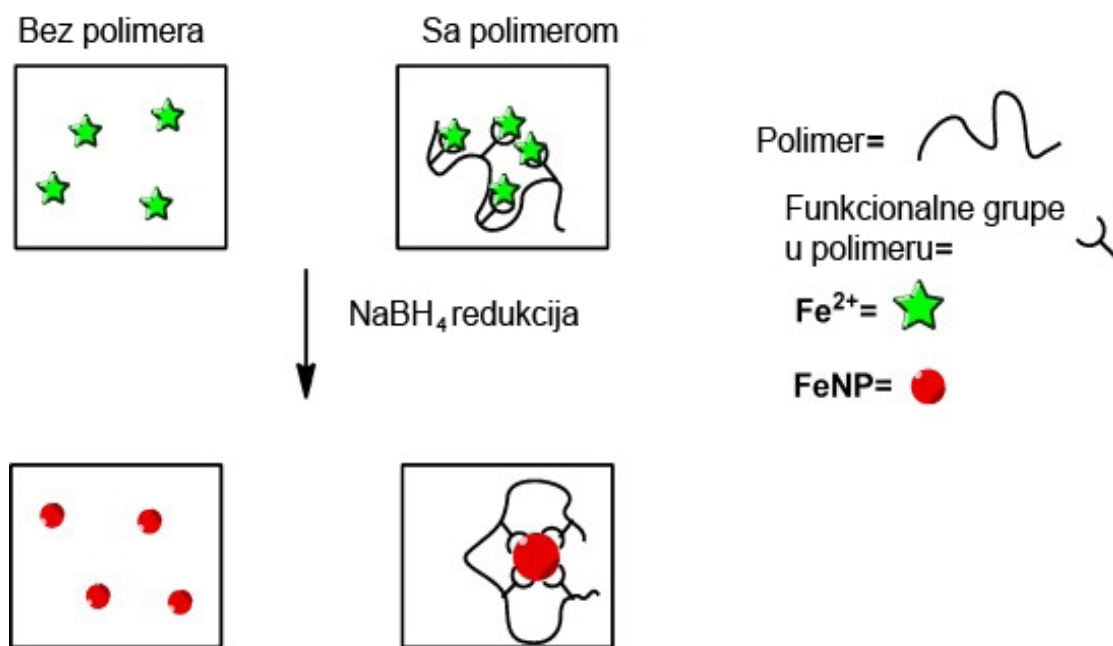
Veličine čestica obloženog nZVI sa CMC dobijenih analizom na TEM-u prikazane su na slici 22. CMC-nZVI su imale prosečanu veličinu 40-100 nm i bile su relativno homogene, dobro rasejane kao što je prikazano u TEM slikama (slika 22b). Pojava multimodalne raspodele veličine čestica tokom sinteze je pod uticajem karakteristika polimera kao što su molekularna težina, površinski potencijal, i debljine sloja polimera (*Ditsch et al., 2005*). Veličina nZVI čestica takođe zavisi od postupka sinteze. Mada, pojedini koraci prilikom pripreme uzoraka za TEM, poput sušenja nZVI suspenzije na TEM rešetki mogu da dovedu do poboljšanja nZVI agregacije, a pojedinačne čestice se i pored toga razlikuju na slikama tako da se može odrediti nominalna veličina čestica (*Domingos et al., 2009*).



Slika 22. a) SEM slike nZVI obloženog sa CMC, b) TEM slike nZVI obloženog sa CMC

Cirtiu et al., (2011) su zaključili da prisustvo čestica polimera tokom sinteze rezultira širokim spektrom veličina. Sve polimer-nZVI pokazalo se da su veće od golih nZVI (59,1 nm), što je interesantna karakteristika, jer obično prisustvo polimera rezultira formiranje manjih čestica nego u odsustvu polimera. Ova karakteristika se objašnjava steričkim preprekama koje se nalaze na površini polimera prema dolaznim česticama prekursora, koje se dešavaju u toku rasta čestice. Nasuprot tome, polimeri helata i koordinirani joni su u interakciji pre in situ redukcije. To rezultira veštačkoj "koncentracija" gvožđa u zoni polimera, kao što je prikazano po slici 23.

Takođe *Cirtiu et al.*, (2011) su pokazali da u slučaju menjanja doze CMCa menja se i veličina monodisperzne čestice u rasponu od 5 do 129 nm. Imajući u vidu da veličina igra važnu ulogu u reaktivnosti i transportu nZVI u površinskim poroznim medijima, to otvara mogućnost za selektivne sinteze prema veličini čestice i potrebama procesa remedijacije na različitim lokacijama. Iz to razloga je u radu korišćen odnos Fe i materijala 1:1, što se prema literaturi pokazalo kao jedan od najefikasnijih odnosa (*Wang et al.*, 2010).



Slika 23. Predloženi mehanizam uticaja helatnog polimera na veličinu nanočestica gvožđa (Cirtiu et al., 2011)

6. TRETMAN KONTAMINIRANOG SEDIMENTA SA B-nZVI i K-nZVI

Stabilizacija je jedan od najefikasnijih načina da se smanji dostupnost metala u sedimentu pretvaranjem toksične ili potencijalno opasne faze u manje opasnu (Dermatas et al., 2004; Dutre i Vandecasteele, 1998). Za gvožđe je već dobro poznato da bi moglo efikasno da obavlja imobilizaciju metala. Nekoliko oblika gvožđa u čvrstoj fazi je proučavano kao materijal za imobilizaciju metala u sedimentu hemijskom fiksacijom, na primer, solima gvožđa (Waren i Allovaiom, 2003), slabo-kristalnim gvožđe oksihidroksidima (Garcia-Sanchez et al., 2002; Richmond et al., 2004), i mineralima oksida gvožđa (Dixit i Hering, 2003, Zeng, 2003). Nedavno, nano nula valentno gvožđe je, takođe, počelo uspešno da se koristi za remedijaciju lokacija kontaminiranih toksičnim metalima (Bang et al., 2005; Jönsson and Sherman, 2008; Lien and Wilkin, 2005).

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

Danas se, prvenstveno, zbog visoke reaktivnosti nZVI oblaže glinama i tako pospešuje upotrebu ovakvih materijala za remedijaciju sedimenta.

6.1. Procena toksičnosti/biodostupnosti metala u sedimentu na osnovu odnosa kiselog volatilnog sulfida i simultano ekstrahovanih metala nakon tretmana

Parametri koji određuju biodostupnost/toksičnost metala u sedimentu (rezultati SEM i AVS analiza) uzoraka izmuljenog sedimenta tretiranog sa nZVI obloženim kaolinitom i bentonitom nakon „starenja“ od 28 dana prikazani su u tabeli 21.

I pored visoke koncentracije metala u svim smešama, kao što se vidi iz tabele 21, odnos $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ u većini smeša je > 1 , što nam govori da se sediment i dalje može smatrati potencijalno toksičnim i biodostupnim. Izuzetak su smeše sedimenta sa 0,8% K-nZVI i 0,2% B-nZVI u kojima je odnos $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}] < 1$, što nam govori da akutna toksičnost metala postaje malo verovatna. Međutim, u tom slučaju druge faze koje vezuju metale postaju značajne sa aspekta njihove potencijalne biodostupnosti, pa samim tim i toksičnosti.

Prema USEPA kriterijumima, uzorak sa $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}] < 0$ pripada grupi 3, sa "nemogućim negativni uticaji na akvatični život" (USEPA, 2004a). Smeše sedimenta i nZVI obloženog sa kaolinitom su se pokazale mnogo bolje jer ne pokazuju negativne efekte na akvatačni život ili su ti efekti u nekim smešama mogući jer spadaju u 2 grupu po USEPA kriterijumima. Dok smeše sedimenta i nZVI obloženog sa bentonitom pokazuju verovatan negativan efekat na akvatačni život i spadaju u 1 grupu po USEPA kriterijumima. Izuzetak predstavlja smeša sa 0,2% B-nZVI koja spada u 3 grupu sa nemogućim efektom na akvatačni život.

Tabela 21. Parametri koji određuju biodostupnost/toksičnost metala u sedimentu

Smeša	[SEM _{Ni}]/R	[SEM _{Zn}]/R	[SEM _{Cu}]/R	[SEM _{Pb}]/R	[SEM _{Cd}]/R	Σ [SEM]	[AVS]	R1	R2	R3	R4
0,04 %K-nZVI	8,70/0,300	2,21/0,076	12,22/0,421	8,25/0,284	0,01/0,001	31,38	28,99	1,08	2,39	0,96	0,33
0,2% K-nZVI	3,81/0,279	2,35/0,172	5,06/0,371	3,52/0,258	0,01/0,001	14,76	13,65	1,08	1,11	1,02	0,36
0,4% K-nZVI	3,85/0,253	2,65/0,174	5,27/0,347	3,61/0,238	0,01/0,001	15,40	15,20	1,01	0,20	0,92	0,29
0,8% K-nZVI	5,35/0,306	3,01/0,172	4,04/0,231	3,96/0,227	0,01/0,001	16,37	17,47	0,94	<0,01	1,81	0,55
1,2% K-nZVI	6,00/0,323	3,85/0,207	4,20/0,226	4,49/0,242	0,01/0,001	18,56	18,60	1,00	<0,01	1,70	0,53
0,04% B-nZVI	9,43/0,510	6,58/0,356	6,03/0,326	7,40/0,400	0,01/0,001	29,45	18,49	1,59	10,96	1,70	0,50
0,2% B-nZVI	9,55/0,319	6,95/0,232	5,03/0,168	7,32/0,244	0,01/0,001	28,86	29,94	0,96	<0,01	1,06	0,37
0,4% B-nZVI	9,64/0,396	7,32/0,301	11,74/0,483	7,48/0,307	0,01/0,001	36,19	24,33	1,49	11,86	1,30	0,43
0,8% B-nZVI	9,33/0,401	7,12/0,307	7,34/0,316	7,24/0,312	0,01/0,001	31,03	23,23	1,34	7,80	1,35	0,43
1,2% B-nZVI	9,51/0,414	7,29/0,318	5,13/0,223	7,31/0,319	0,01/0,001	29,26	22,96	1,27	6,30	1,36	0,42

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

6.2. Procena toksičnosti metala u sedimentu na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure nakon tretmana

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

6.2.1. Smeše sedimenta i nZVI obloženog sa kaolinitom

Hrom i nikel pokazuju slično ponašanje, i najvećim udelom se nalaze u oksidovanoj i rezidualnoj fazi, odnosno vezani za organske materije, sulfide i minerale, sa dodatkom najmanje imobilizacionog agensa. Sa razlikom što hrom već u početnom uzorku nije pokazivao rizik po akvatične sisteme prema kodu procene rizika, kao i arsen (*Jain, 2004*), koji se i nakon tretmana nalazi u najvećem procentu u oksidovanoj i rezidualnoj fazi. Generalno može se uočiti sledeće smanjenje mobilnosti: $Zn > Ni > As > Pb > Cu > Cr$.

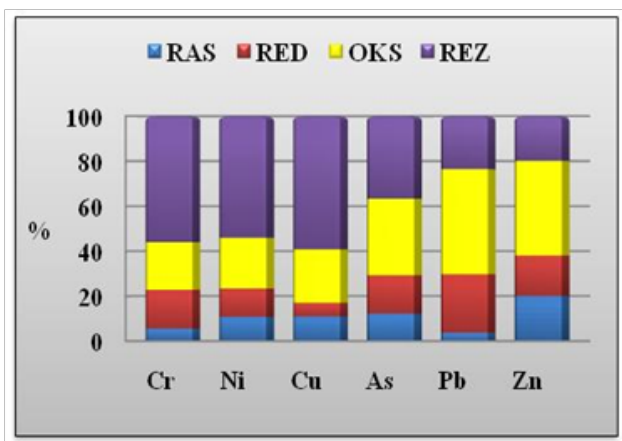
Potrebno je naglasiti da prema kodu procene rizika, svi metali u svim smešama pokazuju nizak ili srednji rizik po akvatičnu sredinu (*Jain, 2004*).

Na slici 24 se može uočiti smanjenje mobilnosti Zn sa povećanjem procenta dodatog K-nZVI, odnosno dolazi do prelaska u rezidualnu fazu u najvećem udelu (Zn 58%). U slučaju Pb najveći procenat se nalazi u oksidovanoj fazi bez obzira na količinu dodatog nanomaterijala.

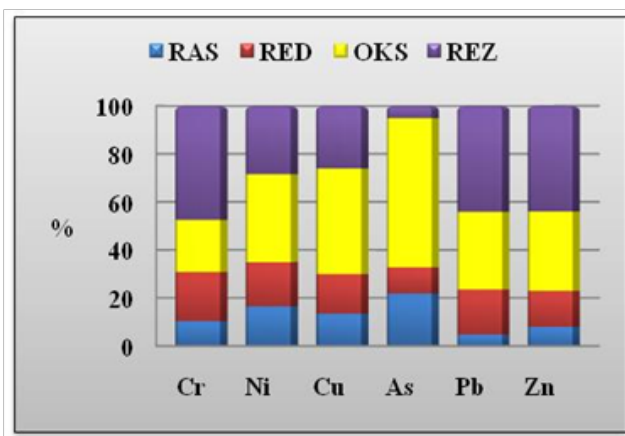
Na osnovu literaturnih podataka, možemo zaključiti da dodatak K-nZVI nije tako efikasan kao dodatak konvencijalnih agenasa za imobilizaciju. Ukoliko rezultate poredimo sa rezultatima uz dodatak samog kaolinita kao imobilizacionog agensa (*Dalmacija, 2010*), dolazimo do zaključka da smeše sa dodatkom mnogo manje nanomaterijala daju slične rezultate kao i smeše sa dodatkom do 30% kaolinita.

Na osnovu rezultata sekvencijalne ekstrakcione procedure smeša sa K-nZVI treba istaći da u poređenju sa konvencionalnim materijalima, ovaj agens se nije pokazao toliko uspešan, odnosno treba posebno obratiti pažnju na metale iz ovih smeša koji su ostali vezani za karbonatnu frakciju, ali i za redukovanu i oksidovanu fazu, te bi moglo doći do njihovog oslobađanja promenom pH ili oksido – redukcionih uslova.

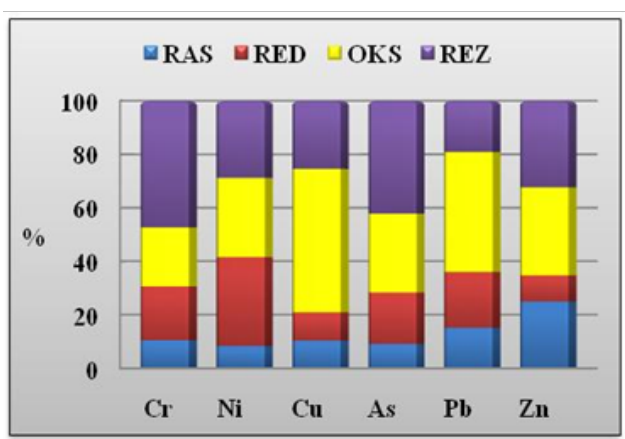
a) 0,04% K-nZVI



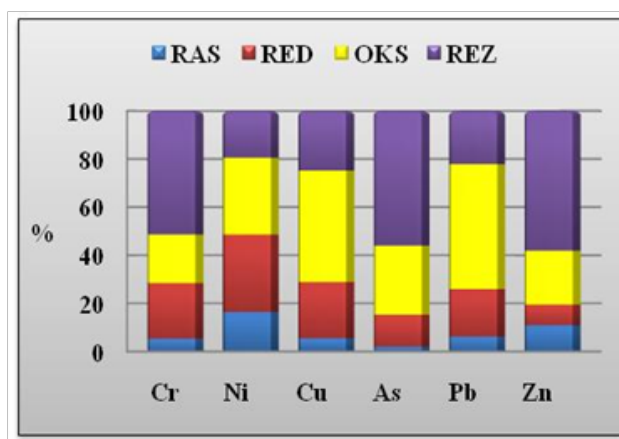
b) 0,2% K-nZVI



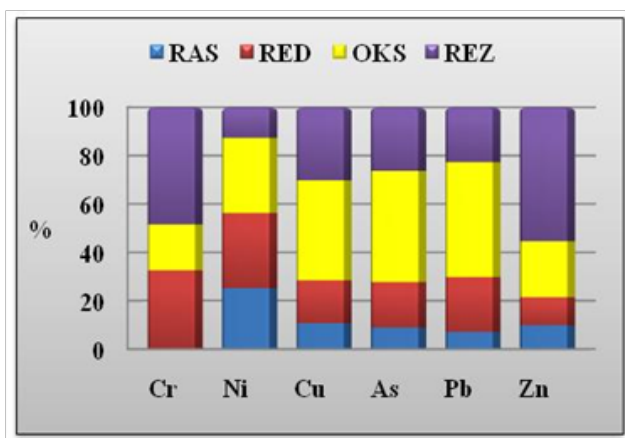
c) 0,4% K-nZVI



d) 0,8% K-nZVI



e) 1,2% K-nZVI



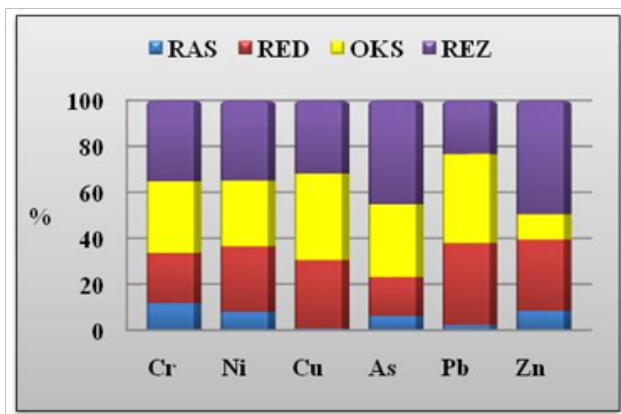
Slika 24. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije procedure za smeše sediment sa dodatkom
 a) 0,04% K-nZVI,
 b) 0,2% K-nZVI,
 c) 0,4% K-nZVI,
 d) 0,8% K-nZVI i
 e) 1,2% K-nZVI

6.2.2. Smeše sedimenta i nZVI obloženog sa bentonitom

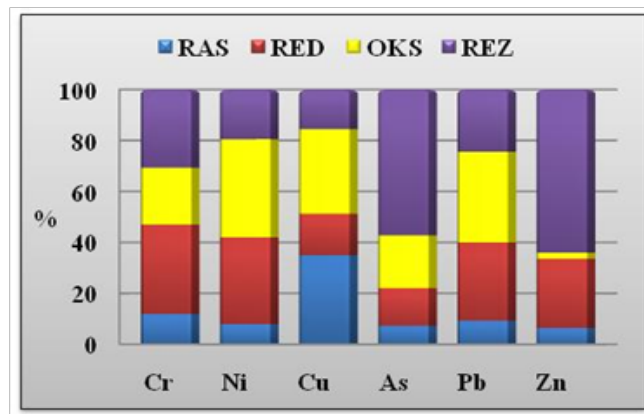
Na slici 25. je predstavljena raspodela metala po fazama posle sekvencijalne ekstrakcione procedure u smešama sedimenta i B-nZVI.

Cu u smeši sa 0,2% B-nZVI koji se nalazi 35% u prvoj, karbonatnoj frakciji, i samim tim predstavlja povišen rizik po okolinu (Jain, 2004) se dodatkom većeg procenta B-nZVI većim delom se prevodi u frakciju vezanu za organsku materiju, sulfide i minerale, koja ne predstavlja praktično nikakav rizik po okolinu.

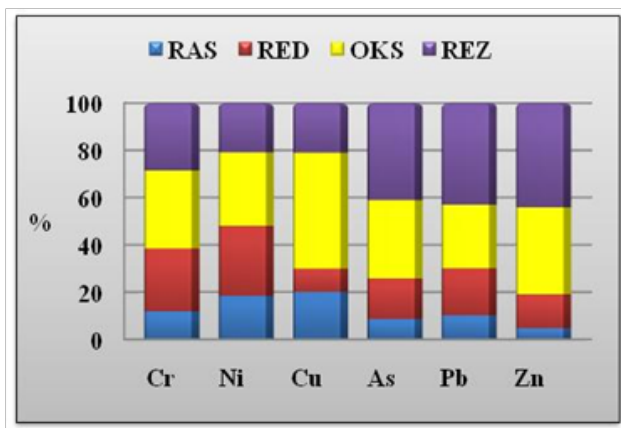
a) 0,04% B-nZVI



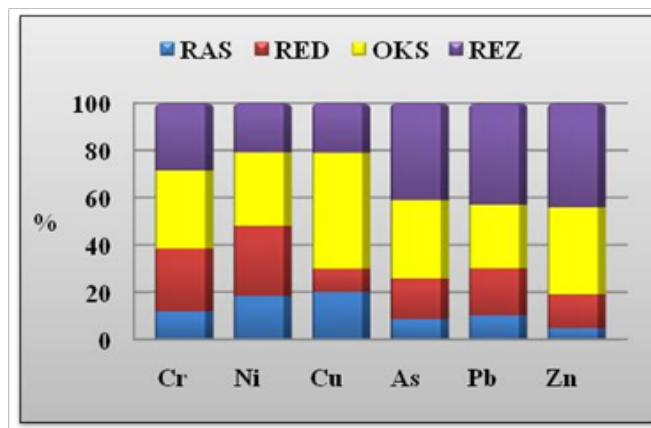
b) 0,2% B-nZVI



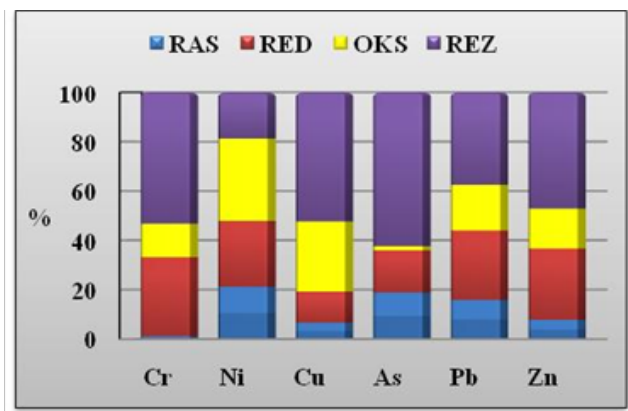
c) 0,4% B-nZVI



d) 0,8% B-nZVI



e) 1,2% B-nZVI



Slika 25. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure za smeše sediment sa dodatkom
 a) 0,04% B-nZVI,
 b) 0,2% B-nZVI,
 c) 0,4% B-nZVI,
 d) 0,8% B-nZVI i
 e) 1,2% B-nZVI

Uočljiv je prelaz gotovo svih metala u rezidualnu i oksidovanu fazu sa povećanjem udela B-nZVI u smešama, sem Ni, koji se u svim smešama nalazio podjednako raspoređen po fazama, pa shodno tome i predstavlja srednji rizik po okolinu (Jain, 2004).

U smeši se generalno može uočiti smanjenje mobilnosti i to po sledećem nizu: Cu>Ni>Pb>As>Cr>Zn. Isto kao i u prethodnom slučaju, zbog značajnog udela pojedinih metala u karbonatnoj frakciji, treba voditi računa o njihovom izluživanju na deponiji.

U poređenju sa literaturnim podacima (Dalmacija, 2010), sam bentonit kao imobilizacioni agens mnogo bolje vezuje metale sa aspekta svih metala sem Cr. Efikasnost imobilizacije metala sa manjom količinom nanomaterijala daje bolje rezultate od imobilizacije sa konvencionalnim agensima (bentonitom).

6.3. **Tretman kontaminiranog sedimenta sa K-nZVI**

Izluživanje metala iz smeša je izuzetno kompleksno jer mnogi faktori mogu da utiču na oslobađanje specifičnih konstituenata tokom određenog vremena (van der Sloot et al., 1996).

Na slici 26. su prikazani kumulativni izluženi procenti metala (As, Cu, Ni, Cr, Pb, Zn) iz smeša sa sedimentom i nZVI obloženim sa kaolinitom korišćenim kao imobilizacionim agensom. Pored dejonizovane vode kao rastvorom za izluživanje, korišćeni su i rastvor sirćetne kiseline pH 3,25 (AA) i rastvor huminske kiseline 20 mg TOC/l(HA) u cilju simulacije realnih uslova.

Kumulativni procenti izluženih metala nakon 90 dana u dejonizovanoj vodi kretali su se u opsegu (slika 26.):

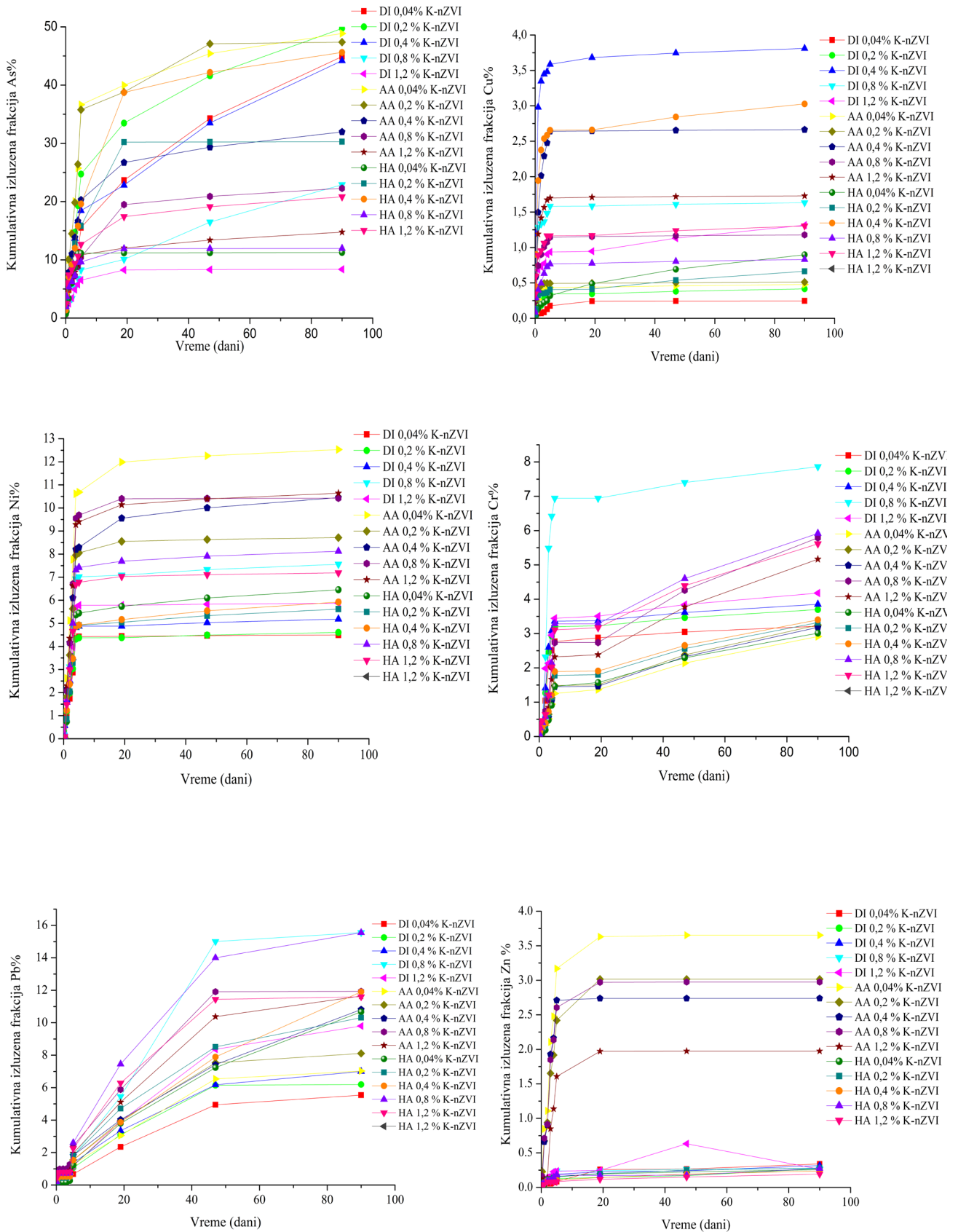
- od 8,37 % do 44,9 % za arsen,
- od 3,21 % do 7,86 % za hrom,
- od 0,20 % do 3,80 % za bakar,
- od 4,49 % do 7,55 % za nikel,
- od 5,53 % do 15,55 % za olovo, i
- od 0,26% do 0,34 % za cink.

Kumulativni procenti izluženih metala nakon 90 dana u sirćetnoj kiselini kretali su se u opsegu (slika 26.):

- od 14,55 % do 48,6 % za arsen,
- od 2,91 % do 5,79 % za hrom,
- od 0,47 % do 2,66 % za bakar,
- od 8,71 % do 12,53 % za nikel,
- od 7,02 % do 11,6 % za olovo, i
- od 1,97% do 3,65 % za cink.

Kumulativni procenti izluženih metala nakon 90 dana u huminskoj kiselini kretali su se u opsegu (slika 26.):

- od 11,46 % do 46,5 % za arsen,
- od 3,01 % do 5,9 % za hrom,
- od 0,66 % do 1,30 % za bakar,
- od 5,61 % do 8,12 % za nikel,
- od 10,31 % do 15,5 % za olovo, i
- od 0,19 % do 0,28 % za cink.



Slika 26. Kumulativne izlužene frakcije metala (As, Cu, Ni, Cr, Pb, Zn) iz smeša sa K-nZVI (%) sa dejonizovanom vodom, sirćetnom i huminskom kiselinom kao rastvorima za izluživanje

Ukoliko kao kriterijum efikasnosti tretmana posmatramo procenat izluženih metala onda se tretman sa nZVI obloženim sa kaolinitom pokazao kao vrlo efikasan u slučaju Zn i Cu, jer procenat izluživanja u sva tri rastvora nije prelazio 4%. U sva tri rastvora za izluživanje, sa različitim procentom dodatog imobilizacionog materijala došli smo do zaključaka da:

- u slučaju arsena veliki procenat se izlužio i to najmanje u smeši sa dodatku najmanje imobilizacionog agensa i huminskom kiselinom kao rastvorom za izluživanje (1,25% za smešu sa 0,04% K-nZVI) a najveće u dejonizovanoj vodi (49,72% za smešu sa 0,2% K-nZVI),
- u slučaju hroma nema uočljivih razlika, procenat izluživanja nije prelazio 6%,
- u slučaju bakra najbolje se pokazala smeša sa najmanje imobilizacionog agensa i dejonizovanom vodom kao rastvorom za izluživanje (0,246% za smešu sa 0,04% K-nZVI) a najveće izluživanje takođe u dejonizovanoj vodi (3,81% za smešu sa 0,4% K-nZVI),
- u slučaju nikla, huminska kiselina i dejonizovana voda, sadrže približno iste koncentracije metala, sa najboljom smešom od 0,04% K-nZVI koja sadrži 4,49%. U rastvoru sirćetne kiseline, nešto je povećan sadržaj izluženih metala i doseže 12,53% u smeši sa najmanje imobilizacionog agensa,
- u slučaju olova, kao i u slučaju hroma, nema uočljivih razlika,
- u slučaju cinka u dejonizovanoj vodi i huminskoj kiselini procenat izluživanja je sličan, do 0,34%, a u sirćetnoj kiselini je povećan, do 3,6% u smeši sa najmanje imobilizacionog agensa.

Na osnovu ovoga, možemo uvideti da se najmanji procenat izluživanja javlja uglavnom kada je u pitanju dejonizovana voda i huminska kiselina kao rastvor za izluživanje. *Hizel i Apak (2006)* su pokazali da huminska kiselina reaguje ne samo sa silanol i aluminol grupama na površini kaolinita, već i da stupa u reakciju sa organskim komponentama u kaolinu pomoću H – veza i van der Waalsovih sila.

Koncentracije izluženih metala u poređenju sa aktuelnim nacionalnim Pravilnikom (*Sl. glasnik RS, br 51/12*) se mogu svrstati u I/II klasu sa aspekta koncentracija Cu, Zn, a u III/IV sa aspekta Cu, za sve smeše u svim rastvorima za izluživanje. Koncentracije Ni i Pb prelaze prosečne godišnje koncentracije za sve smeše prema vrednostima za prioritetne i prioritetne hazardne supstance. Sa aspekta arsena, smeše sedimenta i K-nZVI se mogu svrstati u V klasu ali sa povećanjem imobilizacionog agensa koncentracija se smanjuje i u smešama sa 1,2% K-nZVI spada u I klasu prema graničnim vrednostima regulisanim ovim Pravilnikom (*Sl. glasnik RS, br 51/12*).

Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala poredimo sa koncentracijama koje za otpad propisuje Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (*Sl. glasnik RS, br. 56/2010*), dolazimo do sledećeg zaključka: inertnim otpadom se mogu smatrati samo smeše u svim rastvorima za izluživanje sa aspekta koncentracije Cu i Zn, dok u slučaju arsena sve smeše u huminskoj kiselini se mogu smatrati inertnim otpadom, a u slučaju sirćetne kiseline i dejonizovane vode smeše sa najmanje imobilizacionog agensa (0,04% K-nZVI) spadaju u neopasan otpad a ostale smeše se smatraju inertnim otpadom. U neopasan otpad, za sve smeše u svim rastvorima za izluživanje, spadaju Cr i Pb. Sa aspekta nikla, smeša sa 0,04% K-nZVI i smeša sa 1,2% K-nZVI u rastvoru dejonizovane vode, kao i smeša sa 0,8% K-nZVI i 1,2% K-nZVI u rastvoru sirćetne kiseline i huminske kiseline, spadaju u klasu koja se može smatrati inertnim otpadom, dok se sve ostale smeše u svim rastvorima za izluživanje smatraju neopasnim otpadom.

Ukolika uporedimo rezultate kumulativne izlužene frakcije gde je korišćen kaolinit kao imobilizacioni agens (*Dalmacija, 2010*) i rezultate dobijene korišćenjem nanomaterijala koji je obložen kaolinitom dolazimo do zaključka da sam kaolinit ima mnogu bolju moć imobilizacije toksičnih metala. *MacKinnon (1994)* je ispitao i dokazao dobru adsorpciju teških metala na kaolinitu i zaključio da se kaolinit može uspešno koristiti u tretmanu zagađenja. Postoji verovatnoća da se slabija imobilizacija sa nanomaterijalima može opravdati visokom reaktivnošću i teškim rukovanjem sa takvim materijalima.

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

Srednje vrednosti koeficijenata difuzije (De) i (LX) vrednosti (definisane jednačinama 1 i 2) izračunate su i prikazane u tabeli 22. i na slici 27.

Srednje vrednosti koeficijenata difuzije (De) su se kretale u opsegu:

- od $1,04E-07$ cm^2/s do $9,86E-10$ cm^2/s u rastvorima dejonizovane vode,
- od $1,0E-07$ cm^2/s do $7,89E-10$ cm^2/s u rastvorima sirćetne kiseline, i
- od $1,31E-07$ cm^2/s do $3,8E-11$ cm^2/s u rastvorima huminskih kiselina.

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

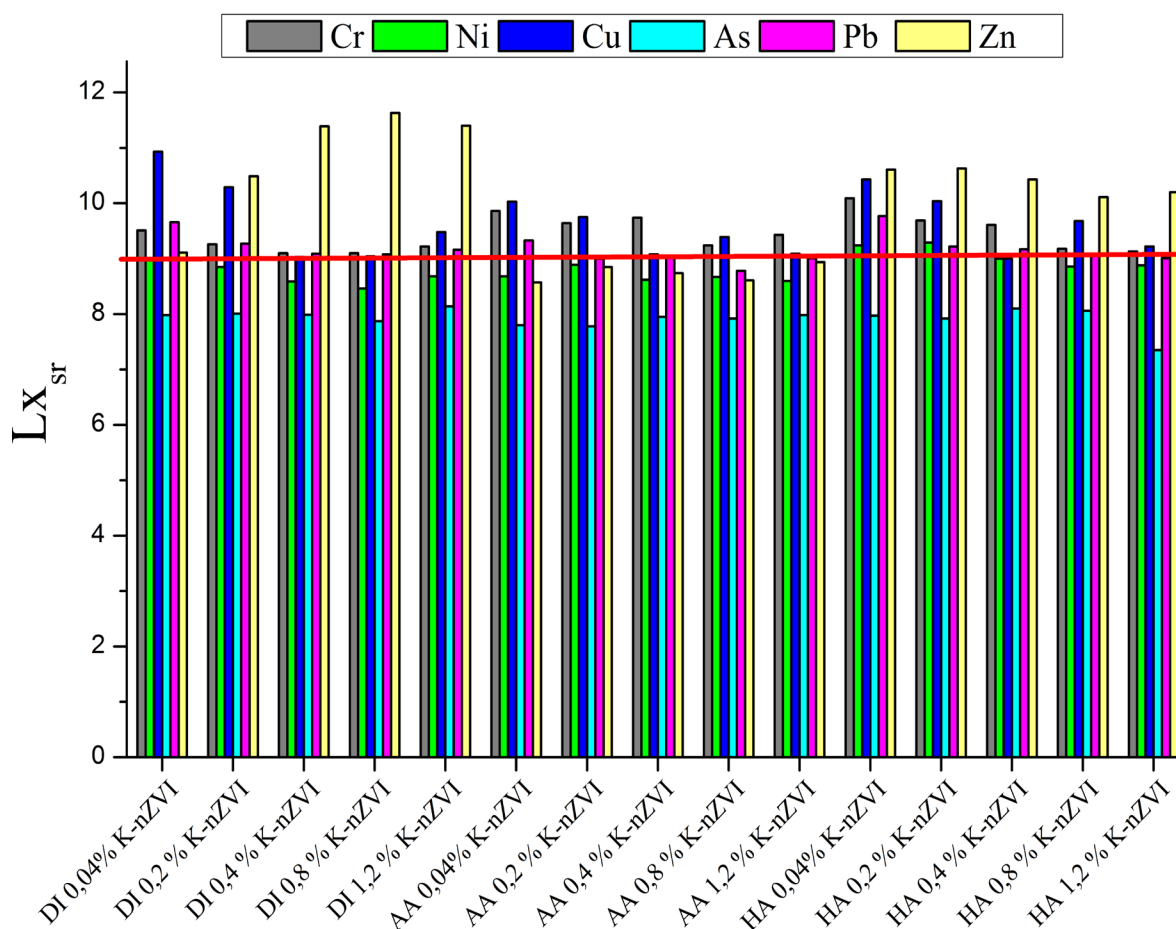
Na osnovu toga se može zaključiti da su metali u rastvoru dejonizovane vode, kao i rastvoru sirćetne kiseline, umereno mobilni sa koeficijentom difuzije u opsegu od $1,0E-07$ cm^2/s do $9,86E-10$ cm^2/s . U slučaju huminske kiseline, srednji difuzioni koeficijenti bili su nešto viši i u smeši sa 1,2% K-nZVI dostigavši i $3,8E-11$, što se prema *Nathwani i Philips (1980)* može smatrati da su metali praktično imobilisani.

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

Tabela 22. Srednji difuzioni koeficijenti \overline{De} (cm^2/s) u smešama sedimenta i K-nZVI

		\overline{De} cm^2/s				
		0,04% K-nZVI	0,02% K-nZVI	0,4% K-nZVI	0,8% K-nZVI	1,2% K-nZVI
DI	Cr	3,23E-09	4,74E-09	4,81E-09	2,03E-08	4,22E-09
	Ni	4,67E-09	5,23E-09	8,70E-09	1,24E-08	7,45E-09
	Cu	4,84E-08	1,33E-07	7,26E-08	1,44E-08	7,85E-09
	Zn	5,10E-08	6,10E-08	6,50E-09	7,40E-10	5,60E-10
	As	1,04E-07	2,53E-07	1,65E-07	2,87E-08	1,78E-08
	Pb	3,54E-10	7,69E-10	1,06E-09	1,76E-09	9,86E-10
AA	Cr	5,17E-10	7,89E-10	7,55E-10	2,35E-09	1,75E-09
	Ni	2,79E-08	1,63E-08	2,10E-08	2,14E-08	2,24E-08
	Cu	2,57E-07	2,63E-07	9,25E-08	2,09E-08	2,45E-08
	Zn	1,00E-07	7,50E-08	8,40E-08	9,10E-09	1,00E-10
	As	4,58E-07	4,82E-07	1,99E-07	5,16E-08	5,77E-08
	Pb	8,16E-10	1,40E-09	1,58E-09	2,77E-09	1,92E-09
HA	Cr	6,23E-10	9,55E-10	1,11E-09	3,21E-09	2,83E-09
	Ni	6,64E-09	5,66E-09	7,60E-09	1,29E-08	1,07E-08
	Cu	2,45E-08	4,96E-08	8,13E-08	1,83E-08	3,07E-08
	Zn	3,80E-10	7,80E-10	5,80E-10	5,90E-10	3,80E-11
	As	5,81E-08	1,31E-07	1,68E-07	5,02E-08	8,25E-08
	Pb	7,21E-10	1,36E-09	1,20E-09	3,21E-09	2,37E-09

Ako efikasnost tretmana posmatramo sa aspekta LX vrednosti (slika 27.), tretman se može smatrati potpuno uspešnim u slučaju svih smeša i svih rastvora sa aspekata Cr i Cu, jer su srednje LX vrednosti za ove smeše veće od 9 i mogu se koristiti za kontrolisanu upotrebu. Smeša sedimenta i 0,8% K-nZVI u dejonizovanoj vodi kao rastvoru za izluživanje pokazuje srednje LX vrednosti 8,68 i takva smeša se može bezbedno odlagati na deponije. Sa aspekta Zn srednje LX vrednosti u pogledu svih smeša u dejonizovanoj vodi i huminskoj kiselini su veće od 9, tako da u potpunosti zadovoljavaju ovaj kriterijum i mogu se kontrolisano upotrebljavati, dok u sirćetnoj kiselini kao rastvoru za izluživanje vrednosti za LX se kreću između 8 i 9 stoga se ove smeše mogu bezbedno odlagati na deponije. Sa aspekta arsena sve smeše u svim rastvorima za izluživanje apsolutno ne zadovoljavaju ovaj kriterijum i smatraju se neadekvatnim za odlaganje. Smeše sedimenta i K-nZVI u slučaju nikala mogu se koristiti za kontrolisanu upotrebu jer vrednosti za LX u rastvoru huminske kiseline prelaze 9, dok u rastvorima dejonizovane vode i sirćetne kiseline ove smeše se mogu samo odlagati na deponije. U slučaju Pb, sve smeše u svim rastvorima za izluživanje se mogu dalje koristiti za kontrolisanu upotrebu sa LX vrednostima većim od 9, sem u slučaju smeše sa 0,8% K-nZVI u sirćetnoj kiselini kao rastvoru za izluživanje gde je LX vrednost 8,78.



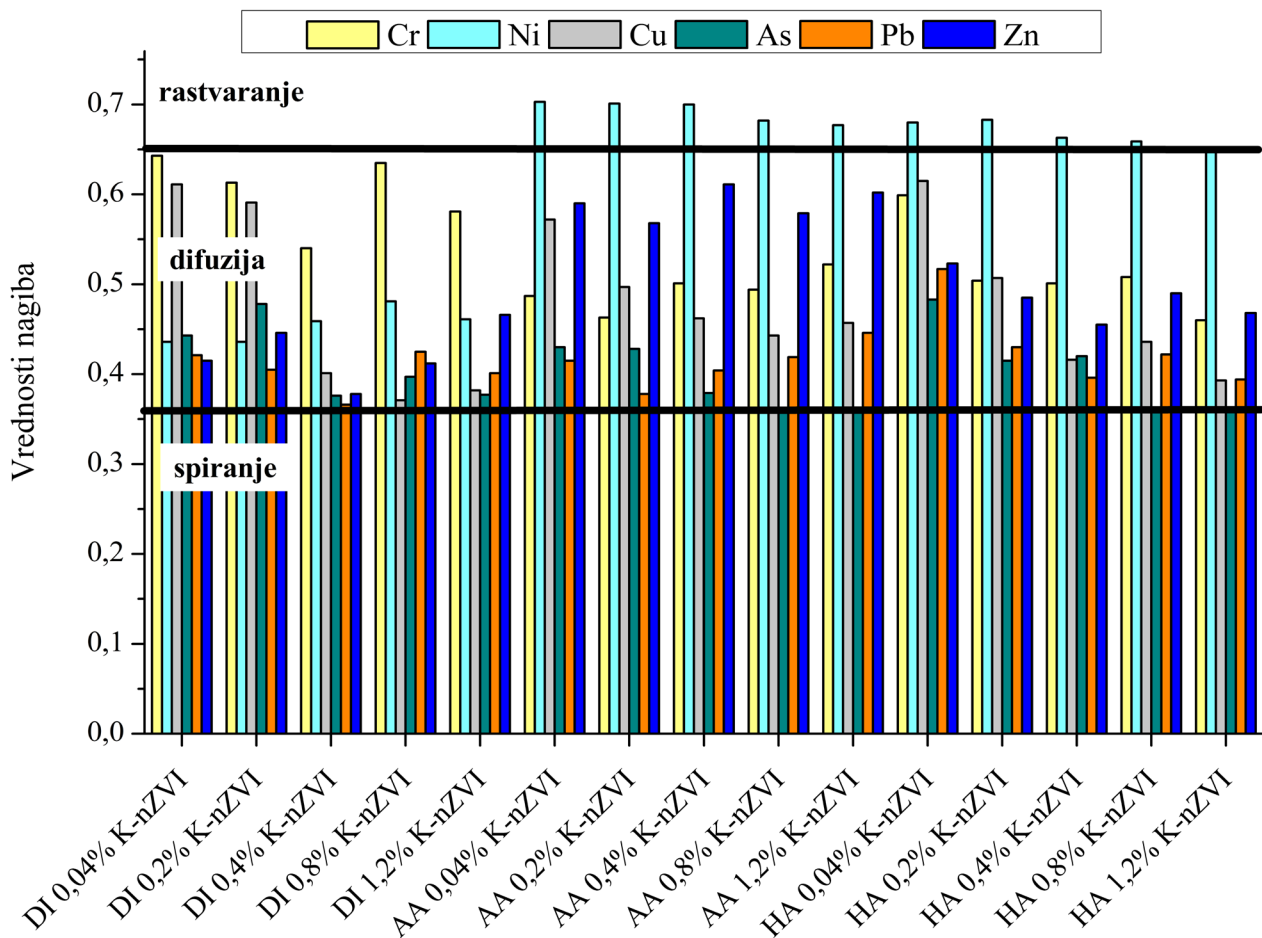
Slika 27. Srednji indeksi izluživanja (\overline{LX}) u smešama sedimenta i K-nZVI; (—) LX kriterijum za efikasnost tretmana

Mehanizam koji kontrolise izluživanje metala iz tretiranih smeša određuje se modelom difuzione teorije koju 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 kontrolisu izluživanje metala (spiranje, difuzija, i rastvaranje) se mogu odrediti na osnovu procene nagiba krive zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena u jednačini (3).

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

- manje od 0,4 površinsko spiranje
- 0,4-0,6 difuzija
- veće od 0,6 rastvaranje

Ukoliko poredimo vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala (mg/m^2) i vremena (slika 28.) vidimo da je u većini slučajeva dominantan mehanizam koji kontrolise izluživanje difuzija. Ipak u smešama gde su rastvori za izluživanje sirćetna i huminska kiselina, u slučaju Ni, mehanizam izluživanja je rastvaranje. Isto se može uočiti i sa aspekta izluživanja Cr u smešama sedimenta sa 0,04%, 0,2% i 0,8% K-nZVI u rastvoru dejonizovane vode, kao i sa aspekta Cu u smeši sa 0,04% K-nZVI kada je korišćena huminska kiselina kao rastvor za izluživanje.



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

Mehanizam spiranja sa površine može se uočiti u slučaju izluživanja As u smešama sa najviše imobilizacionog agensa (1,2% K-nZVI) u svim rastvorima za izluživanje, kao i u smešama sa 0,4% i 0,8% K-nZVI. Ovaj mehanizam izluživanja se može uočiti i sa aspekta Pb u smeši sa 0,4% K-nZVI u dejonizovanoj vodi korišćenju kao rastvor za izluživanje, kao i u smeši sa 0,2% K-nZVI u sirćetnoj kiselini kao rastvoru za izluživanje.

Na osnovu testa izluživanja DIN 38414-4 koji je izveden na ovim smešama, može se zaključiti da se na osnovu LAGA kriterijuma koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (LAGA, 1986) sve smeše mogu smatrati neadekvatnim sa aspekta koncentracija Ni i Cu (tabela 23).

Na osnovu vrednosti koje za otpad propisuje Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (Sl. glasnik RS, br. 56/2010), može se doći do istog zaključka kao i u slučaju karakterizacije otpada kao inertnog, sa razlikom što As prelazi granične vrednosti za inertan otpad u smešama sedimenta sa 0,04% K-nZVI i 0,2% K-nZVI, dok se koncentracije svih metala za sve smeše nalaze u okvirima dozvoljenih koncentracija za prihvatanje otpada kao neopasnog.

Tabela 23. Izluživanje metala u DIN 3841-4 testu

Parametar	pH	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	As (mg/kg)	Pb (mg/kg)
0,04%K-nZVI	8,9	0,27	3,05	2,33	<DL	0,47	0,090
0,2% K-nZVI	9,0	0,19	5,50	2,81	<DL	0,27	0,171
0,4% K-nZVI	9,1	0,28	6,92	8,42	<DL	0,07	0,272
0,8% K-nZVI	9,2	0,36	3,09	2,94	<DL	0,03	0,009
1,2% K-nZVI	9,0	0,21	2,40	2,58	<DL	0,03	0,283
Vrednosti LAGA Z2*	7,0- 12,5	1	1	2	4	0,5	1
A*		0,5	0,4	2	4	0,05	0,5
B*	≥6	10-70	10-40	50-100	50-200	2-25	10-50

*Z2 gornja preporučljiva vrednost korišćenja, A maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao inertnog, L/S=10 (l/kg); B maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao neopasnog, L/S=10 (l/kg) (LAGA, 1996; Sl. glasnik RS, br. 56/2010)

Na osnovu svih rezultata, ni jedna smeša ne zadovoljava sve ispitivane kriterijume, i ukoliko bi bila uskladištena na deponiji, mogla bi ugroziti ocedne vode sa deponije pa tako i kvalitet podzemnih voda.

Rezultati TCLP i SPLP testa primenjenih na smeši sedimenta i K-nZVI prikazani su u tabeli 24.

Sve smeše zadovoljavaju kriterijume regulisane TCLP testom u pogledu koncentracije metala regulisanih TCLP procedurom i nalaze se ispod graničnih vrednosti propisanih Parametrima za ispitivanje toksičnih karakteristika otpada namenjenog odlaganju u Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (Sl. glasnik RS, br. 56/2010).

Rezultati SPLP testa pokazuju da su koncentracije svih metala u smešama ispod graničnih koncentracija metala za III klasu površinskih voda prema nacionalnom pravilniku (Sl. glasnik RS, br. 56/2012) (tabela 12). Najbolje rezultate za sve metale pokazala je smeša sa 1,2% K-nZVI, pri čemu u pogledu koncentracije As i Cu spadaju u I klasu vode koja odgovara odličnom ekološkom statusu prema datoj klasifikaciji.

Tabela 24. Izluživanje metala prema TCLP i SPLP testu

Uzorak	TCLP						SPLP					
	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb
	(mg/l)						(µg/l)					
0,04% K-nZVI	<DL	1,27	0,76	<DL	0,15	2,07	51,5	100	96,1	59,0	73,2	150
0,2% K-nZVI	<DL	0,74	0,22	<DL	0,11	2,18	14,6	220	142	57,0	13,1	100
0,4% K-nZVI	<DL	1,20	0,59	<DL	0,06	2,18	26,3	300	496	51,0	1,49	150
0,8% K-nZVI	<DL	0,03	0,27	<DL	0,01	2,16	16,8	110	94,1	53,0	1,82	100
1,2% K-nZVI	<DL	0,01	0,23	<DL	0,02	2,17	10,7	100	81,1	50,0	1,22	100
Granična vrednost*	5	20	25	250	5	5	-	-	-	-	-	-
Granična vrednost**	-	-	-	-	-	-	100	-	500	2000	50	-

* Granične vrednosti za metale regulisane TCLP procedurom (Sl. glasnik RS, br. 56/2010)

** Granične koncentracije metala u površinskoj vodi prema (Sl. glasnik RS, br. 56/2012) za III klasu voda

6.4. Tretman kontaminiranog sedimenta sa B-nZVI

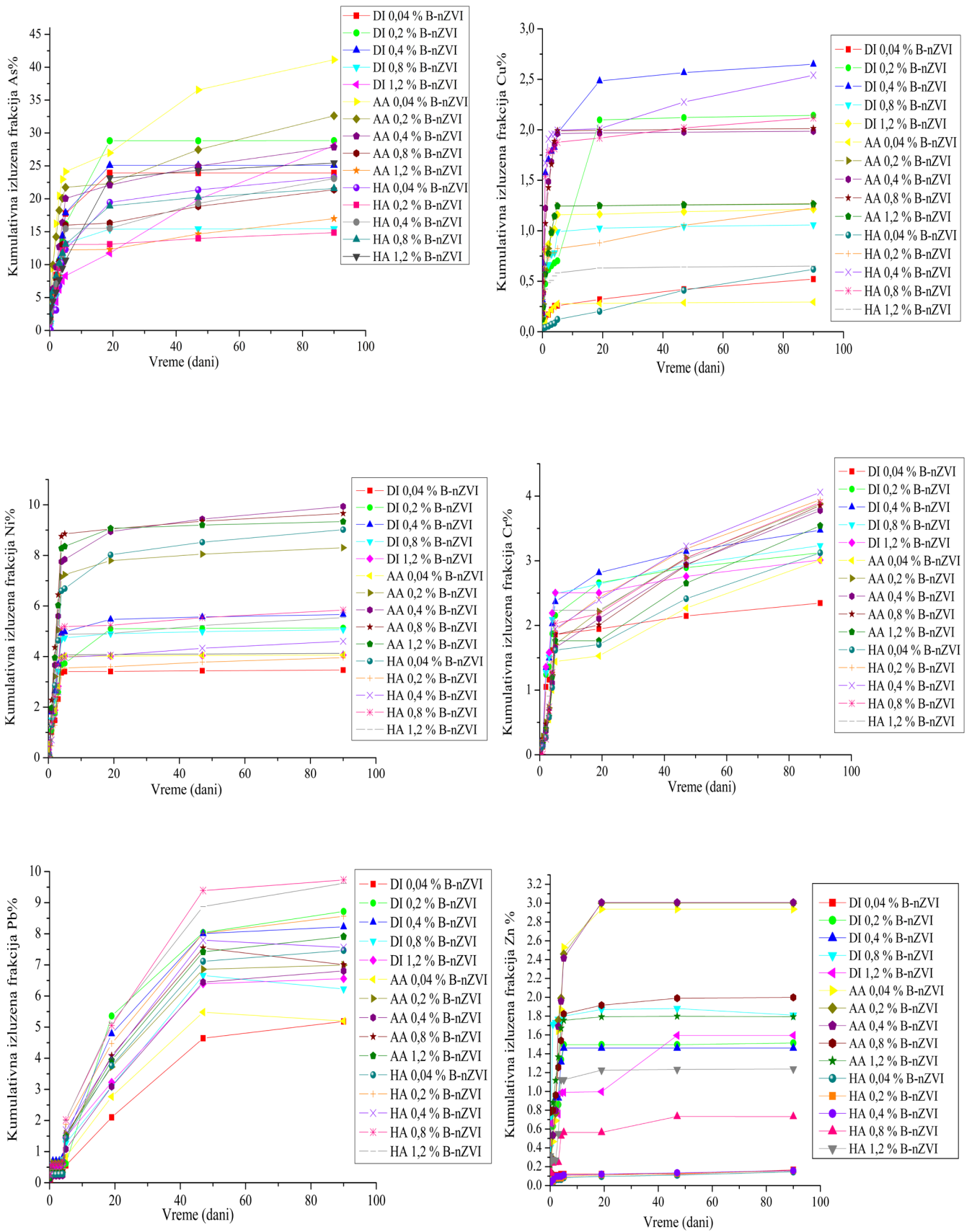
Kumulativne izlužene frakcije metala (As, Cu, Ni, Cr, Pb, Zn) posle tretmana sa B-nZVI prikazane su na slici 29. kao funkcija vremena izluživanja. Kao i u slučaju smeša sedimenta i K-nZVI, pored dejonizovane vode kao rastvora za izluživanje korišćeni su i rastvori sirćetne kiseline pH 3,25 (AA) i huminske kiseline 20 mg TOC/l (HA), radi simulacije realnih uslova.

Kumulativna izlužena frakcija metala nakon 90 dana u slučaju dejonizovane vode kao rastvora za izluživanje kretala se u opsegu (slika 29):

- od 15,45 % do 28,83 % za arsen,
- od 2,34 % do 3,47 % za hrom,
- od 0,52 % do 2,64 % za bakar,
- od 3,46 % do 5,66 % za nikl,
- od 5,18 % do 8,22 % za olovo,
- od 0,16 % do 1,59 % za cink.

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

- od 16,99 % do 41,13 % za arsen,
- od 3,0 % do 3,87% za hrom,
- od 0,29 % do 2,01 % za bakar,
- od 4,06 % do 9,93 % za nikl,
- od 5,18 % do 7,91 % za olovo,
- od 1,79 % do 2,93 % za arsen.



Slika 29. Kumulativne izluzene frakcije metala (As, Cu, Ni, Cr, Pb, Zn) iz smeša sa B-nZVI (%) sa dejonizovanom vodom, sirćetnom i huminskom kiselinom kao rastvorima za izluzivanje

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

- od 14,86 % do 25,45 % za arsen,
- od 3,12 % do 4,06% za hrom,
- od 0,61 % do 2,54% za bakar,
- od 3,95 % do 5,84 % za nikel,
- od 7,46 % do 9,72 % za olovo,
- od 1,14 % do 1,23 % za arsen.

Ukoliko kao kriterijum efikasnosti tretmana koristimo procenat izluženih metala, onda se tretman sa B-nZVI može smatrati vrlo uspešnim u pogledu Zn, Cr i Cu, jer kumulativna izlužena frakcija metala u sve tri rastvora ne prelazi 4%. U sirćetnoj kiselini kao rastvoru za izluživanje se najviše izlužuje arsen, kao i u slučaju smeša sedimenta i K-nZVI, sa preko 40% izlužene frakcije. U huminskoj kiselini se takođe arsen najviše izlužuje. Ukoliko ove vrednosti poredimo sa izluženim frakcijama iz smeša sa K-nZVI, dolazimo do zaključka da su metali bolje imobilisani u smešama sa B-nZVI. Ovo je u skladu sa literaturnim podacima (*Dermatas et al., 2004; Moon i Dermatas, 2006*), gde se dolazi do zaključka da je imobilizacija metala sa bentonitom bolja od kaolinita.

Takođe, kao i u prethodnim slučajevima, i ovde se može zaključiti da u sva tri rastvora za izluživanje, sa različitim procentom dodatog imobilizacionog materijala dolazimo do različitih zaključaka:

- u slučaju arsena najmanje se izlužuje u smeši sa dodatku 0,2% imobilizacionog agensa i huminskom kiselinom kao rastvorom za izluživanje (14,86%), a najviše u sirćetnoj kiselini (41,13% za smešu sa 0,04% B-nZVI),
- kao i u slučaju kada je nZVI obložen kaolinitom koji smo koristili kao imobilizacioni agens, tako i slučaju B-nZVI sa aspekta hroma nema uočljivih razlika, odnosno procenat izluživanja nije prelazio 4%,
- u slučaju bakra najbolje se pokazala smeša sa najmanje imobilizacionog agensa i sirćetne kiseline kao rastvora za izluživanje (0,29% za smešu sa 0,04% B-nZVI) a najveće izluživanje, u dejonizovanoj vodi (2,64 % za smešu sa 0,4% B-nZVI)
- u slučaju nikla, huminska kiselina i dejonizovana voda kao rastvori za izluživanje, sadrže približno iste koncentracije izluženih metala, sa najboljom smešom od 0,04% K-nZVI iz koje se izlužuje 4,49%. U rastvoru sirćetne kiseline, nešto je povećan sadržaj izluženih metala i doseže 12,53% u smeši sa najmanje imobilizacionog agensa.
- u slučaju olova, najmanje se izlužuje u dejonizovanoj vodi sa najmanje B-nZVI (5,18%), a najviše u huminskoj kiselini 9,72% sa 0,8% B-nZVI.
- u slučaju cinka u dejonizovanoj vodi i huminskoj kiselini procenat izluživanja je sličan, do 1,59%, a u sirćetnoj kiselini kao rastvoru za izluživanje je povećan, do 3% u smeši sa najmanje imobilizacionog agensa.

U svim smešama sedimenta i B-nZVI kumulativne izlužene koncentracije Cu i Zn se mogu svrstati u I/II klasu prema aktuelnom nacionalnom Pravilniku (*Sl. glasnik RS, br. 51/12*). Takođe u I/II klasu prema aktuelnom nacionalnom Pravilniku spadaju smeše sedimenta i B-nZVI i sa aspekta koncentracije As u huminskoj kiselini korišćenoj kao rastvoru za izluživanje, dok u dejonizovanoj vodi spada u V klasu, a u sirćetnoj kiselini kao rastvoru za izluživanje u III klasu prema aktuelnom nacionalnom Pravilniku (*Sl. glasnik RS, br. 51/12*). U slučaju kumulativne izlužene koncentracije Ni i Pb prelaze prosečne godišnje koncentracije za sve smeše prema vrednostima za prioritete i prioritete hazardne supstance, sem u dejonizovanoj vodi kao rastvoru za izluživanje u slučaju

nikla, gde su koncentracije ispod prosečne godišnje koncentracije.

Sa aspekta izlužene koncentracije Cr iz svih smeša u dejonizovanoj vodi zadovoljavaju klasu III, a u sirćetnoj i huminskoj kiselini kao rastvorima za izluživanje zadovoljavaju klasu V prema aktuelnom nacionalnom Pravilniku (*Sl. glasnik RS, br. 51/12*).

Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala poredimo sa koncentracijama koje za otpad propisuje Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (*Sl. glasnik RS, br. 56/2010*), inertnim otpadom mogu se smatrati sve smeše u slučaju koncentracija Cu i As za dejonizovanu vodu i huminsku kiselinu, korišćenim kao rastvori za izluživanje, a neopasnim otpadom sa aspekta sirćetne kiseline, takođe kao rastvora za izluživanje. Sa aspekta Ni i Pb može se smatrati neopasnim otpadom u svim rastvorima za izluživanje i svim smešama. Sve smeše u slučaju kumulativne izlužene koncentracije Cr u dejonizovanoj vodi, mogu se smatrati inertnim otpadom, dok se neopasnim otpadom mogu smatrati smeše u slučaju huminske i sirćetne kiseline, korišćenim kao rastvori za izluživanje.

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

Srednje vrednosti koeficijenata difuzije (De) i LX vrednosti (definisane jednačinama 1 i 2) izračunate su i prikazane u tabeli 25. i na slici 30. Srednje vrednosti koeficijenata difuzije (De) su se kretale u opsegu:

- od $1,15E-07$ cm²/s do $8,10E-10$ cm²/s u rastvoru dejonizovane vode,
- od $4,00E-07$ cm²/s do $9,79E-10$ cm²/s u rastvoru sirćetne kiseline, i
- od $8,95E-08$ cm²/s do $3,8E-11$ cm²/s u rastvoru huminske kiseline.

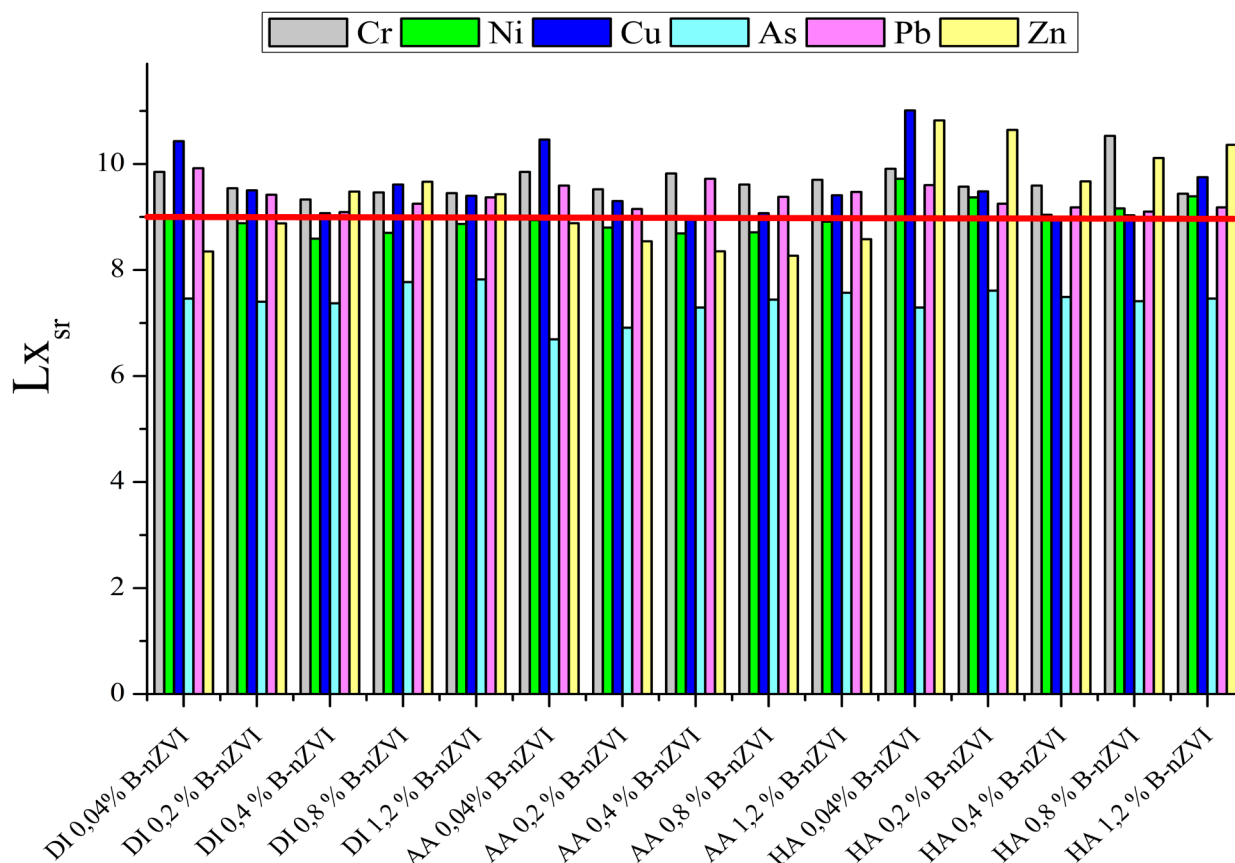
Koeficijenti difuzije su najniži kada je kao rastvor za izluživanje korišćena huminska kiselina, a najefikasnija smeša bila je smeša sedimenta sa 1,2% B-nZVI sa koeficijentima difuzije do $3,8E-11$ cm²/s, što ukazuje da su metali unutar smeše praktično imobilisani (*Nathwani i Philips, 1980*).

Ukoliko koristimo LX (*Environment Canada, 1991*) kao kriterijum za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada, sve smeša sa aspekta Cu, Cr i Pb, kao što se vidi sa slike, se mogu smatrati pogodnim za dalju upotrebu, bez obzira na korišćeni rastvor za izluživanje, jer je srednji indeksi izluživanja iznad 9 (slika 30). Sa aspekta arsena rezultati pokazuju da sve smeše apsolutno ne zadovoljavaju ovaj kriterijum i smatraju se neadekvatnim za odlaganje. U slučaju Zn sa aspekta LX vrednosti, u rastvoru huminske kiseline ovaj kriterijum je u potpunosti zadovoljen i smeše sedimenta i B-nZVI se mogu dalje upotrebljavati, dok ukoliko je korišćena sirćetna kiselina kao rastvor za izluživanje, u tom slučaju ove smeše se mogu bezbedno odlagati na deponiju (LX vrednosti u opsegu 8,27– 8,88).

Ostale smeše su takođe pogodne za dalju upotrebu sem u slučaju vrednosti za Ni kada je u pitanju sirćetna kiselina i dejonizovana voda kao rastvori za izluživanje, gde se ove smeše mogu bezbedno odlagati na deponiju (LX vrednosti u opsegu 8,5 – 8,6).

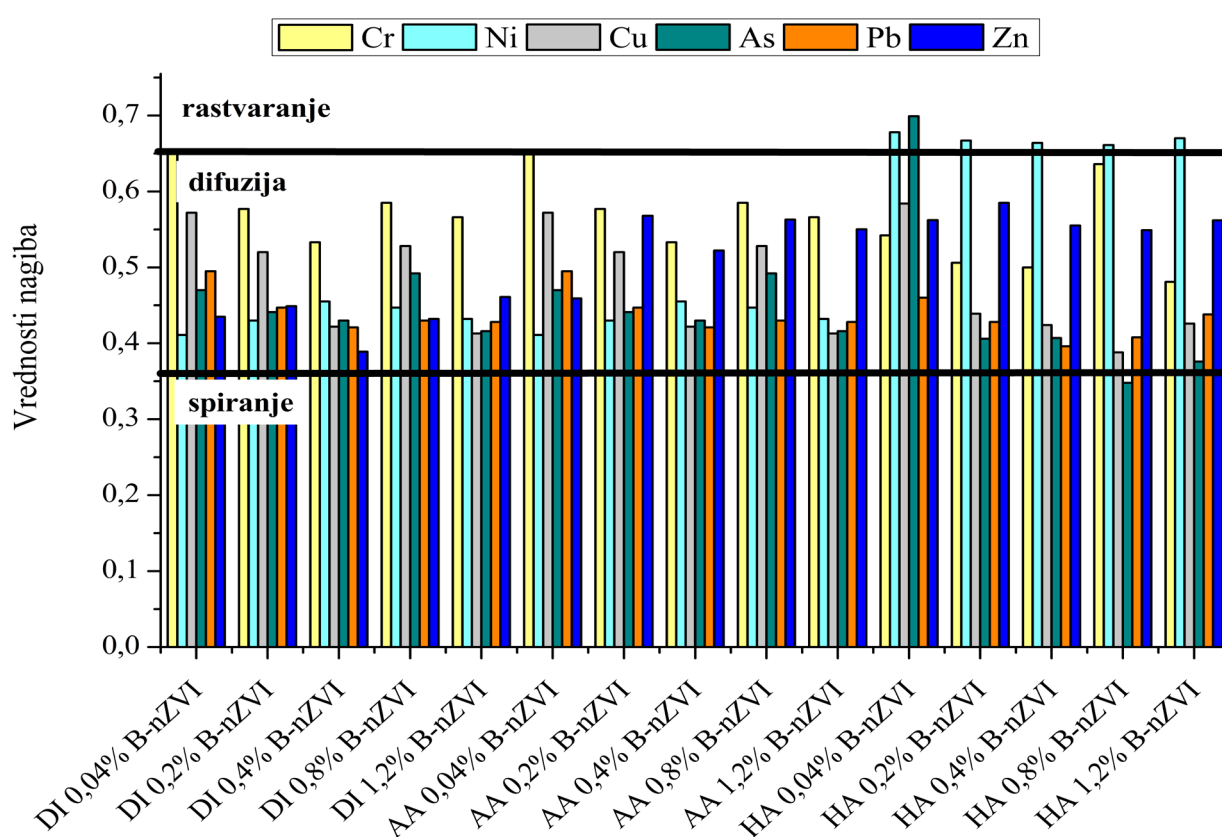
Tabela 25. Srednji difuzioni koeficijenti \overline{De} (cm²/s) u smešama sedimenta i B-nZVI

		\overline{De} cm ² /s				
		0,04%	0,02%	0,4%	0,8%	1,2%
		B-nZVI	B-nZVI	B-nZVI	B-nZVI	B-nZVI
DI	Cr	1,35E-09	1,71E-09	2,26E-09	2,49E-09	2,25E-09
	Ni	2,85E-09	3,37E-09	7,39E-09	6,22E-09	3,90E-09
	Cu	6,11E-08	4,71E-08	6,46E-08	3,62E-08	1,26E-08
	Zn	4,30 E-08	6,50E-08	6,10E-09	6,40E-10	5,80E-10
	As	1,15E-07	9,99E-08	1,23E-07	6,97E-08	3,03E-08
	Pb	2,64E-10	6,28E-10	1,23E-09	9,20E-10	8,10E-10
AA	Cr	6,82E-10	1,01E-09	8,28E-10	1,05E-09	9,79E-10
	Ni	1,31E-08	1,59E-08	1,97E-08	1,75E-08	1,13E-08
	Cu	4,00E-07	1,67E-07	7,81E-08	5,01E-08	3,08E-08
	Zn	1,50E-07	3,50E-08	1,40E-08	4,10E-09	2,00E-10
	As	7,23E-07	3,31E-07	1,55E-07	1,01E-07	6,58E-08
	Pb	4,58E-10	1,12E-09	5,71E-10	9,43E-10	9,45E-10
HA	Cr	6,95E-10	1,12E-09	1,13E-09	1,03E-09	1,62E-09
	Ni	2,48E-09	3,63E-09	7,18E-09	5,42E-09	3,95E-09
	Cu	2,66E-08	3,29E-08	4,75E-08	3,06E-08	2,35E-08
	Zn	3,80E-10	7,80E-10	5,80E-10	5,90E-10	3,80E-11
	As	5,08E-08	7,44E-08	8,95E-08	7,71E-08	5,95E-08
	Pb	7,56E-10	1,30E-09	1,22E-09	1,52E-09	1,62E-09



Slika 30. Srednji indeksi izluživanja (LX) u smešama sedimenta i B-nZVI; (-) LX kriterijum za efikasnost tretmana

Mehanizam koji konroliše izluživanje je određen na osnovu modela difuzije koji su razvili Groot i van der Sloot (1992). Za većinu smeša vrednosti nagiba su se kretale u opsegu 0,4 – 0,6, pa se može zaključiti da je glavni mehanizam izluživanja u tim smešama bio difuzija (slika 31). Međutim u slučaju Ni, u rastvoru huminske kiseline, vrednosti nagiba prelaze 0,6 i dominantan mehanizam izluživanja je rastvaranje. Isti slučaj je i sa aspekta As sa najmanje imobilizacionog agensa (0,04% K-nZVI). Takođe, sa aspekta As u smeša sa 0,8% i 1,2% B-nZVI, vrednost nagiba je manja od 0,4, i u tom slučaju metal se oslobađa sa površine spiranjem.



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

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

Na osnovu LAGA kriterijuma koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (LAGA, 1986) sve smeše zadovoljavaju kriterijume u pogledu koncentracije svih metala i može biti primenjena kao građevinski materijal u slučaju Cr, Zn i Pb, kao i As sem u slučaju smeše sa najmanje B-nZVI (0,04%).

Što se tiče kriterijuma za deponovanje propisane Pravilnikom o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (*"Sl. glasnik RS"*, br. 56/2010), isto kao i kod LAGA kriterijuma u pogledu koncentracija za Cr, Zn i Pb sve smeše se mogu smatrati inertnim otpadom, kao i kod As u smešama sa 0,4%, 0,8% 1,2 % B-nZVI. Sa aspekta koncentracije ostalih metala sve smeše se mogu klasifikovati kao neopasan otpad.

Generalno se može zaključiti da su smeše sa B-nZVI efikasniji u imobilizaciji metala po svakom ispitivanom kriterijumu u odnosu na smeše sa K-nZVI.

Tabela 26. Izluživanje metala u DIN 3841-4 testu

Parametar	pH	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	As (mg/kg)	Pb (mg/kg)
0,04% B-nZVI	8,9	0,44	2,97	0,98	<DL	1,15	0,020
0,2% B-nZVI	9,0	0,05	0,97	3,95	<DL	0,33	0,023
0,4% B-nZVI	9,1	0,10	5,61	8,42	<DL	0,08	0,089
0,8% B-nZVI	9,2	0,50	2,14	6,55	<DL	0,01	0,493
1,2% B-nZVI	9,0	0,16	1,02	4,47	<DL	0,03	0,019
Vrednosti LAGA Z2*	7,0- 12,5	1	1	2	4	0,5	1
A*		0,5	0,4	2	4	0,05	0,5
B*	≥6	10-70	10-40	50-100	50-200	2-25	10-50

*Z2 gornja preporučljiva vrednost korišćenja, A maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao inertnog, L/S=10 (l/kg); B maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao neopasnog, L/S=10 (l/kg) (LAGA, 1996; Sl. glasnik RS, br. 56/2010)

Rezultati TCLP i SPLP testa primenjenih na smešama sedimenta i B-nZVI prikazani su u tabeli 27.

Sve smeše zadovoljavaju kriterijume regulisane TCLP testom u pogledu koncentracije metala i nalaze se ispod graničnih vrednosti propisanih parametrima za ispitivanje toksičnih karakteristika otpada namenjenog odlaganju prema Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (Sl. glasnik RS, br. 56/2010).

Rezultati SPLP testa pokazuju da su koncentracije svih metala u svim smešama ispod propisanih graničnih koncentracija za III klasu prema aktuelnom nacionalnom Pravilniku (Sl. glasnik RS, br. 56/2012) (tabela 27). U smeši sa najviše imobilizacionog agensa koncentracije As, Cu, Zn i Cr zadovoljavaju i granične vrednosti za I klasu koja odgovara odličnom ekološkom statusu prema klasifikaciji datoj u pravilniku.

Tabela 27. Izluživanje metala prema TCLP i SPLP testu

Uzorak	TCLP						SPLP					
	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb
	(mg/l)						(µg/l)					
0,04% B-ZVI	<DL	1,33	0,27	<DL	0,18	2,34	17,1	36,0	260	5,0	16,2	2,0
0,2% B-nZVI	<DL	0,90	0,63	<DL	0,13	2,29	7,81	60,0	324	5,0	26,1	3,0
0,4% B-nZVI	<DL	0,96	1,08	<DL	0,10	2,25	28,2	30,0	569	5,0	7,95	15,3
0,8% B-nZVI	<DL	0,67	0,74	<DL	0,05	2,29	17,1	14,0	325	17,6	2,22	1,0
1,2% B-nZVI	<DL	1,08	0,37	<DL	0,05	2,36	5,60	42,0	232	4,07	1,37	6,8
Granična vrednost*	5	20	25	250	5	5	-	-	-	-	-	-
Granična vrednost**	-	-	-	-	-	-	100	-	500	2000	50	-

* Granične vrednosti za metale regulisane TCLP procedurom (Sl. glasnik RS, br. 56/2010)

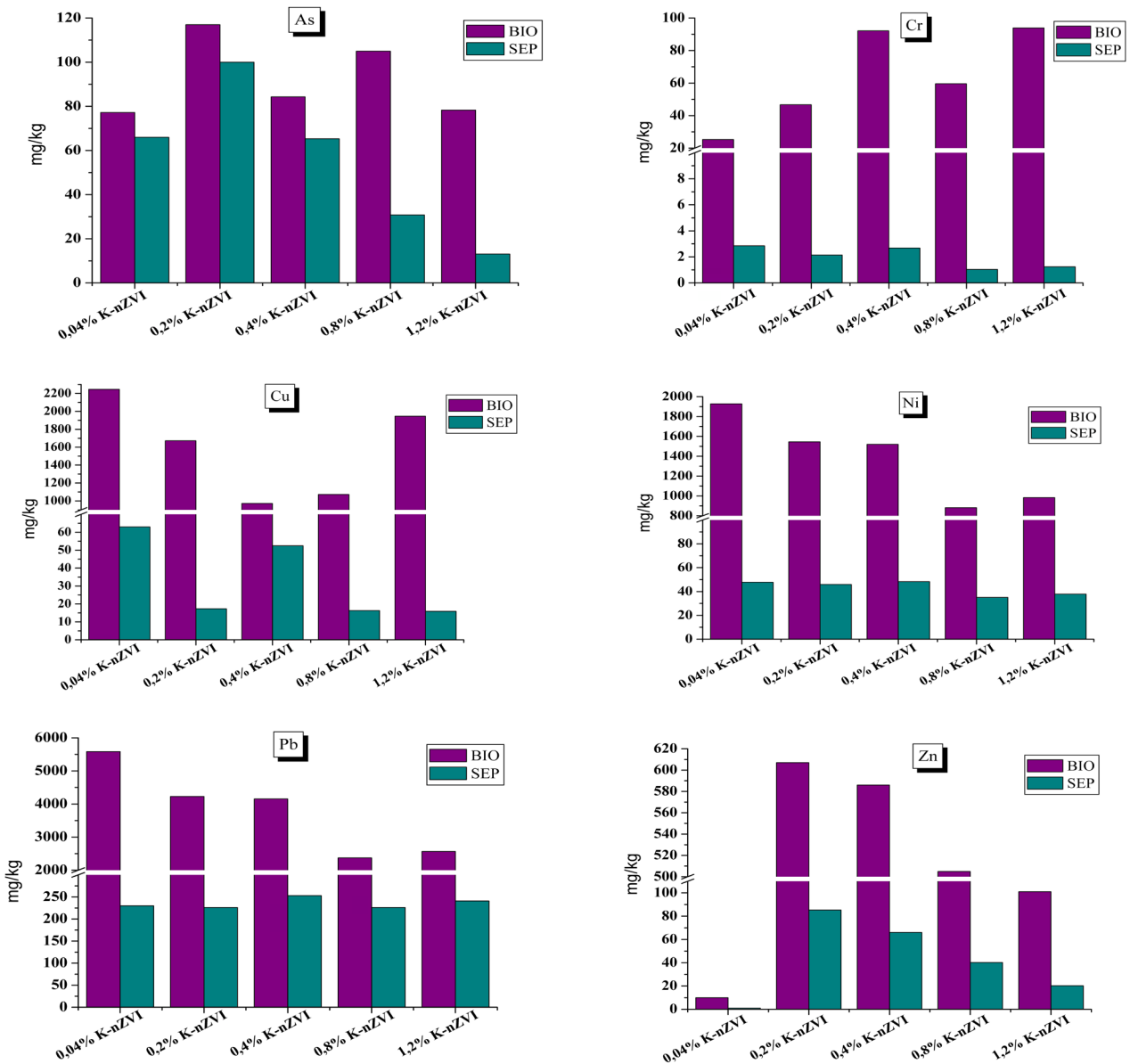
** Granične koncentracije metala u površinskoj vodi prema (Sl. glasnik RS, br. 56/2012) za III klasu voda

6.5. Procena biodostupnosti metala pomoću HCl

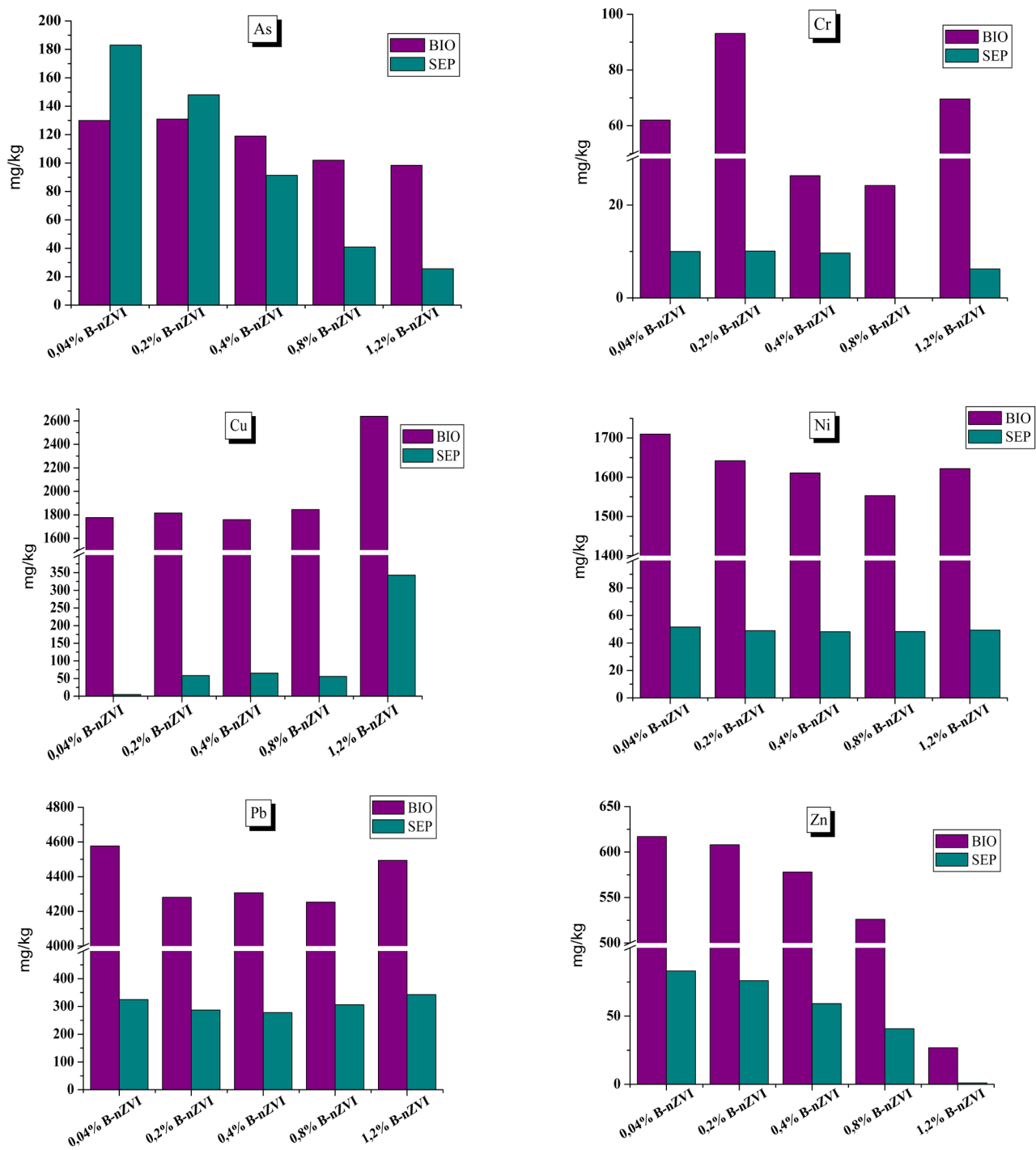
Na slikama 32. i 33. izvršeno je poređenje koncentracija metala oslobođenih pomoću 10 mol/l HCl sa prvom fazom sekvencijalne ekstrakcione procedure (0,11 mol/l HCl) (Prilog P-2). Na osnovu prikazanih rezultata uočeno je da je jednostepena ekstrakcija bila znatno agresivnija nego prva faza BCR-a u pogledu ispitivanih metala u smešama sedimenta i K-nZVI, kao i smešama sa B-nZVI kao imobilizacionim agansom.

Određivanje biodostupnosti pomoću HCl se na osnovu rezultata pokazalo kao dosta efikasniji, jeftiniji i brži pristup ispitivanja neorganskih kontaminanata. Sa ciljem ispitivanja labilne faze, podaci ukazuju da nema kvantitativne prednosti prilikom upotrebe sekvencijalne ekstrakcione procedure.

Sekvencijalna ekstrakcija ima prednost u definisanju frakcija metala i to bazirano na ideji da odgovarajuće hemijske supstance razaraju pojedine frakcije uz oslobađanje metala koji su sa frakcijom bili asociрани ili selektivno vezuju metale, dok kod jednostepene ekstrakcije to nije moguće. Jednom visoko kontaminirana područja identifikovana pomoću ove ekstrakcione tehnike, kasnije mogu biti ispitivana primenom dosta skuplje sekvencijalne procedure.



Slika 32. Poređenje sadržaj metala ekstrahovanih sa 10 mol/l HCl i 0,11 mol/l CH₃COOH (prva faza BCR-a) u smešama sedimenta i K-nZVI

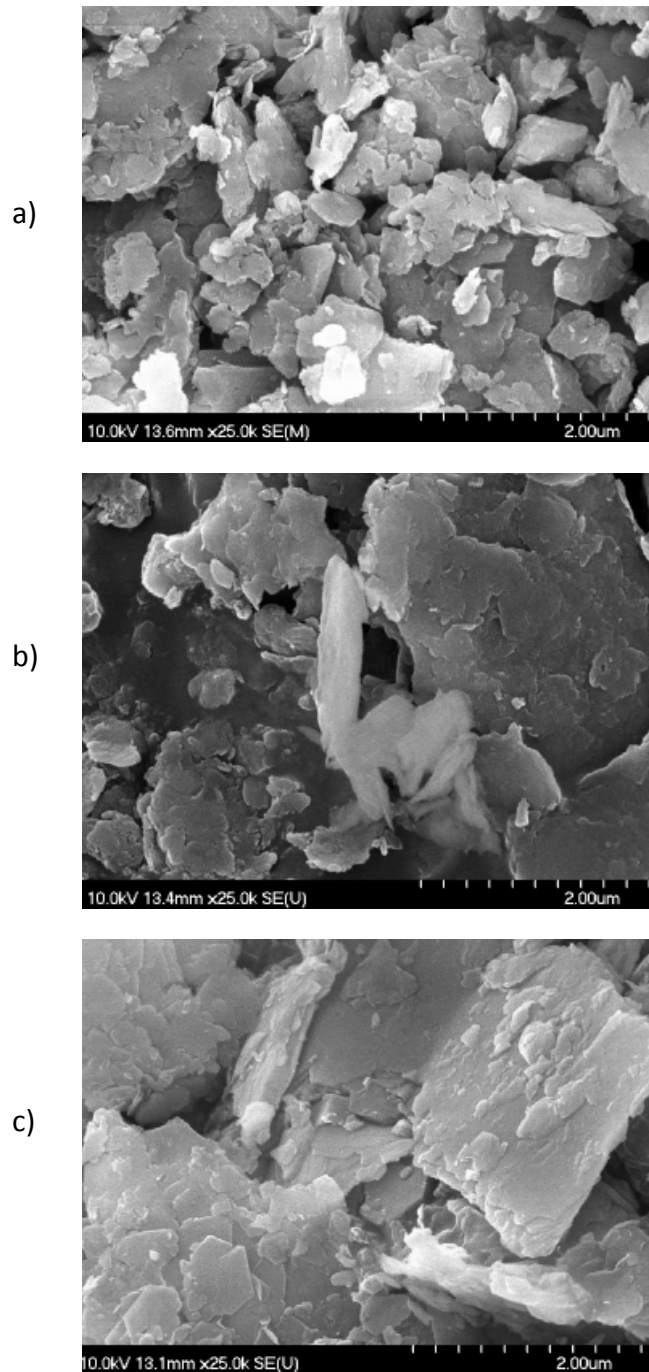


Slika 33. Poređenje sadržaj metala ekstrahovanih sa 10 mol/l HCl i 0,11 mol/l CH₃COOH (prva faza BCR-a) u smešama sedimenta i B-nZVI

6.6. Karakterizacija smeša sedimenta i K-nZVI, B-nZVI, kaolinita i bentonita

XRD i SEM analize smeša su urađene u cilju da se razjasni mikroskopska struktura i morfologija površine.

Morfologija smeša sedimenta i 0,04% K-nZVI, 1,2% K-nZVI i 30% kaolinita, respektivno, nakon 28 starenja ispitana je sa skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) i prikazana je na slici 34. Sve slike predstavljaju veoma porozne sisteme koje su veoma korisne pri imobilizaciji metala.

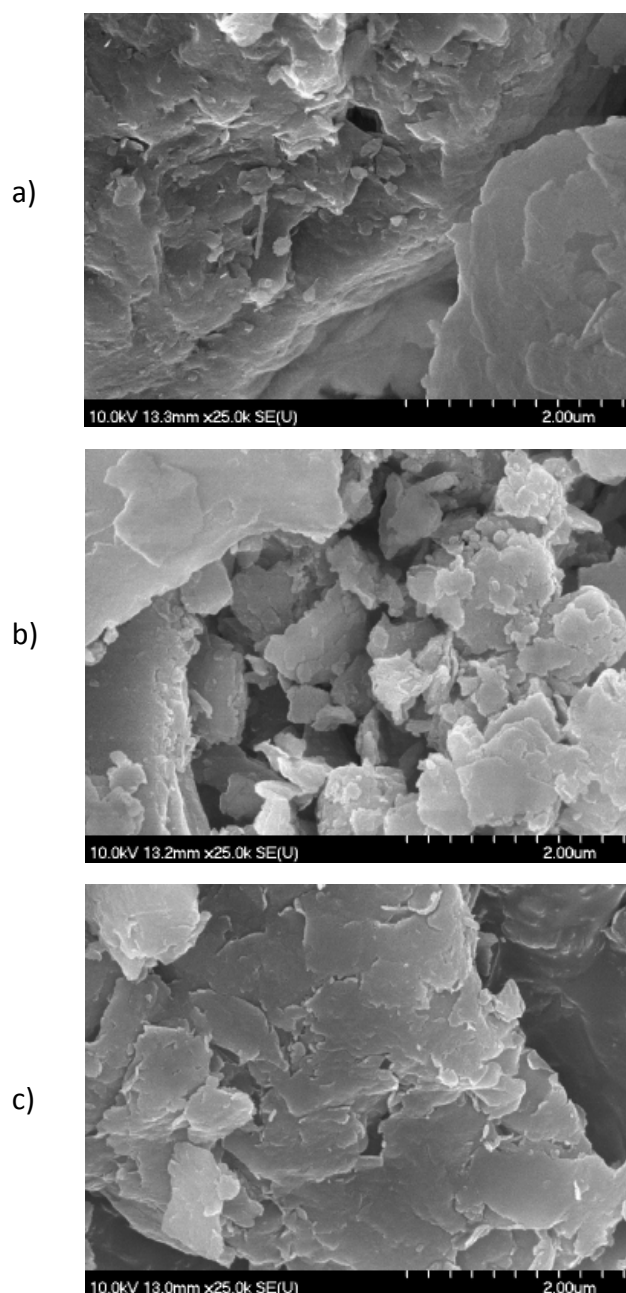


Slika 34. SEM slike smeša sedimenta i: a) 0,04% K-nZVI, b) 1,2% K-nZVI i c) 30% Kaolinita

Kao što se vidi na slici, sam kaolinit stvara pločaste structure. Adsorpcija metala se obično prati oslobađanjem vodonika (H^+) jona sa ivica mineral (Bhattacharyya i Gupta, 2008). Obično pri adsorpciji metala struktura kaolinita je pogodoena. Izmeštanje H^+ jona i adsorpcija katjona Pb (II), Zn (II) i Cd (II) može da stvori otok, unutrašnji stres, flokulaciju, smanjenje smicanja i povećanje provodljivosti. Pored toga, zamena H^+ jona metalnim jonima može da utiče na Van der Waalove sile u strukturi kaolinita (Bhattacharyya i Gupta, 2008).

Iako su Fe^0 nano čestice jako reaktivne i sklone agregaciji, oblaganje kaolinitom pokazuje disperziono stanje čime je eliminisana agregacija. Jasno se uočava razlika između struktura smeša. To je i potvrđeno rezultatima eksperimenta. EDX analizom (prilog P-3) prikazana je raspodela gvožđa na površini smeša sedimenta i K-nZVI, gde se jasno vidi kako je gvožđe ravnomerno raspoređeno po površini. Tako se potvrđuje mogućnost vezivanja metala za njega.

Morfologija smeša sedimenta sa 0,04% B-nZVI, 1,2% B-nZVI i 30% bentonita, respektivno, su ispitivane koristeći SEM (Slika 35).



Slika 35. SEM slike smeša sedimenta i: a) 0,04% B-nZVI, b) 1,2% B-nZVI i c) 30% bentonita

Bentonit je mineralna glina sa značajnim izomornim supstitucijama. Kao i kod kaolinita, i bentonit stvara pločaste strukture sa sedimentom. U strukturi bentonita, Al i Si su izloženi kristalnim ivicama i delimično hidrolizovani do silanol (SiOH) i aluminol (AlOH) grupa. Ovako nezasićene ivice su mnogo osetljivije od zasićenih baznih lokacija (*Hennig et al., 2002*). Adsorpcija se može javiti na ivicama. To dovodi do unutrašnje-sfere metalnih kompleksa i na planarnim (unutrašnjim) lokacijama na mineralima gline, što uzrokuje stvaranje spoljašnje sfere metalnih kompleksa (*Elzinga i Sparks, 1999*).

Aktivnost nZVI je značajno poboljšana kada je bentonit iskorišćen kao stabilizacioni materijal, što potvrđuje ulogu bentonita kao dispersanta i stabilizatora u B-nZVI (*Ponder et al., 2000*). Kao i kod smeša sa K-nZVI, slike EDX analize (Prilog P-4, P-5) smeše sedimenta i B-nZVI prikazuju raspodelu jedinjenja gvožđa po površini i potvrđuju mogućnost vezivanja metala.

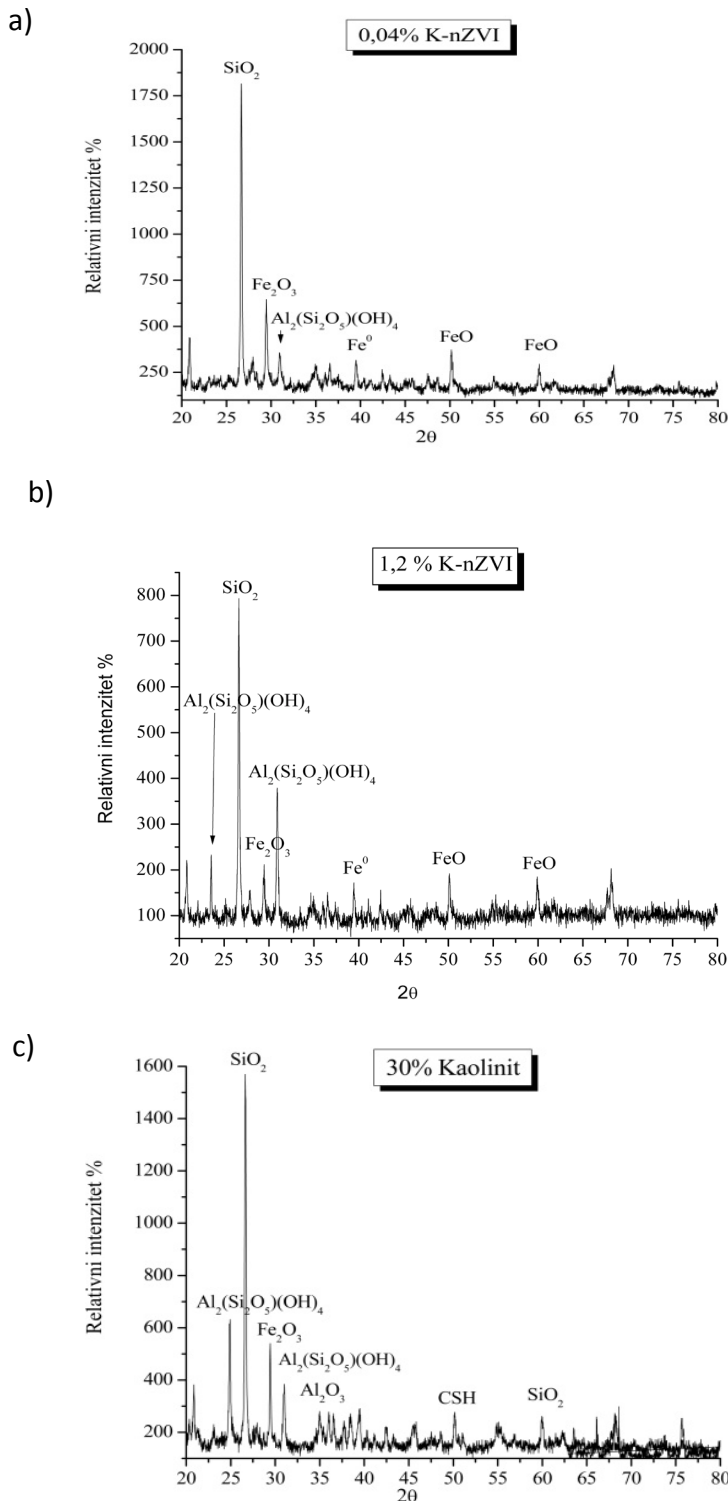
Na osnovu rezultata EDS analize smeša sedimenta kako kaolinita tako i bentonita (Prilog P-3), dolazimo do zaključka da višak kalcijuma i silikata može da učestvuje u formiranju gela kalcijum silikat hidrata (C-S-H). Takođe sa aluminijumom mogu formirati kalcijum aluminat hidrat (C-A-H). Sorpcioni potencijal metala da se vezuje na CSH kontrolisan je velikom specifičnom površinom CSH koji ima nepravilne vodonične veze i može da olakša sorpciju kako vode, tako i drugih jona, kao što metalni (*Xiaolu et al., 2010*). Ovo je u skladu sa rezultatima XRD analize.

X-ray difrakciona analiza sedimenta sa smešama 0,04% K-nZVI, 1,2% K-nZVI i 30% kaolinita, respektivno, pokazuje formaciju jedinjenja nakon 28-dnevnog perioda (slika 36).

XRD analizom došlo se do zaključka, kao što je prikazano na slici 36 (c), da smeša sedimenta i kaolinita sadrži kaolinit (K), kao i CSH gel. Takođe, može se primetiti i postojanje kvarca (SiO₂) koji verovatno potiče iz sedimenta, i javlja nam se u svim analiziranim uzorcima.

Za razliku od smeše sedimenta i kaolinita, smeše sa nanomaterijalom stvaraju okside gvožđa: maghemit (Fe₂O₃), magnetit (Fe₃O₄), veusit (Fe⁰) itd. Metali mogu da reaguju sa nZVI na razne načine, npr: Cr (III) može biti redukovano do manje toksičnog Cr (VI) i imobilizovan precipitacijom kao Cr(OH)₃ ili inkorporacijom u gvožđe(hidro)oksid formirajući legure Cr³⁺ - Fe³⁺ hidrokside.

Takođe, adsorpcija kako As³⁺ tako i As⁵⁺ na nanočesticama gvožđa nastaje formiranjem unutrašnje sfere kompleksa (hidro)oksida na ivici nZVI (*Jegadeesan et al., 2005*). Dalje, Cu²⁺ može se redukovati do Cu⁺ sa nZVI što dovodi do formiranju Cu₂O (*Karabelli et al., 2008*). Metali sa E⁰ negativnijim ili bliskim Fe⁰ (na primer, Co, Cd, Zn i Ba) će se ukloniti sorpcijom i/ili precipitacijom (*Li et al., 2010., Üzümlü et al., 2009., Celebi et al., 2007*). Zn se može ukloniti precipitacijom na oksidovanoj površini nZVI kao Zn (OH)₂ (*Üzümlü et al., 2008*).



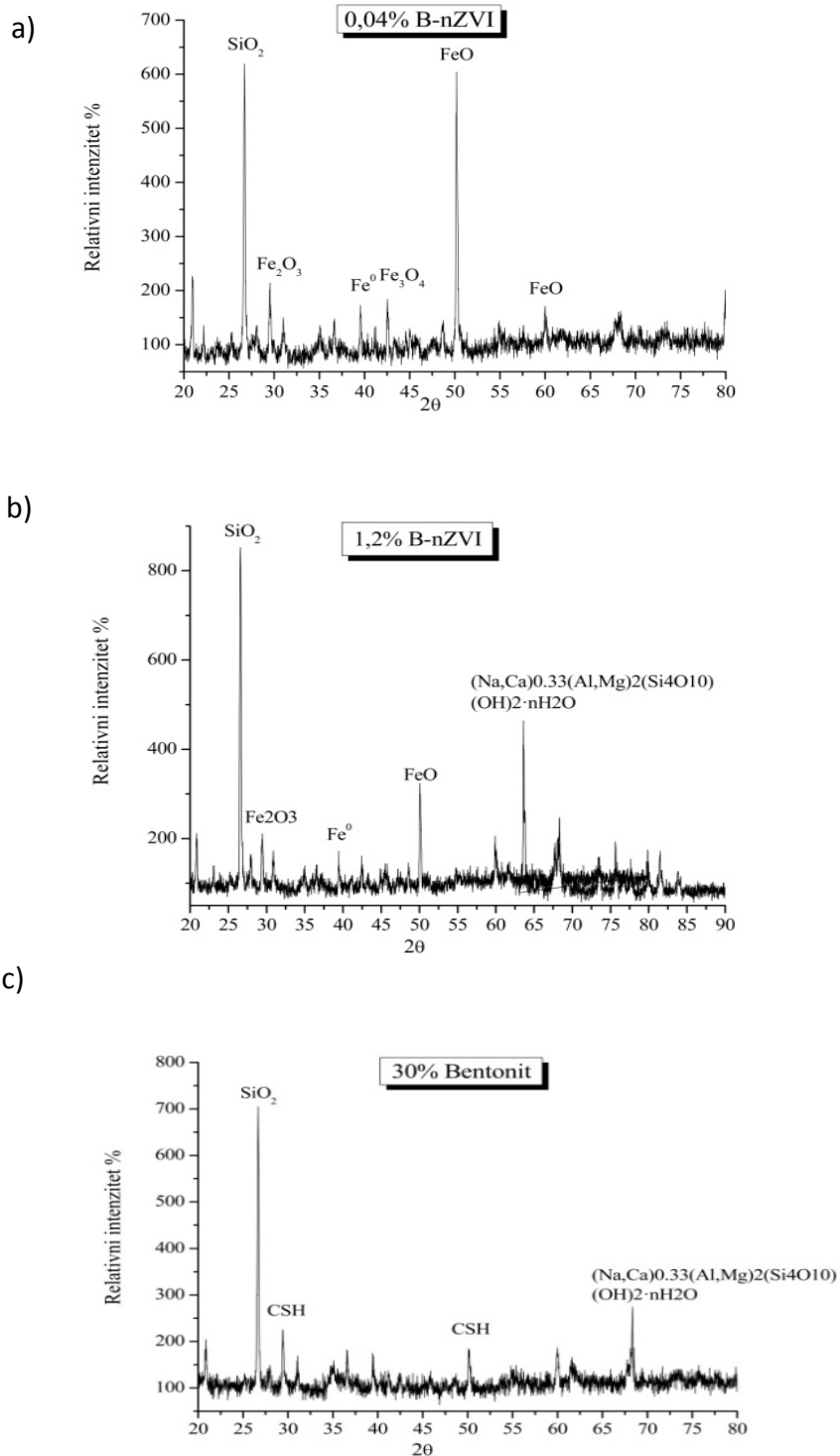
Slika 36. Difrakcija X zracima (XRD) primenjena na mešama sedimenta i: a) 0,04% K-nZVI b) 1,2% K-nZVI c) 30% kaolinita

XRD modelima (graficima) meša bentonita i sedimenta (slika 37.) identifikovani su pikovi montmorilonita ($(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), kao i kvarca (SiO_2) i CSH gelova koji su identifikovani i u slučaju kaolinita.

S obzirom da montmorilonit predstavlja vrlo reaktivnu glinu, sa kapacitetom katjonske izmene $39,53 \text{ m}^2/\text{g}$, što je u skladu sa literaturnim podacima (Liu i Gonzales, 1999; Dermatas et al., 2004; Moon i Dermatas, 2006). Montmorilonit ima veći afinitet za vezivanje metala od kaolinita, zahvaljujući supstituciji katjona, pre svega Si^{4+} i Al^{3+} , sa katjonima koji imaju nižu valencu, kao na primer Al^{3+} umesto Si^{4+} i Mg^{2+} umesto Al^{3+} . Supstitucija se uglavnom odvija u

oktaedarskim rešetkama. Odvojene su od prostora između omotača, gde katjoni uravnotežavaju višak negativnog naelektrisanja. Zbog toga interakcija između tih katjona i dve tetraedarske strukture prilično je slaba, a to dovodi do širenja ovog omotača (Abollino *et al.*, 2008).

Kao i kod nZVI obloženog kaolinitom, tako i kod oblaganja bentonitom, na XRD graficima vidimo stvaranje oksida gvožđa: maghemit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), veusit (FeO) itd., koji dalje na razne načine reaguju sa metalima i imobilišu ih.

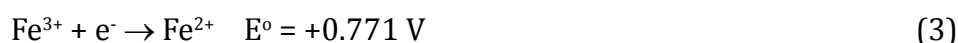


Slika 37. Difrakcija X zracima (XRD) primenjena na smešama sedimenta i: a) 0,04% B-nZVI b) 1,2% B-nZVI c) 30% bentonita

7.TRETMAN KONTAMINIRANOG SEDIMENTA SA B-nZVI, K-nZVI I CMC-nZVI IN-SITU U LABORATORIJSKIM USLOVIMA

Visok nivo gline, mulja i organskih materija je mnogo veća prepreka za remedijaciju sedimenta kontaminiranog toksičnim metalima nego za zemljište ili podzemne vode. Često je potrebno izmuljavanje sedimenta i izvođenje ex-situ tretmana. Postoji veliki rizik kod ovakvih tretmana, naročito zbog opasnosti od uvođenja kontaminanata u prethodno netaknute oblasti. Ovo je izazvano resuspenzijom sedimenata tokom procesa izmuljavanja i prosipanja ili curenja tokom transporta (EPA-823-B93-001, 1993). Svaki postupak remedijacije dolazi sa različitim ograničenjima. Razvoj inovativnih tehnologija remedijacije, dakle, ima ključni značaj u postizanju odgovarajućeg čišćenja kontaminiranih lokacija. Upotreba nanomaterijala za remedijaciju kontaminiranih lokacija toksičnim metalima je dobila značajnu pažnju delom zbog sposobnosti da brzo transformiše zagađivače u kontrolisanim laboratorijskim eksperimentima.

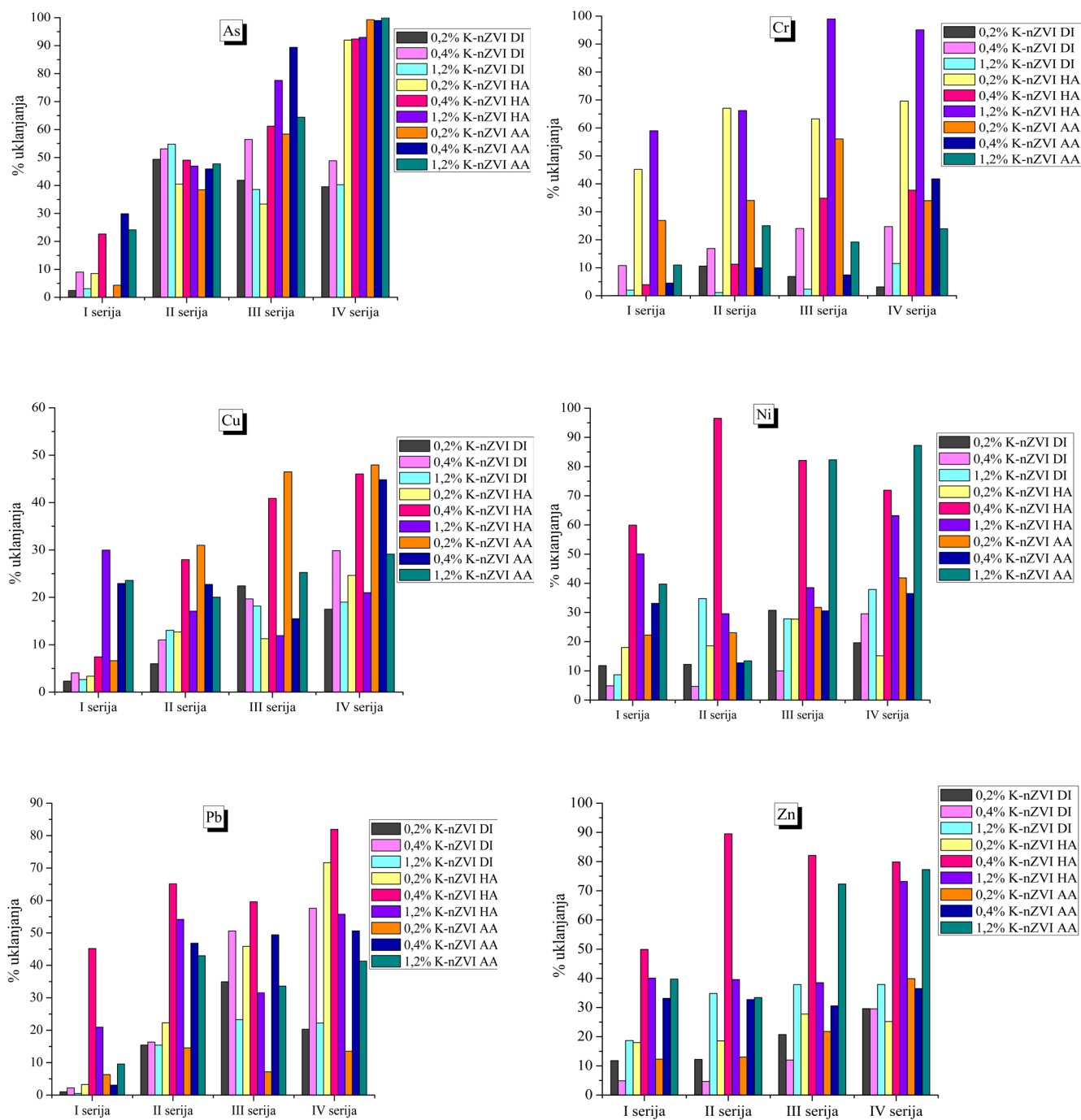
Upotreba nula valentnog gvožđa (Fe^0) je *in-situ* remedijaciona tehnika koja trenutno prolazi kroz evaluaciju. Osnovni mehanizam za uklanjanje, prvobitno predložen, podrazumeva redukciju metalnih kontaminanata, zatim naknadnu precipitaciju njihovih nerastvorljivih formi. Fe^0 oksidacijom prelazi u Fe^{2+} , a potom u Fe^{3+} stanje sa standardnim polureakcijama prikazanim u reakcijama 1 - 3.



Međutim, potrebno je obratiti pažnju na kompleksnosti u vezi s primenom nanomaterijala u prirodnim uslovima. Na primer, nanomaterijali mogu da reaguju sa raznim prirodnim sastojcima koji se nalaze u zemljištu i podzemnoj vodi pa da tako smanje kapacitet koji je na raspolaganju za reakciju sa ciljnim zagađivačem. Još jedan problem koji ometa uvođenje nanomaterijala je slaba pokretljivost pod površinom. Zbog jakih sila između nanočestica, pre svega magnetnih, nZVI teži da aglomerira u čestice do veličine mikrona, koje imaju ograničenu pokretljivost u poroznim medijima. Da bi se prevazišao ovaj problem, razni polimeri i premazi, se koriste za stabilizaciju nZVI čestice, sa različitim stepenom uspeha (He i Zhao, 2005; He i Zhao, 2007). Iz tog razloga smo za eksperimente koristili nZVI stabilizovan sa tri materijala: bentonitom, kaolinitom i karboksimetil celulozom.

7.1. Tretman kontaminiranog sedimenta primenom K-nZVI *in situ* u laboratorijskim uslovima

Sposobnost K-nZVI da ukloni jone metala iz sedimenta je prikazana na slici 38 i pokazuje značajne promene u procentu uklanjanja metala (As, Cu, Ni, Cr, Pb, Zn) iz smeša sedimenta i K-nZVI sa dejonizovanom vodom, sirćetnom i huminskom kiselinom nakon 1-4 nedelje. Rastvori sirćetne i huminske kiseline su korišćeni u cilju simulacije realnih uslova.



Slika 38. Procenat uklonjanja metala(As, Cu, Ni, Cr, Pb, Zn) iz smeša sedimenta i K-nZVI (%) sa dejonizovanom vodom, sirćetnom i huminskom kiselinom nakon 1-4 nedelje

Procenat uklonjenih metala nakon 1-4 nedelje u dejonizovanoj vodi kretali su se u opsegu:

- od 2,46 % do 48,4 % za arsen,
- od 0,09 % do 24,7 % za hrom,
- od 2,32 % do 29,9 % za bakar,
- od 4,99 % do 37,8 % za nikl,
- od 0,46 % do 57,8 % za olovo, i
- od 4,77% do 37,9 % za cink.

Procenat uklonjenih metala nakon 1-4 nedelje u huminskoj kiselini kretali su se u opsegu:

- od 0,11% do 92,9 % za arsen,
- od 3,96 % do 95,1 % za hrom,
- od 3,36 % do 46,1 % za bakar,
- od 15,2 % do 96,5 % za nikl,
- od 3,25 % do 81,9 % za olovo, i
- od 18% do 89,5 % za cink.

Procenta uklonjenih metala nakon 1-4 nedelje u sirćetnoj kiselini kretali su se u opsegu:

- od 4,34% do 99,9 % za arsen,
- od 4,54 % do 56,1 % za hrom,
- od 6,63 % do 47,9 % za bakar,
- od 12,7 % do 87,7 % za nikl,
- od 3,07 % do 50,6 % za olovo, i
- od 12,3 % do 77,2 % za cink.

Ukoliko kao kriterijum efikasnosti tretmana posmatramo procenat uklonjenih metala onda *in-situ* tretman sedimenta u laboratorijskim uslovima sa nZVI obloženim sa kaolinitom kao imobilizacionim agensom, pokazao se kao vrlo efikasan u huminskoj kiselini u slučaju svih metala sem Cu gde je procenat uklanjanja manji od 50%. Ovo se može objasniti činjenicom da pri prolasku vode koja sadrži huminske supstance kroz neki materijal može doći do eluiranja vezanih metala usled kompleksirajućeg dejstva huminskih supstanci (Dević *et al.*, 2001). Cu gradi nerastvorne komplekse sa huminskim kiselinama u pH oblasti 6 do 8. Nasuprot tome, pošto As ne daje slobodne katjone, direktno stvaranje kompleksa se isključuje, što se može zaključiti i iz prikazanih rezultata, jer procenat uklanjanja As prelazi 90.

U sirćetnoj kiselini, gde je pH oko 3,25, As, Ni i Zn se takođe uspešno uklanjaju, dok je kod Cu, Cr i Pb procenat uklanjanja nešto manji (47,9%; 56,1% i 50,6%, respektivno). U dejonizovanoj vodi svi metali su se uklonili manje od 50% sem Pb gde je procenat uklanjanja bio 57 %.

Uticao pH na uklanjanje metala pomoću nZVI zavisi od oksidacionog stanja metala i mehanizma uklanjanja. Pasivacija površine nZVI na visokim pH vrednostima ometa transfer elektrona iz jezgra Fe⁰, tako smanjuje uklanjanje metala redukcijom precipitacije. Visoka pH vrednost takođe smanjuje adsorpciju metalnih anjona zbog elektrostatičkog odbijanja izazvanog negativnim naelektrisanjem nZVI površine iznad pH 7,8 (Kanel *et al.*, 2007). Međutim, negativno naelektrisanje nZVI površine je povoljno za adsorpciju metalnih katjona. Neki metali se imobilizuju precipitacijom hidrolizujući kao metalni hidroksidi na visokim pH (npr., Cd, Zn, Co, Cu). Potrebna su dalja istraživanja da bi se ispitaio uticaj pH na uklanjanje metala sa nZVI, i utvrdio uticaj pH na mehanizam uklanjanja (Kanel *et al.*, 2007).

Prema literaturnim podacima adsorpcija Cr (III) na kaolinitu se smanjuje na niskim pH vrednostima, dok se na višim pH povećava, što bi moglo biti zbog precipitacije hidroksida metala koji potpomaže zadržavanje Cr (III) na glini (*Bhattacharyya i Gupta, 2006*). Formiranje hidroksi kompleksa hroma, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, na pH 7 verovatno sprečava širenje Cr(VI) jona na površini gline, a samim tim, smanjenje adsorpcije.

Prema *Wang et al., (2006)* adsorpcija Cu(II) na prirodnom kaolinitu je osetljiva na varijacije pH preko opsega 2-6. Sa povećanjem pH znatno se povećava procenat uklanjanja Cu. Jedini ograničavajući faktor je precipitacija Cu (II) kao hidroksida na pH 6.

Yavuz et al., (2003) su utvrdili da se adsorpcija Ni poveća kako alkalnost raste, iako eksperimenti moraju biti zaustavljeni na pH 8 zbog precipitacije metala.

Ukoliko kao kriterijum efikasnosti tretmana posmatramo procenat koncentracije uklonjenih metala i poredimo ih sa vrednostima za ocenu kvaliteta sedimenta po nacionalnoj regulativi (*Sl.glasnik RS, br. 50/12*) onda se tretman sedimenta sa K-nZVI pokazao kao vrlo efikasan u slučaju dodatka najviše imobilizacionog agensa (1,2% K-nZVI) u huminskoj i sirćetnoj kiselini. U tom slučaju se As i Cr uklanjaju do 99%, i zadovoljavaju ciljane vrednosti za koje važi da metali u koncentracijama ispod ovih vrednosti pokazuju zanemarljiv negativan uticaj na okolinu. Isti slučaj je sa aspekta koncentracije nikla, gde se do 96% metala ukloni nakon druge nedelje u smeši sa 0,4% K-nZVI u huminskoj kiselini, dok nakon četvrte nedelje taj procenat opada, ali i dalje spada u ciljane vrednosti po граниčnim vrednostima za ocenu kvaliteta sedimenta. Koncentracije Pb i Zn, takođe, najviše se uklanjanja u smešama sa 0,4% K-nZVI u huminskoj kiselini i prema граниčnim vrednostima za ocenu kvaliteta sedimenta (*Sl.glasnik RS, br. 50/12*) spadaju u ciljane vrednosti. Ukoliko posmatramo maksimalne procenat uklanjanja Zn, kao i Ni, nakon druge nedelje je postignuto maksimalno uklanjanje, ovo može ukazivati na reverzibilnu adsorpciju jona toksičnih metala na površini gvožđa. Procenat uklanjanja Cu maksimalan je u smeši sedimenta sa najmanje imobilizacionog agensa (0,2% K-nZVI) i iznosi 47%. Međutim, ako ovu koncentraciju uporedimo sa nacionalnom regulativom (*Sl.glasnik RS, br. 50/12*) dolazimo do zaključka da ne prelazi maksimalno dozvoljene koncentracije.

7.1.1. Procena toksičnosti metala u sedimentu na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure nakon tretmana sa K-nZVI

Sekvencijalna ekstrakciona procedura primenjena je i na smeše sedimenta i K-nZVI nakon „starenja“ od 4 nedelje.

Slika 39. pokazuje raspodelu metala po fazama u smešama sedimenta i K-nZVI u različitim rastvorima. Možemo uočiti sledeće smanjenje mobilnosti u dejonizovanoj vodi: $\text{As} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Cu}$. Na slici se jasno vidi da nema značajnih promena u raspodeli metala po fazama, već nakon dodatka i najmanje količine imobilizacionog materijala, metali se najvećim delom nalaze u trećoj (oksidovanoj) i četvrtoj (rezidualnoj) fazi. Ukoliko uporedimo rezultate sekvencijalne ekstrakcione procedure smeša sa K-nZVI kod in situ tretmana sa istim smešama kod ex situ tretmana dolazimo do zaključka da je in situ tretman bolji u pogledu na sve metale, čak i sa dodatkom najmanje količine imobilizacionog agensa. To se može objasniti velikom reaktivnošću gvožđa, čak i kada je stabilizovano, jer se brzo oksiduje na vazduhu što se verovatno i dogodilo kod ex situ tretmana.

Generalno, mobilnost kada je korišćena huminska kiselina kao rastvor za izluživanje, opada prema sledećem nizu: $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Cr}$. Sa povećanjem procenta K-nZVI, koncentracije Cr i Zn u značajnom delu prelaze u četvrtu rezidualnu fazu (41%, 68% respektivno). Dodatkom čak i najmanje imobilizacionog agensa (0,2% K-nZVI), Ni iz redukovane faze u polaznom sedimentu prelazi značajnim delom u četvrtu rezidualnu fazu (68%). Sa aspekta Cu, Pb i As, u poređenju sa početnim sedimentom, takođe značajno prelaze u treću oksidovanu i četvrtu rezidualnu fazu (Cu 60% oksidovana faza, Pb 51% rezidualna faza i As 89% rezidualna faza).

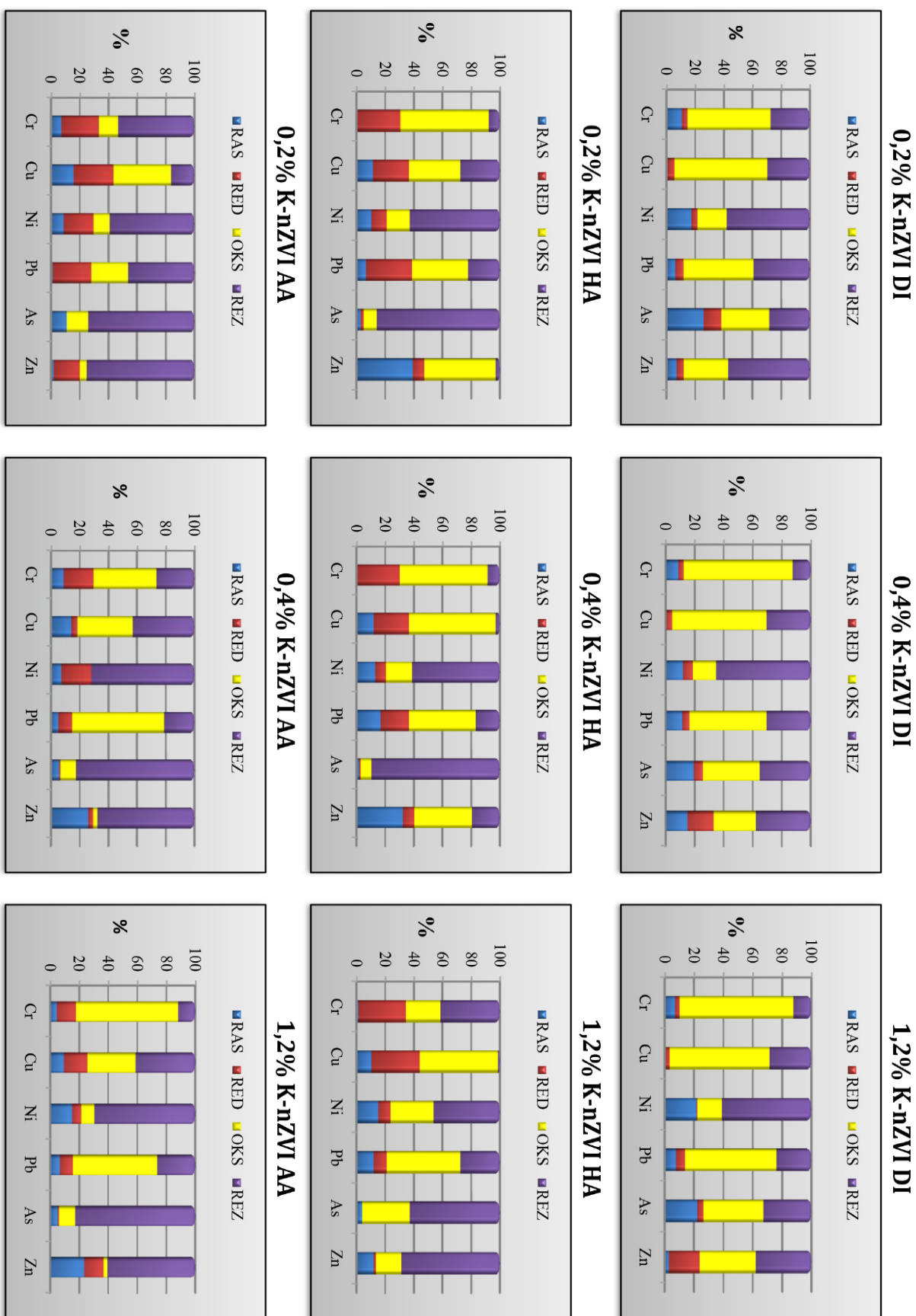
U slučaju sirćetne kiseline smeše sa 1,2% K-nZVI sadrže Ni, As i Zn najvećim delom u četvrtoj fazi (69%, 82% i 60% respektivno), dok se Cr 70%, a Pb 58% nalaze u trećoj redukovanoj fazi. Sa povećanjem količine imobilizacionog agensa u smešama sa sedimentom, Cu polako prelazi u rezidualnu fazu 42%. Generalno se može uočiti sledeće smanjenje mobilnosti: Zn >Cu> Ni> As> Pb >Cr.

Prema kodu procene rizika svi metali u svim smešama predstavljaju nizak i srednji rizik po okolinu, sa povećanjem procenta dodatka imobilizacionog agensa smanjuje se i rizik po okolinu. Izuzetak je Zn koji u huminskoj kiselini u smeši sa 0,2% K-nZVI pokazuje povišen rizik po okolinu dok u smeši sa 1,2% K-nZVI rizik po okolinu je srednji.

Standardni nemački test izluživanja DIN 38414-4 takođe je izveden na ovim smešama nakon 4 nedelje, a rezultati su prikazani u tabeli 28.

Materijali u kojima su koncentracije metala iznad LAGA Z2-vrednosti, koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (*LAGA, 1986*), ne mogu se koristiti već moraju biti na odgovarajući način deponovani ili podvrgnuti dodatnom tretmanu kako bi se smanjilo oslobađanje polutanata. Iz tabele se može zaključiti da samo As u svim smešama i svim rastvorima zadovoljava propisane vrednosti po ovom kriterijumu. Ni zadovoljava ovaj kriterijum u smeši sa 1,2% K-nZVI u huminskoj kiselini, a Zn u smeši sa 0,4% K-nZVI.

Sa aspekta Pravilnika o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (*Sl. glasnik RS, br. 56/2010*), samo u slučaju Ni smeša sa 1,2% K-nZVI u huminskoj kiselini se može smatrati inertnim, dok ostali metali u svim smešama i svim rastvorima se mogu klasifikovati kao neopasan otpad.



Slika 39. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije procedure za smeše sediment sa dodatkom 0,2% K-nZVI, 0,4% K-nZVI i e) 1,2% K-nZVI u rastvorima dejonizovane vode, huminske kiseline i sirćetne kiseline

Tabela 28. Izluživanje metala u DIN 3841-4 testu

Parametar		pH	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	As (mg/kg)	Pb (mg/kg)
0,2%KnZVI	DI	8,9	13,5	8,52	24,5	21,9	0,434	7,71
0,4% KnZVI		9,0	13,7	16,1	30,8	21,2	0,318	2,43
1,2% KnZVI		9,1	14,7	86,4	91,2	23,6	0,177	4,35
0,2% KnZVI	AA	7,1	2,91	2,82	48,5	52,3	0,084	20,3
0,4% KnZVI		7,3	2,63	1,12	36,6	25,1	0,020	27,7
1,2% KnZVI		7,2	3,54	26,9	58,6	22,4	0,050	34,9
0,2% KnZVI	HA	11,9	3,42	1,11	36,4	33,3	0,065	3,63
0,4% KnZVI		12,1	3,14	26,1	43,3	3,32	0,350	2,39
1,2% KnZVI		12,0	3,41	0,11	45,4	5,27	0,025	3,72
Vrednosti LAGA Z2*		7,0- 12,5	1	1	2	4	0,5	1
A*			0,5	0,4	2	4	0,05	0,5
B*		≥6	10-70	10-40	50-100	50-200	2-25	10-50

*Z2 gornja preporučljiva vrednost korišćenja, A maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao inertnog, L/S=10 (l/kg); B maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao neopasnog, L/S=10 (l/kg) (LAGA, 1996; Sl. glasnik RS, br. 56/2010)

Rezultati TCLP i SPLP testa primenjenih na smeši sedimenta i K-nZVI prikazani su u tabeli 29.

Sve smeše zadovoljavaju kriterijume regulisane TCLP testom u pogledu koncentracije metala regulisanih TCLP procedurom i nalaze se ispod graničnih vrednosti propisanih Parametrima za ispitivanje toksičnih karakteristika otpada namenjenog odlaganju u Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (Sl. glasnik RS, br. 56/2010).

Rezultati SPLP testa (tabela 29) pokazuju da su koncentracije Cr u rastvoru dejonizovane vode ne prelaze granične vrednosti za III klasu voda, dok u huminskoj i sirćetnoj kiselini prelaze granične vrednosti za III klasu voda ali su ispod graničnih vrednosti za IV klasu sa umerenim ekološkim statusom. Sa aspekta koncentracije Zn, As i Cu granične vrednosti za III klasu voda su zadovoljene, čak i u slučaju huminske i sirćetne kiseline koncentracije As i Cu spadaju i u II klasu voda sa dobrim ekološkim statusom (Sl. glasnik RS, br. 56/2012).

Tabela 29. Izluživanje metala prema TCLP i SPLP testu

Uzorak		TCLP						SPLP					
		Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb
		(mg/l)						(µg/l)					
0,2% K-nZVI	DI	0,212	1,621	0,022	0,212	0,099	0,491	73,0	316	68,0	94,0	38,3	114
0,4% K-nZVI		0,228	1,671	0,345	0,244	0,076	0,453	71,0	584	87,9	77,0	47,2	18,0
1,2% K-nZVI		0,237	1,402	0,225	0,151	0,026	0,456	85,0	698	49,2	146	20,6	81,0
0,2% K-nZVI	AA	0,067	0,894	0,072	0,168	0,011	1,041	123	171	39,0	554	2,47	391
0,4% K-nZVI		0,072	0,919	0,057	0,215	0,010	0,995	121	213	8,01	302	3,34	402
1,2% K-nZVI		0,077	1,401	0,089	0,233	0,011	1,021	120	532	23,9	154	0,67	43,0
0,2% K-nZVI	HA	0,011	0,433	0,015	0,087	0,007	0,248	147	471	14,0	378	1,60	293
0,4% K-nZVI		0,026	0,369	0,028	0,089	0,029	0,441	152	527	9,01	84,0	1,91	23,0
1,2% K-nZVI		0,032	0,704	0,018	0,122	0,004	0,318	149	522	1,01	122	1,99	3,01
Granična vrednost*		5	20	25	250	5	5						
Granična vrednost**								100	-	500	2000	50	-

* Granične vrednosti za metale regulisane TCLP procedurom (Sl. glasnik RS, br. 56/2010)

** Granične koncentracije metala u površinskoj vodi prema (Sl. glasnik RS, br. 56/2012) za III klasu voda

7.2. Tretman kontaminiranog sedimenta primenom B-nZVI *in situ* u laboratorijskim uslovima

Sposobnost nZVI stabilizovanim sa bentonitom da ukloni jone metala iz sedimenta je prikazana na slici 40. gde je prikazan procenat uklanjanja metala (As, Cu, Ni, Cr, Pb, Zn) iz smeša sedimenta i B-nZVI sa dejonizovanom vodom, sirćetnom i huminskom kiselinom nakon 1-4 nedelje.

Procenat uklonjenih metala nakon 1-4 nedelje u dejonizovanoj vodi kretali su se u opsegu:

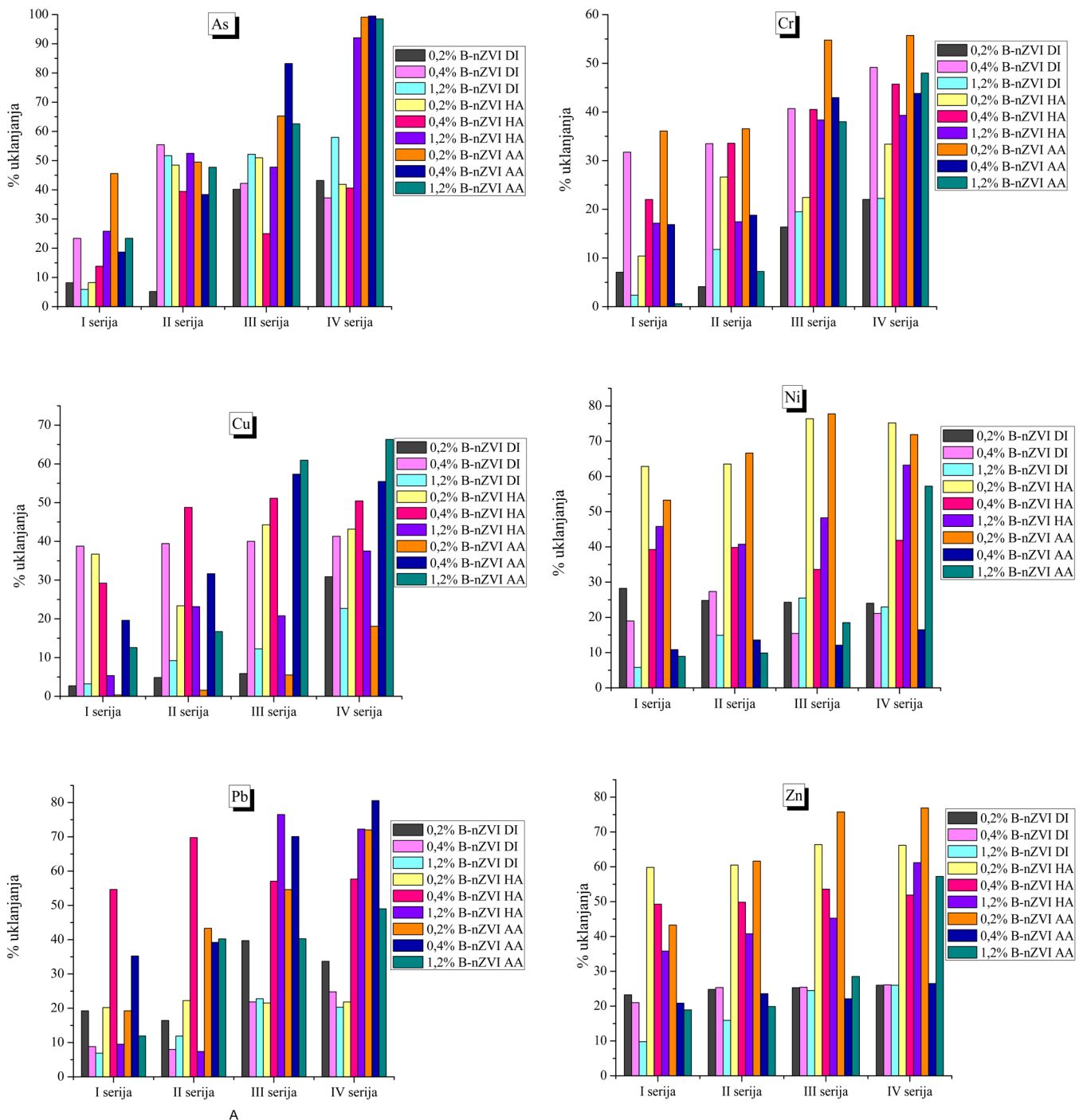
- od 5,2 % do 57,9 % za arsen,
- od 2,4 % do 49,15 % za hrom,
- od 2,7 % do 41,3 % za bakar,
- od 5,7 % do 28,2 % za nikel,
- od 6,9 % do 39,7 % za olovo, i
- od 9,8% do 26,1 % za cink.

Procenat uklonjenih metala nakon 1-4 nedelje u huminskoj kiselini kretali su se u opsegu:

- od 8,2% do 92,1 % za arsen,
- od 10,4 % do 45.7 % za hrom,
- od 5,34 % do 51,1 % za bakar,
- od 39,2 % do 76,3 % za nikel,
- od 7,4 % do 76,5 % za olovo, i
- od 35,8% do 66,2 % za cink.

Procenat uklonjenih metala nakon 1-4 nedelje u sirćetnoj kiselini kretali su se u opsegu:

- od 18,7% do 99,5 % za arsen,
- od 0,66 % do 55,4 % za hrom,
- od 0,35 % do 66,3 % za bakar,
- od 8,94 % do 77,7 % za nikl,
- od 11,9 % do 80,5 % za olovo, i
- od 18,9 % do 76,9 % za cink.

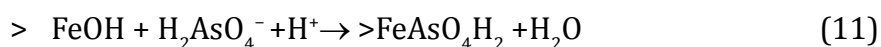
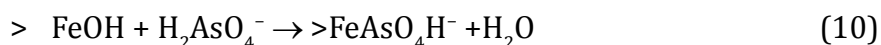
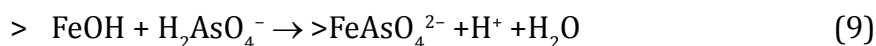


Slika 40. Procenat uklonjanja metala (As, Cu, Ni, Cr, Pb, Zn) iz smeša sedimenta i B-nZVI (%) sa dejonizovanom vodom, sirćetnom i huminskom kiselinom nakon 1-4 nedelje

Ukoliko kao kriterijum efikasnosti tretmana posmatramo procenat uklonjenih metala, onda in situ tretman sa nZVI obloženim sa bentonitom, pokazao se kao vrlo efikasan u sirćetnoj kiselini u slučaju svih metala gde je procenat uklanjanja veći od 50%. Takođe i u huminskoj kiselini, uspešno se uklanjaju svi metali sem Cr gde je procenat uklanjanja nešto manji (45,7%). U dejonizovanoj vodi svi metali su se uklonili manje od 50% sem As koji se uklonio 57,9%.

Kada poredimo vrednosti koncentracije uklonjenih metala sa vrednostima za ocenu kvaliteta sedimenta po nacionalnoj regulativi (*Sl.glasnik RS, br. 50/12*), onda se tretman sa B-nZVI može smatrati vrlo efikasnim u slučaju As, Pb i Zn, jer koncentracije ovih metala zadovoljavaju ciljane vrednosti za koje važi da metali u koncentracijama ispod ovih pokazuju zanemarljiv negativan uticaj na okolinu. U slučaju As u svim rastvorima i svim smešama zadovoljen je ovaj kriterijum. Sa aspekta Pb ovaj kriterijum je zadovoljen u slučaju huminske i sirćetne kiseline sa dodatim 0,4% B-nZVI, dok sa aspekta Zn ovaj kriterijum je zadovoljen sa dodatkom 0,2% B-nZVI takođe u rastvorima huminske i sirćetne kiseline. Ostali metali, Cr, Cu i Ni i u smešama sa najboljim procentom uklanjanja ne zadovoljavaju ovaj kriterijum, odnosno i nakon tretmana koncentracije koje su preostale u sedimentu spadaju u vrednosti koje zahtevaju remedijaciju po nacionalnoj regulativi (*Sl.glasnik RS, br. 50/12*).

Kao i slučaju kada je nZVI obloženo kaolinitom, tako i slučaju bentonita, pH vrednost ima velik uticaj na ovakve materijale. Prema literaturnim podacima As^{5+} se adsorbuje na oksidima gvožđa u spoljnjem sloju nanočestica gvožđa (*Ramos et al, 2006, Kanel et al., 2006*). Tako formiran, As^{3+} , ili se adsorbuje ili koprecipitira na površini nZVI. Moguće je takođe da se As^{3+} oksidiše do As^{5+} bilo hidrosilnim radikalima ili oksidima gvožđa (oba se formiraju tokom oksidacije Fe0) putem formiranja gvožđe oksid- As^{3+} površinskog kompleksa (*Ramos et al, 2006, Yan WL et al., 2010, Kanel, et al., 2005*). Adsorpcija kako As^{3+} tako i As^{5+} na površini nZVI nastaje formiranjem unutrašnje sfere kompleksa (sa hidro) oksidima na ivici ljuske nZVI (*Kanel, et al., 2005, Jegadeesan, et al., 2005*).

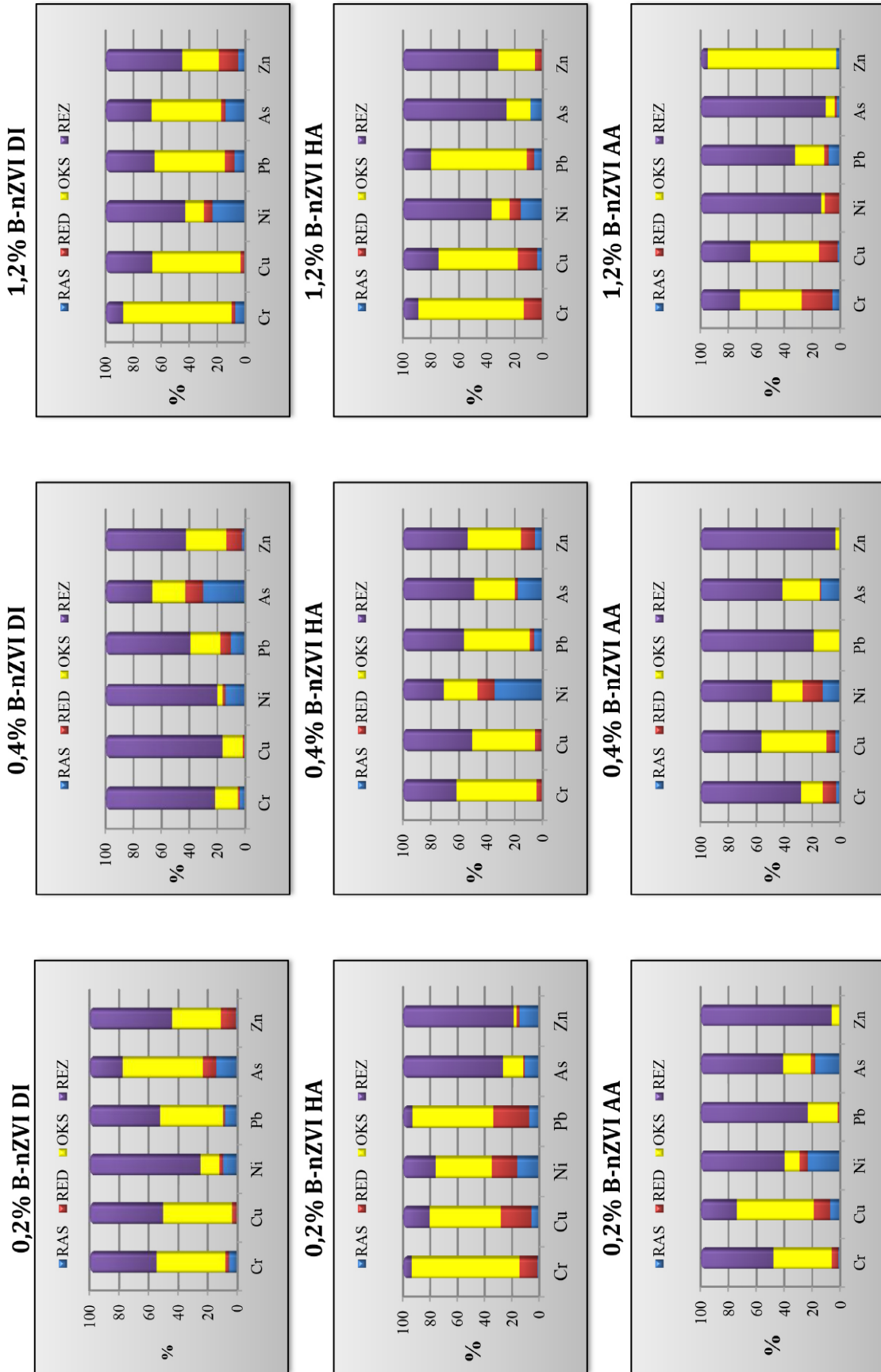


I u slučaju bentonita uticaj pH je opisan u nekoliko ranijih studija. *Naseem i Tahir (2001)* su izvestili da adsorpcija Pb(II) na bentonitu se povećava do 90% od pH 1,4 do 3,4 a smanjuje do 40% pri pH 5,0.

Adsorpcija Zn(II) na bentonitu je takođe pod uticajem pH rastvora (*Lin i Juang, 2002*). Povećanjem pH broj negativno naelektrisanih mesta se povećava, što favorizuje adsorpciju Zn(II).

7.2.1. Procena toksičnosti metala u sedimentu na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure nakon tretmana sa B-nZVI

Mobilnost metala procenjena na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure u smešama sedimenta i B-nZVI prikazana je na slici 41.



Slika 41. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije procedure za smeše sedimenta dodatkom 0,2% B-nZVI, 0,4% B-nZVI i 1,2% B-nZVI u rastvorima dejonizovane vode, huminske kiseline i sirćetne kiseline

Procenat ekstrahovanih lakše mobilnih metala u prvoj fazi ekstrakcije u destilovanoj vodi je od 0,27% (Cu) do 10,3% (Pb, Cr i Zn), dok je za As i Ni procenat ekstrahovanih metala od 9,75% (Ni) do 30,2% (As). Uočeno je sledeće smanjenje mobilnosti: As>Ni>Pb>Cr>Zn>Cu. Prema kodu procene rizika koji daje predstavu o mogućem riziku po okolinu zaključujemo da Cu ne predstavlja rizik po akvatične sisteme, dok ostali metali predstavljaju umeren ili srednji rizik. Ukoliko uporedimo rezultate sekvencijane ekstrakcione procedure in situ i ex situ tretmana smeša B-nZVI i sedimenta, zaključujemo da je generalna raspodela metala kao i kod kaolinita bolja pri in situ procesu.

Ukoliko posmatramo raspodelu metala po fazama u smeši sedimenta i B-nZVI, u huminskoj kiselini kao rastvoru za izluživanje, procenat ekstrahovanih lakše mobilnih metala u prvoj fazi ekstrakcije opada prema sledećem nizu: Ni>As>Zn>Pb>Cu>Cr. Prema kodu procene rizika (Jain, 2004) u smeši sa najviše imobilizacionog agensa Cr i Zn nemaju rizik po akvatične sisteme u sva tri rastvora, Cu i Pb su prisutni u koncentraciji koja predviđa nizak rizik a Ni i As imaju umereno nizak procenat labilne frakcije što upućuje na umeren rizik po akvatične sisteme koji se smanjuje na nizak rizik sa povećanjem imobilizacionog materijala.

U slučaju sirćetne kiseline, Ni, As i Pb se u značajnom delu nalaze u četvrtoj rezidualnoj fazi u smeši sa 1,2% B-nZVI. Cr, Cu i Zn su raspoređeni u najvećem procentu u trećoj (oksidovanoj) i četvrtoj (rezidualnoj) fazi. Generalno se može uočiti sledeće smanjenje mobilnosti: Ni>As>Cu>Pb>Cr>Zn.

Ako ove rezultate uporedimo sa rezultatima sekvencijalne ekstrakcione procedure polaznog sedimenta, u slučaju svih metala, a naročito Zn i Ni, koji su pokazivali najveći rizik po okolinu (57% i 42%, respektivno), dodatkom i najmanje imobilizacionog agensa pokazan je uspešan efekat uklanjanja ovih metala iz prve faze.

Rezultati Standardnog nemačkog test izluživanja DIN 38414-4 prikazani su u tabeli 30.

Na osnovu LAGA kriterijuma koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (LAGA, 1986) sve smeše u pogledu koncentracije As, kao i u slučaju K-nZVI, zadovoljavaju ovaj kriterijum, što prema preporukama ove radne grupe znači da se takav sediment može dalje koristiti u proizvodnji građevinskog materijala sa aspekta koncentracije As u njemu. Ovaj kriterijum zadovoljava još samo Pb u smešama sa 0,2% B-nZVI u svim rastvorima. Smeša sa 1,2% B-nZVI u sirćetnoj kiselini zadovoljava ovaj kriterijum u pogledu Pb i Zn. Ostali metali u svim smešama i svim rastvorima ne zadovoljavaju ovaj kriterijum.

Što se tiče kriterijuma za deponovanje koji propisuje Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (*Sl. glasnik RS, br. 56/2010*), svi metali u svim smešama ne prelaze granične vrednosti za neopasan otpad. Kao i u slučaju LAGA kriterijuma, sa aspekta koncentracije Pb, smeše sa 0,2% B-nZVI u dejonizovanoj vodi, sirćetnoj i huminskoj kiselini se mogu smatrati inertnim otpadom, kao i smeše sa 1,2% B-nZVI u sirćetnoj kiselini u pogledu koncentracije Pb i Zn.

Tabela 30. Izluživanje metala u DIN 3841-4 testu

Parametar		pH	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	As (mg/kg)	Pb (mg/kg)
0,2% B-nZVI	DI	8,9	10,3	28,1	4,50	15,0	0,24	1,13
0,4% B-nZVI		9,0	13,2	30,1	1,42	24,8	0,14	0,01
1,2% B-nZVI		9,1	13,6	40,3	2,32	17,8	0,18	20,6
0,2% B-nZVI	AA	7,1	1,81	34,2	2,54	6,39	0,18	1,93
0,4% B-nZVI		7,3	1,83	38,9	24,1	8,21	0,09	0,01
1,2% B-nZVI		7,2	2,72	40,7	61,6	4,10	0,25	30,6
0,2% B-nZVI	HA	11,9	3,81	33,9	29,5	17,9	0,15	4,31
0,4% B-nZVI		12,1	5,44	40,1	12,2	5,22	0,21	0,01
1,2% B-nZVI		12,0	3,93	37,8	26,6	0,75	0,06	0,01
Vrednosti LAGA Z2*		7,0-12,5	1	1	2	4	0,5	1
A*			0,5	0,4	2	4	0,05	0,5
B*		≥6	10-70	10-40	50-100	50-200	2-25	10-50

*Z2 gornja preporučljiva vrednost korišćenja, A maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao inertnog, $L/S=10$ (l/kg); B maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao neopasnog, $L/S=10$ (l/kg) (LAGA, 1996; Sl. glasnik RS, br. 56/2010)

Rezultati TCLP i SPLP testa primenjenih na smešama sedimenta i B-nZVI prikazani su u tabeli 31.

Koncentracije metala dobijene TCLP testom su se kretale u opsegu ispod graničnih vrednosti propisanih Parametrima za ispitivanje toksičnih karakteristika otpada namenjenog odlaganju u Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (Sl. glasnik RS, br. 56/2010).

Rezultati SPLP testa izluživanja prikazani su u tabeli 31. i pokazuju da su koncentracije As, Zn i Cu za sve smeše i sve rastvore ispod graničnih koncentracija metala u površinskoj vodi propisanih za III klasu voda. Koncentracije Zn su ispod graničnih vrednosti za II klasu voda, dok koncentracije Cr u rastvoru dejonizovane vode ne prelaze granične vrednosti za III klasu voda, a u rastvoru sirćetne i huminske kiseline prelaze granične vrednosti za III klasu voda ali su i dalje ispod graničnih vrednosti za IV klasu voda (Sl. glasnik RS, br. 56/2012).

Tabela 31. Izluživanje metala prema TCLP i SPLP testu

Uzorak		TCLP						SPLP					
		Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb
		(mg/l)						(µg/l)					
0,2% B-nZVI	DI	0,219	2,38	0,442	0,202	0,142	0,401	60,0	467	60,0	112	48,7	167
0,4% B-nZVI		0,217	2,11	0,319	0,191	0,125	0,49	65,0	52,0	50,0	74,0	40,1	73,0
1,2% B-nZVI		0,222	4,61	0,581	0,365	0,092	0,729	73,0	804	44,0	77,0	10,2	82,0
0,2%B-nZVI	AA	0,056	1,88	0,105	0,177	0,053	1,356	123	315	18,0	209	16,9	83,0
0,4%B-nZVI		0,067	1,59	0,329	0,189	0,036	1,311	137	318	16,3	266	25,1	170
1,2%B-nZVI		0,062	1,20	0,128	0,298	0,012	0,906	146	272	2,0	158	4,64	141
0,2%B-nZVI	HA	0,028	0,69	0,035	0,091	0,019	0,26	110	619	71,0	49,0	8,76	69,0
0,4%B-nZVI		0,014	1,36	0,18	0,097	0,019	0,247	117	120	83,0	12,0	30,0	28,0
1,2%B-nZVI		0,032	1,52	0,281	0,145	0,022	0,246	108	643	77,0	22,0	6,23	17,0
Granična vrednost*		5	20	25	250	5	5						
Granična vrednost**								100	-	500	2000	50	-

* Granične vrednosti za metale regulisane TCLP procedurom (Sl. glasnik RS, br. 56/2010)

** Granične koncentracije metala u površinskoj vodi prema (Sl. glasnik RS, br. 56/2012) za III klasu voda

7.3. Tretman kontaminiranog sedimenta primenom CMC-nZVI in situ u laboratorijskim uslovima

Nekoliko studija je pokazalo da se nZVI intenzivno i brzo sakuplja u veće čestice (agregate) kao posledica privlačnih magnetnih i van der Walsovih sila. Rezultat veličine i/ili naelektrisanja površine ovih agregata dovodi do taloženja na površinama poroznih medija što ozbiljno ograničava njegov transport (Schrick et al., 2004; Phenrat et al., 2007). Površinska modifikacija polielektrolitima, polimerima i surfaktantima koji obezbeđuju steričnu i elektrostatičku stabilizaciju između čestica, privlačnim silama, znatno poboljšava njen transport u poroznim medijima (Schrick et al., 2004; Kanel et al., 2007, Phenrat et al., 2008).

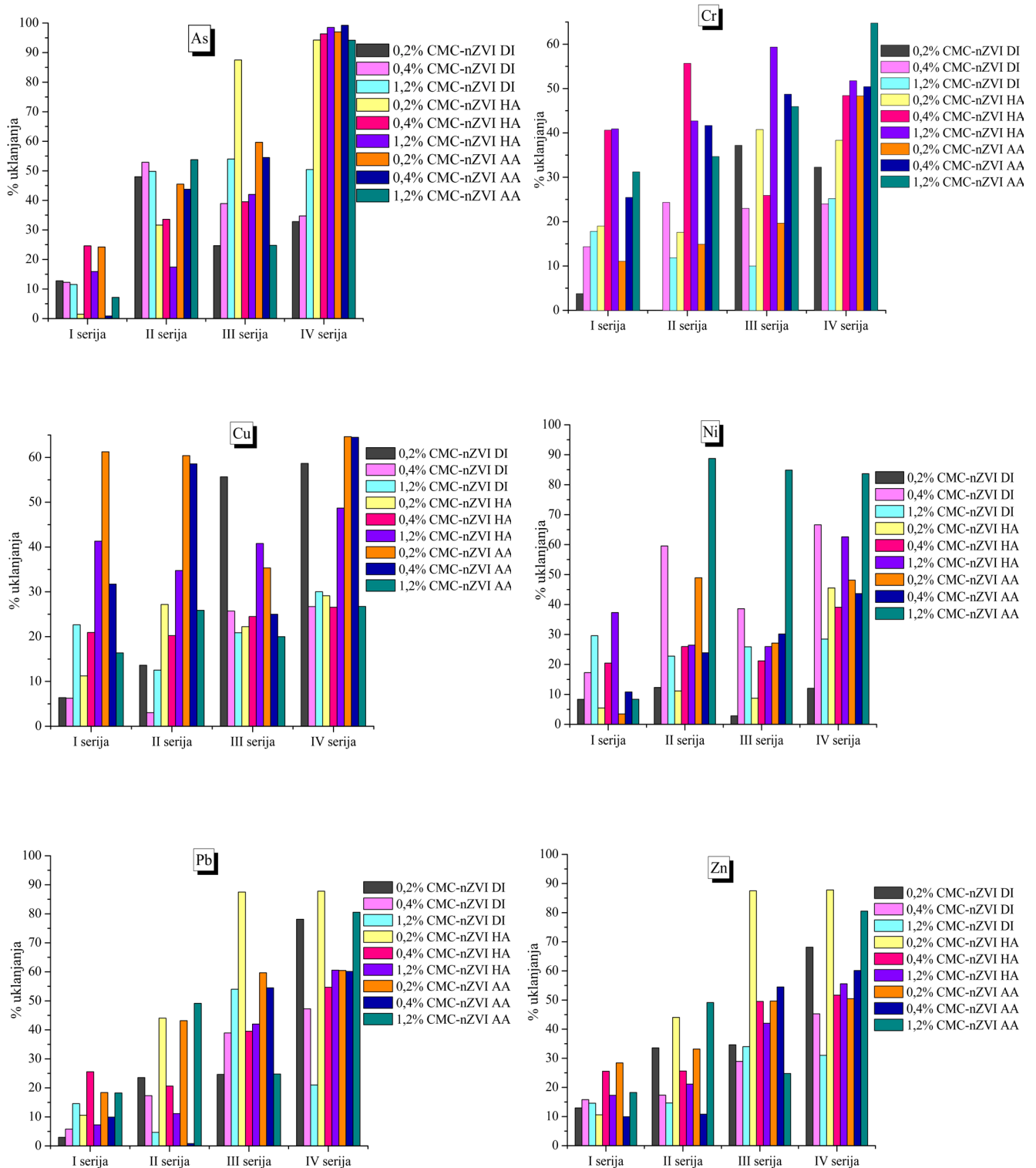
Razvijena je nova klasa nZVI stabilizovana karboksimetil celulozom (CMC) (He i Zhao, 2005; He et al., 2007; He i Zhao, 2007). Ranija istraživanja su pokazala da su stabilizovane nanočestice veoma reaktivne i lako rastvorljive u zemljištu bez primetne agregacije (He i Zhao, 2007, He i Zhao, 2008; He et al., 2009). Iako su prethodne laboratorijske studije dale veoma obećavajuće rezultate, in-situ uslovi su mnogo složeniji. To ukazuje na potrebu ispitivanja transporta i reaktivnosti pri in-situ uslovima.

CMC uglavnom reaguje sa površinom preko nZVI karboksilatnih grupa. Za ove helatne grupe moguća su tri režima kompleksiranja: (I) monodentatni helati, (II) bidentatni helati i (III) bidentatno premošćavanje, kao što je pokazano na slici 42.



Slika 42. Modeli gvožđe-karboksilat kompleksacije (I) monodentantno helatiranje (II) bidentantno helatiranje (III) bidentantno premošćavanje (Cirtiu et al., 2011)

Sposobnost CMC-nZVI da ukloni jone metala iz sedimenta je prikazana na slici 43.



Slika 43. Procenat uklonjanja metala(As, Cu, Ni, Cr, Pb, Zn) iz smeša sedimenta i CMC-nZVI (%) sa dejonizovanom vodom, sirćetnom i huminskom kiselinom nakon 1-4 nedelje

Procenat uklonjenih metala nakon 1-4 nedelje u dejonizovanoj vodi kretali su se u opsegu:

- od 11,55 % do 53,99 % za arsen,
- od 0,05 % do 37,2 % za hrom,
- od 3,04 % do 58,7 % za bakar,
- od 2,84 % do 66,6 % za nikel,
- od 2,97 % do 78,1 % za olovo, i
- od 12,9% do 68,1 % za cink.

Procenat uklonjenih metala nakon 1-4 nedelje u huminskoj kiselini kretali su se u opsegu:

- od 1,48% do 98,5 % za arsen,
- od 17,5 % do 59,4 % za hrom,
- od 11,2 % do 48,9 % za bakar,
- od 5,5 % do 62,6 % za nikel,
- od 7,27 % do 87,8 % za olovo, i
- od 10,6 % do 87,8 % za cink.

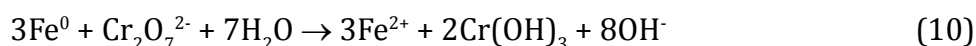
Procenat uklonjenih metala nakon 1-4 nedelje u sirćetnoj kiselini kretali su se u opsegu:

- od 0,87% do 99,2 % za arsen,
- od 11,1 % do 64,8 % za hrom,
- od 16,4 % do 64,5 % za bakar,
- od 3,47 % do 88,8 % za nikel,
- od 0,81 % do 80,5 % za olovo, i
- od 9,9 % do 80,5 % za cink.

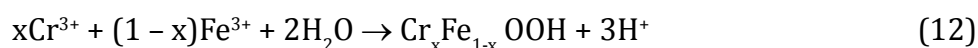
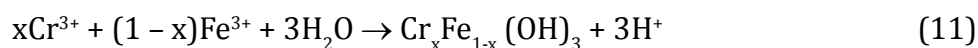
Ukoliko kao kriterijum efikasnosti tretmana posmatramo procenat uklonjenih metala, onda se in-situ tretman sa nZVI obloženim sa karboksimetil celulozom, korišćenim kao imobilizacionim agensom, pokazao kao vrlo efikasan u huminskoj kiselini i sirćetnoj kiselini gde je procenat uklanjanja veći od 50% u slučaju svih metala sem Cu koji je uklonjen manje od 50% u huminskoj kiselini. U dejonizovanoj vodi svi metali su se uklonili više od 50% sem Cr koji je uklonjen 37,2 %.

Specifični mehanizmi uklanjanja uključeni u remedijaciju toksičnih metala sa nZVI zavisi i od standardnog redoks potencijala (E^0). Metali koji imaju E^0 sličan ili negativniji od Fe^0 (na primer, Cd i Zn) se uklanjaju adsorpcijom na gvožđe(hidro)oksidu. Metali sa E^0 mnogo pozitivnijem od Fe^0 (na primer, Cr, As, Cu, U, i Se) preferencijalno su uklonjeni redukcijom precipitacije (Li i Zhang, 2007). Metali sa malo pozitivnijim E^0 od Fe^0 , (na primer, Pb i Ni) mogu se ukloniti precipitacijom i adsorpcijom. Oksidacija i ko-precipitacija gvožđe oksida su ostali mogući mehanizmi reakcija koji zavise od preovlađujućih geohemijskih uslova, kao što su pH vrednosti, Eh i početne koncentracije i specijacije kontaminanata.

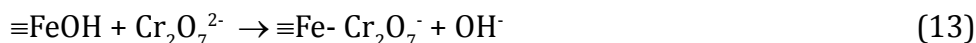
Na primer redukcija Cr^{6+} u Cr^{3+} i adsorpcija prema literaturnim podacima (O'Carroll et al., 2013) odvija se prema sledećem mehanizmu:



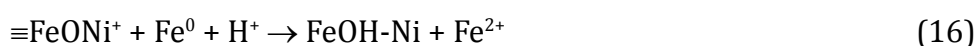
Stvaranje Cr^{3+} - Fe^{3+} hidroksida



Atomski odnosi Cr i Fe u mešovitom Cr^{3+} Fe^{3+} -hidroksidu variraju u zavisnosti od uslova, uključujući pH i koncentracije Cr^{6+} . Adsorpcija Cr^{6+} se odvija po reakciji:



Nikl (Ni^{2+}) i olovo (Pb^{2+}), mogu se ukloniti sa nZVI preko redukcije do Ni^0 i Pb^0 , i adsorpcijom kao Ni^{2+} i Pb^{2+} (Li i Zhang, 2007). Dok reaguje sa nZVI, Pb^{2+} se taloži kao $\text{Pb}(\text{OH})_2$ i oksidiše kao $\alpha\text{-PbO}_2$. Ni^{2+} je u početku vezan za površinu nZVI fizičkom sorpcijom, a zatim se snažno vezuje hemisorpcijom, i na kraju se svede na Ni^0 (Li i Zhang, 2006):



Ukoliko kao kriterijum efikasnosti tretmana posmatramo procenat koncentracije uklonjenih metala i poredimo ih sa vrednostima za ocenu kvaliteta sedimenta po nacionalnoj regulativi (*Sl.glasnik RS, br. 50/12*) onda se tretman sa nZVI obloženim sa CMC pokazao kao vrlo efikasan u slučaju dodatka najviše imobilizacionog agensa (1,2% CMC-nZVI) u huminskoj i sirćetnoj kiselini. U tom slučaju, As se uklanja do 99% nakon četiri nedelje. Takođe, nakon četiri nedelje se najviše uklanja i Cr sa 64,7 %, dok se Cu, Pb i Zn najviše uklanjaju sa najmanje imobilizacionog agensa u sirćetnoj kiselini (64,6%, 87,8% i 87,7% respektivno). U tim slučajevima oni zadovoljavaju ciljane vrednosti za koje važi da metali u koncentracijama ispod ovih vrednosti pokazuju zanemarljiv negativan uticaj na okolinu, sem Cu koji prelazi remedijacione vrednosti po ovoj regulativi što znači da tretman nije bio uspešan sa aspekta Cu. Maksimalni procenti uklanjanja nikla se dostižu nakon druge nedelje uzorkovanja (88,7%) u smeši sa 1,2% CMC-nZVI u sirćetnoj kiselini, i ukoliko ovu koncentraciju uporedimo sa nacionalnim pravilnikom (*Sl.glasnik RS, br. 50/12*) dolazimo do zaključka da ne prelazi maksimalno dozvoljene koncentracije.

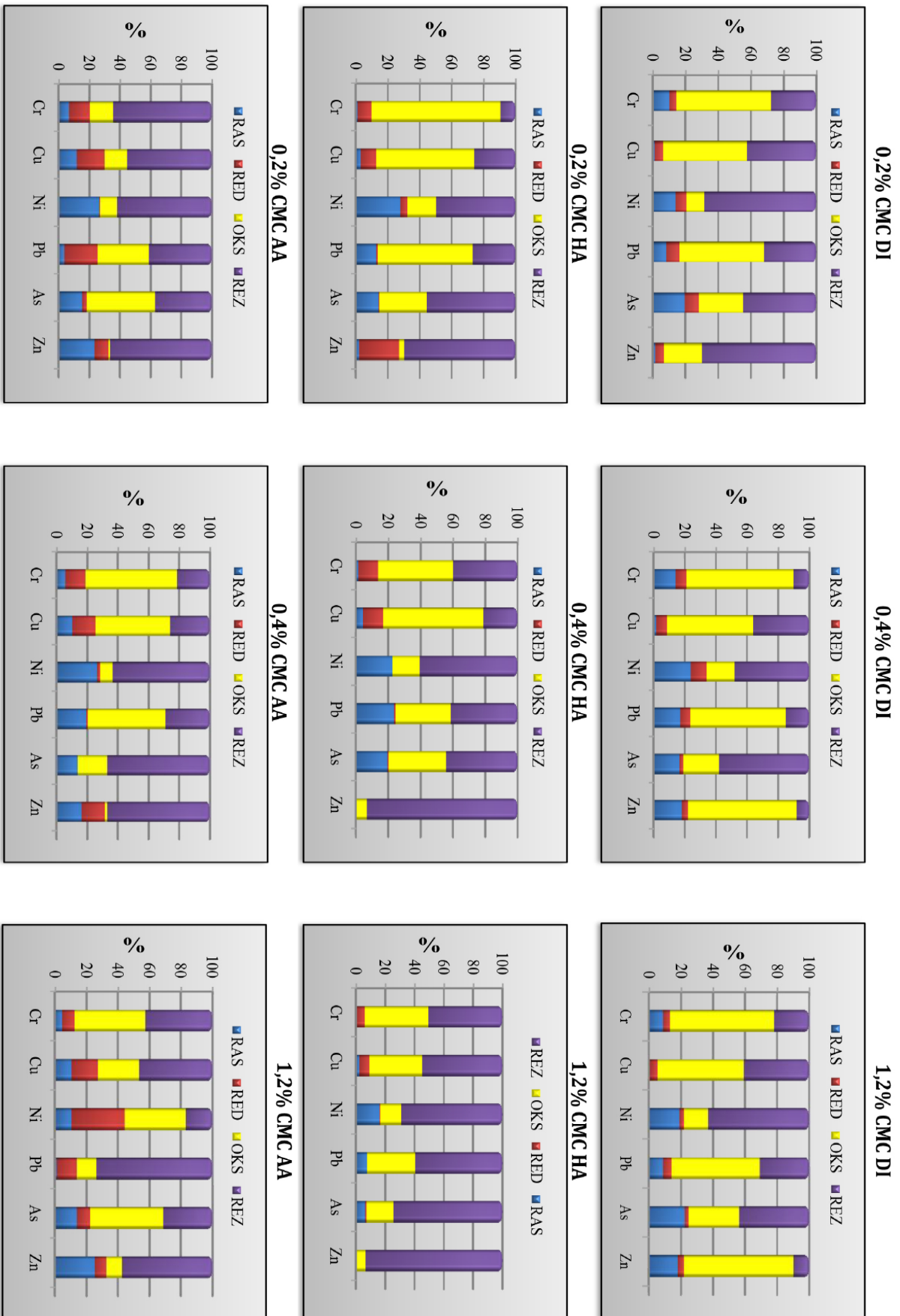
7.3.1. Procena toksičnosti metala u sedimentu na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure nakon tretmana sa CMC-nZVI

Slika 44 prikazuje raspodelu metala po fazama u smešama sedimenta i CMC-nZVI u različitim rastvorima nakon „starenja“ od 4 nedelje.

Na slici možemo uočiti da se svi metali u svim smešama nalaze manjim delom u prvoj i drugoj fazi i na taj način predstavljaju umeren i srednji rizik po okolinu (Jain, 2004). Takođe se može uočiti trend smanjenja rizika po okolinu sa povećanjem imobilizacionog agensa. Trend smanjenja rizika se jasno vidi u slučaju Zn u rastvoru huminske kiseline, gde se u smešama sa 1,2% CMC-nZVI procenat Zn u prvoj fazi smanjuje do 0,038%, i u tom slučaju ta smeša sa aspekta Zn više ne predstavlja rizik po okolinu.

Poredeći rezultate sekvencijalne ekstrakcione procedure polaznog sedimenta i smeše sedimenta i CMC-nZVI, u slučaju dejonizovane vode, može se uočiti drastičan prelazak Ni, Cu, Pb i Zn iz rastvorene i redukovane faze u oksidovanu i rezidualnu fazu. U huminskoj i sirćetnoj kiselini se vidi značajan prelazak Zn u rezidualnu fazu. As i Cr koji se već u početnom sedimentu nalaze u velikom procentu u rezidualnoj fazi, sa dodatkom 1,2% CMC-nZVI u huminskoj kiselini As se nalazi 74% u rezidualnoj fazi, a Cr 64% sa dodatkom 0,2% CMC-nZVI u sirćetnoj kiselini. Smanjenje mobilnosti u dejonizovanoj vodi opada u sledećem nizu: $\text{As} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Cu}$. Generalno smanjenje mobilnosti u slučaju kada je korišćena huminska kiselina kao rastvor za izluživanje, opada prema sledećem nizu: $\text{Ni} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cr}$.

U slučaju sirćetne kiseline se može uočiti sledeće smanjenje mobilnosti: $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{As} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr}$.



Slika 44. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije procedure za smješ sediment sa dodatkom 0,2% CMC-nZVI, 0,4% CMC-nZVI i 1,2% CMC-nZVI u rastvorima dejonizovane vode, huminske kiseline i sirćetne kiseline

Standardni nemački test izluživanja DIN 38414-4 takođe je izveden na ovim smešama nakon 4 nedelje, a rezultati su prikazani u tabeli 32.

Tabela 32. Izluživanje metala u DIN 3841-4 testu

Parametar		pH	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	As (mg/kg)	Pb (mg/kg)
0,2% CMC-nZVI	DI	8,9	14,6	38,9	12,3	21,3	0,26	4,7
0,4% CMC-nZVI		9,0	14,4	33,5	5,71	26,9	0,24	11,0
1,2% CMC-nZVI		9,1	14,4	29,2	0,57	37,0	0,14	17,7
0,2% CMC-nZVI	AA	7,1	4,22	35,3	12,9	20,1	0,39	22,9
0,4% CMC-nZVI		7,3	4,61	38,0	6,34	26,8	0,16	42,6
1,2% CMC-nZVI		7,2	5,34	15,3	33,2	20,6	0,19	31,5
0,2% CMC-nZVI	HA	11,9	2,85	34,1	2,14	5,67	0,15	10,1
0,4% CMC-nZVI		12,1	2,46	28,8	37,7	17,4	0,10	2,14
1,2% CMC-nZVI		12,0	1,53	32,5	19,5	11,2	0,09	17,2
Vrednosti LAGA Z2*		7,0-12,5	1	1	2	4	0,5	1
A*			0,5	0,4	2	4	0,05	0,5
B*		≥6	10-70	10-40	50-100	50-200	2-25	10-50

*Z2 gornja preporučljiva vrednost korišćenja, A maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao inertnog, L/S=10 (l/kg); B maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao neopasnog, L/S=10 (l/kg) (LAGA, 1996; Sl. glasnik RS, br. 56/2010)

Na osnovu LAGA kriterijuma koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (LAGA, 1986) sve smeše u slučaju koncentracije As zadovoljavaju kriterijume, što prema preporukama ove radne grupe znači da se takav sediment može dalje koristiti u proizvodnji građevinskog materijala sa aspekta As u njemu. Isti zaključak možemo imati u pogledu Cu za smešu 1,2% CMC-nZVI u dejonizovanoj vodi. Ostali metali u svim smešama i svim rastvorima ne zadovoljavaju ovaj kriterijum.

Što se tiče kriterijuma za deponovanje koji propisuje Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada (Sl. glasnik RS, br. 56/2010), svi metali u svim smešama ne prelaze granične vrednosti za neopasan otpad, a samo Cu u smeši sa 1,2% CMC-nZVI u dejonizovanoj vodi se može smatrati inertnim.

Rezultati TCLP testa su dati u tabeli 33. Metali imobilisani u sedimentu sa CMC-nZVI korišćenim kao imobilizacionom agensom zadovoljavaju sve kriterijume u pogledu koncentracije izluženih metala. Koncentracije svih metala su ispod graničnih vrednosti propisanih na osnovu TCLP testa (Sl. glasnik RS, br. 56/2012; USEPA, 1996a).

Rezultati SPLP testa izluživanja prikazani su u tabeli 33 i pokazuju da su koncentracije As, Zn i Cu ispod graničnih koncentracija metala za III klasu površinskih voda prema uredbi o graničnim vrednostima (Sl. glasnik RS, br. 56/2012). Za smešu sa najmanje imobilizacionog agensa u sirćetnoj kiselini u pogledu koncentracije As granične vrednosti za III klasu voda su prekoračene, kao i u slučaju Cu u huminskoj kiselini. Koncentracije Cr, kao i slučaju K-nZVI i B-nZVI, zadovoljavaju ovaj kriterijum samo u dejonizovanoj vodi, dok u huminskoj i sirćetnoj kiselini ne prelaze granične vrednosti za IV klasu vode.

Tabela 33. Izluživanje metala prema TCLP i SPLP testu

Uzorak		TCLP						SPLP					
		Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb
		(mg/l)						(µg/l)					
0,2% CMC-nZVI	DI	0,22	1,01	0,07	0,02	0,03	0,61	88,0	24,0	58,0	410	27,1	10,0
0,4% CMC-nZVI		0,24	1,62	0,04	0,01	0,06	0,63	95,0	69,0	298	180	30,1	10,0
1,2% CMC-nZVI		0,25	2,61	0,17	0,01	0,05	0,29	99,9	120	192	10,0	15,1	10,0
0,2% CMC-nZVI	AA	0,08	1,42	0,09	0,01	0,01	1,02	151	31,0	129	560	59,9	100
0,4% CMC-nZVI		0,08	1,64	0,09	0,03	0,05	1,03	152	35,0	86,0	450	16,2	270
1,2% CMC-nZVI		0,08	1,08	0,04	0,01	0,03	1,21	160	941	75,4	280	24,8	100
0,2% CMC-nZVI	HA	0,04	2,31	0,13	0,01	0,07	0,23	128	52,0	499	10,1	11,4	10,0
0,4% CMC-nZVI		0,05	1,42	0,13	0,01	0,05	0,27	147	97,0	298	970	13,0	30,0
1,2% CMC-nZVI		0,04	0,97	0,01	0,18	0,03	0,29	130	71,0	262	470	8,18	130
Granična vrednost*		5	20	25	250	5	5						
Granična vrednost**								100	-	500	2000	50	-

* Granične vrednosti za metale regulisane TCLP procedurom (Sl. glasnik RS, br. 56/2010)

** Granične koncentracije metala u površinskoj vodi prema (Sl. glasnik RS, br. 56/2012) za III klasu voda

8. ZAKLJUČAK

U radu je ispitivana potencijalna mobilnost, toksičnost i biodostupnost metala iz kontaminiranog sedimenta pre i nakon tretmana. Korišćen je sediment koji je sadržavao metale u koncentracijama koje su bile iznad maksimalno dozvoljenih vrednosti. Za imobilizaciju teških metala u zagađenom sedimentu pri ex-situ tretmanu, kao i za in-situ tretman, korišćeno je nano nula valentno gvožđe obloženo sa bentonitom, kaolinitom i karboksimetilcelulozom.

Ispitivanje efikasnosti tretmana sedimenta sa nanomaterijalom rađeno je u laboratorijskim uslovima kao ex-situ i kao in-situ tretman. Potencijalni rizik metala za okolinu u netretiranom i tretiranom sedimentu određen je sekvencijalnom ekstrakcionom procedurom i odnosom kiselo volatilnog sulfida i simultano ekstrahovanih metala.

Poređenjem rezultata dobijenih različitim metodama (pseudo – ukupni sadržaj metala, sekvencionalna ekstrakciona procedura i kiselog volatilnog sulfida i simultano ekstrahovanih metala) za procenu kvaliteta sedimenta pokazalo se da nije dovoljan samo jedan pristup u oceni njegovog kvaliteta i procene rizika za životnu sredinu. Pseudo – ukupne koncentracije metala u analiziranom sedimentu prema nacionalnoj regulativi, svrstavaju ovaj sediment u 3. klasu sa aspekta koncentracije arsena i olova, a u 4. + klasu sa aspekta koncentracija hroma, nikla, bakra i cinka. Stoga ovaj sediment se smatra neprihvatljivog kvaliteta i zahteva remedijaciju. Upoređivanjem rezultata pseudo-ukupnog sadržaja metala sa rezultatima sekvencijalne ekstrakcije metala, može se primetiti da su hrom i arsen najzastupljeniji u rezidualnoj fazi, odnosno da su skoro potpuno imobilisani i nedostupni za živi svet, pa tako predstavljaju najmanju opasnost za životnu sredinu. Na osnovu rezultata sekvencijalne ekstrakcije mobilnost metala opada u sledećem nizu: Zn > Ni > Pb > Cu > As > Cr. Prema USEPA kriterijumima ispitivani uzorak pripada grupi sa "verovatnim negativnim efektima na akvatični život", što je u korelaciji sa rezultatima sekvencijalne ekstrakcione procedure gde prema kodu procene rizika, u početnom uzorku sedimenta, cink i olovo predstavljaju visok rizik po akvatične sisteme, bakar i nikel pokazuju umeren rizik, dok arsen pokazuje nizak rizik, a hrom ne predstavlja rizik po akvatične sisteme.

Rezultati tretmana sedimenta sa **nano nula valentnim gvožđem obloženim sa kaolinitom (K-nZVI)**, prema USEPA kriterijumima za Σ [SEM]-[AVS] pokazuju nemoguć negativni uticaj na akvatični život, što je u korelaciji sa sekvencijalnom ekstrakcionom procedurom. Metali se nakon tretmana nalaze u najvećem procentu u oksidovanoj i rezidualnoj fazi. Na osnovu rezultata sekvencijalne ekstrakcione procedure smeša sa K-nZVI, treba istaći da u poređenju sa konvencionalnim materijalima, ovaj agens se nije pokazao toliko uspešnim. Posebno treba obratiti pažnju na metale iz ovih smeša koji su ostali vezani za karbonatnu frakciju, ali i za redukovanu i oksidovanu fazu, jer bi moglo doći do njihovog oslobađanja promenom pH ili oksido – redukcioni uslova. U tretmanu sa K-nZVI najmanji procenat izluživanja se javlja uglavnom kada je u pitanju dejonizovana voda i huminska kiselina kao rastvor za izluživanje sa aspekta svih metala. Ako efikasnost tretmana posmatramo sa aspekta LX vrednosti, tretman se može smatrati uspešnim u rastvoru huminske kiseline i dejonizovane vode za metale Cr, Cu, Zn, i Pb jer su srednje LX vrednosti za ove smeše veće od 9. U sirćetnoj kiselini smeše se mogu smatrati efikasnim samo za metale Cr i Cu, a sa aspekta ostalih metala ove smeše se mogu bezbedno odlagati na deponiju, jer su im LX vrednosti između 8 i 9. U većini smeša sa K-nZVI, glavni mehanizam izluživanja je difuzija. Ukoliko su korišćene sirćetna i huminska kiselina kao rastvori za izluživanje, u slučaju Ni, Cu i Cr mehanizam izluživanja je rastvaranje.

DIN testom je utvrđeno da se na osnovu LAGA kriterijuma sve smeše mogu smatrati adekvatnim za dalje korišćenje sa aspekta koncentracije Cr, Zn, As i Pb. Na osnovu vrednosti koje za otpad propisuje Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada, u slučaju karakterizacije otpada kao inertnog, može se zaključiti da sve smeše sa aspekta koncentracije Cr, Zn i Pb zadovoljavaju ovaj kriterijum. Dok se koncentracije svih metala za sve smeše nalaze u okvirima dozvoljenih koncentracija za prihvatanje otpada kao neopasnog. Sve smeše sedimenta i K-nZVI zadovoljavaju kriterijume regulisane TCLP testom u pogledu koncentracije metala. Rezultati SPLP testa pokazuju da su koncentracije svih metala u smešama ispod graničnih koncentracija metala za III klasu površinskih voda.

U tretmanu sa **nula valentnim gvožđem obloženim sa bentonitom (B-nZVI)**, možemo uočiti prelaz gotovo svih metala u rezidualnu i oksidovanu fazu sa povećanjem udela B-nZVI u smešama. Izuzetak predstavlja Ni, koji se u svim smešama nalazio podjednako raspoređen po fazama, pa tako i predstavlja srednji rizik po okolinu. Sa aspekta Σ [SEM]-[AVS] prema USEPA kriterijumima smeše sedimenta i nZVI obloženog sa bentonitom pokazuju verovatan negativan efekat na akvatačni život. Izuzetak predstavlja smeša sa 0,2% B-nZVI koja spada u 3. grupu sa nemogućim efektima na akvatačni život. Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije metala poredimo sa koncentracijama koje za otpad propisuje Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada, tretirani sediment se može smatrati inertnim otpadom sa aspekta koncentracije Cu i As u slučaju svih smeša za dejonizovanu vodu i huminsku kiselinu, a neopasnim ukoliko je sirćetna kiselina korišćena kao rastvor za izluživanje. Sa aspekta Ni i Pb tretirani sediment se može smatrati neopasnim otpadom u svim rastvorima i svim smešama. U slučaju Cr u dejonizovanoj vodi sve smeše tretiranog sedimenta se mogu smatrati inertnim, dok se neopasnim otpadom smatraju smeše kada su huminska i sirćetna kiselina korišćene kao rastvor za izluživanje. Koeficijenti difuzije su najniži kada je korišćena huminska kiselina kao rastvor za izluživanje, a najefikasnija smeša bila je smeša sa 1,2% B-nZVI sa koeficijentima difuzije do $3,8E-11 \text{ cm}^2/\text{s}$, što ukazuje da su metali unutar smeše praktično imobilisani. Ukoliko koristimo LX kao kriterijum za korišćenje i odlaganje tretiranog otpada, sve smeše sa aspekta Cu, Cr i Pb, se mogu smatrati pogodnim za dalju upotrebu, bez obzira na korišćeni rastvor za izluživanje, jer je srednji indeks izluživanja iznad 9. Takođe i Zn zadovoljava ovaj kriterijum ukoliko je rastvor za izluživanje huminska kiselina. Sa aspekta koncentracije Ni i Zn, sediment tretiran sa B-nZVI, se može dalje odlagati na deponiju kada su dejonizovana voda i sirćetna kiselina korišćene kao rastvor za izluživanje. Za većinu smeša vrednosti nagiba su se kretale u opsegu 0,4 – 0,6 pa se može zaključiti da je glavni mehanizam izluživanja difuzija. Međutim u slučaju Ni u rastvoru huminske kiseline vrednosti nagiba prelaze 0,6 i dominantan mehanizam je rastvaranje. Isti zaključak imamo i u slučaju As sa najmanje imobilizacionog agensa. U smešama sa najviše imobilizacionog agensa, sa aspekta As, vrednost nagiba je manja od 0,4, i u tom slučaju metal se oslobađa sa površine spiranjem.

Na osnovu DIN testa sve smeše zadovoljavaju kriterijume u pogledu koncentracije svih metala. Tako tretiran sediment može biti primenjen kao građevinski materijal sa aspekta Cr, Zn i Pb, kao i As sem u slučaju smeše sa najmanje B-nZVI (0,04%). Što se tiče kriterijuma za deponovanje koje propisuje Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada, isto kao i kod LAGA kriterijuma, u pogledu koncentracije Cr, Zn i Pb sve smeše se mogu smatrati inertnim kao i kod As u smešama sa 0,4%, 0,8% 1,2 % B-nZVI. U slučaju ostalih metala sve smeše se mogu klasifikovati kao neopasan otpad. Sve smeše zadovoljavaju kriterijume regulisane TCLP testom u pogledu koncentracije metala regulisanih TCLP procedurom i nalaze se ispod graničnih vrednosti propisanih Pravilnikom o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada. Rezultati SPLP testa pokazuju da su koncentracije svih metala u smešama ispod graničnih koncentracija metala za III klasu voda.

Procena biodostupnosti pomoću jednostepene ekstrakcije pokazuje znatno agresivniji pristup u poređenju koncentracija metala sa prvom fazom sekvencijalne ekstrakcione procedure u smešama sedimenta i sa K-nZVI, i sa B-nZVI korišćenim kao imobilizacionim agensom.

Na osnovu karakterizacije smeša sedimenta i imobilizacionih agensa (K-nZVI, B-nZVI, kaolinit i bentonit) sa skenirajućim elektronskim mikroskopom i X-ray difrakcionom analizom, potvrđeno je da su ovi materijali efikasni za imobilizaciju toksičnih metala zbog prisustva jedinjenja kao što su CSH gelovi, kod bentonita i kaolinita, i oksida gvožđa kod nZVI koji dalje na razne načine reaguju sa metalima i imobilizuju ih. A bolja efikasnost tretmana sa bentonitom, odnosno

B-nZVI objašnjava se prisustvom montmorilonita koji predstavlja vrlo reaktivnu glinu, sa kapacitetom katjonske izmene kao i specifičnom površinom tri puta većom od kaolinita i zbog toga ima veći afinitet za vezivanje metala.

Prilikom tretmana kontaminiranog sedimenta primenom **K-nZVI kao imobilizacioni agens pri in-situ uslovima**, možemo zaključiti da se tretman pokazao kao vrlo efikasan u rastvorima huminske i sirćetne kiseline sa aspekta procenta uklanjanja metala od 50-99% i u tom slučaju zadovoljavaju ciljane vrednosti prema nacionalnoj regulativi. U dejonizovanoj vodi svi metali su se uklonili manje od 50%. Sa aspekta procene toksičnosti metala u sedimentu na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure nakon tretmana sa K-nZVI, i sa dodatka najmanje količine imobilizacionog materijala, metali su se najvećim delom našli u trećoj (oksidovanoj fazi) i četvrtoj (rezidualnoj fazi). Prema kodu procene rizika svi metali u svim smešama predstavljaju nizak i srednji rizik po okolinu. Sa povećanjem procenta dodatka imobilizacionog agensa smanjuje se rizik po okolinu.

Na osnovu DIN testa samo As u svim smešama i svim rastvorima zadovoljava propisane vrednosti po ovom kriterijumu. Ni zadovoljava ovaj kriterijum u smeši sa 1,2% K-nZVI u huminskoj kiselini, a Zn u smeši sa 0,4% K-nZVI. Sa aspekta Pravilnika o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada, samo u slučaju Ni smeša sa 1,2% K-nZVI u huminskoj kiselini se može smatrati inertnim, dok sa aspekta svih ostalih metala sve smeše u svim rastvorima se mogu klasifikovati kao neopasan otpad. Sve smeše zadovoljavaju kriterijume regulisane TCLP testom u pogledu koncentracije metala regulisanih Pravilnikom o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada. Rezultati SPLP testa pokazuju da koncentracije Cr u rastvoru dejonizovane vode ne prelaze granične vrednosti za III klasu voda, dok u huminskoj i sirćetnoj kiselini prelaze granične vrednosti za III klasu voda ali su ispod graničnih vrednosti za IV klasu sa umerenim ekološkim statusom. Zn, As i Cu ne prelaze granične vrednosti za III klasu voda, čak u slučaju huminske i sirćetne kiseline As i Cu spadaju i u II klasu voda sa dobrim ekološkim statusom.

U tretiranom sedimentu sa **B-nZVI pri in-situ uslovima**, možemo zaključiti da je tretman imobilizacije toksičnih metala dodatkom ovog agensa vrlo efikasan sa procentom uklonjenih metala od 50-99% u rastvoru sirćetne i huminske kiseline. U rastvoru dejonizovane vode svi metali se uklanjaju manje od 50%. Ukoliko poredimo vrednosti koncentracije uklonjenih metala iz tretiranog sedimenta sa vrednostima za ocenu kvaliteta sedimenta po nacionalnoj regulativi, takođe se potvrđuje uspešnost tretmana, jer koncentracije metala zadovoljavaju ciljane vrednosti za koje važi da metali u koncentracijama ispod ovih pokazuju zanemarljiv negativan uticaj na okolinu. Sa aspekta Cr, Cu i Ni i sa najboljim procentom uklanjanja, smeše tretiranog sedimenta ne zadovoljava ovaj kriterijum, odnosno i nakon tretman koncentracije koje su preostale spadaju u vrednosti koje zahtevaju remedijaciju. Mobilnost metala procenjena na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure u smešama sedimenta i B-nZVI pokazuje da su se metali u sva tri rastvora našli u trećoj i četvrtoj fazi. Prema kodu procene rizika zaključujemo da koncentracija Cu, nakon tretmana u rastvoru dejonizovane vode, ne predstavlja rizik po akvatične sisteme, dok ostali metali predstavljaju umeren ili srednji rizik. U rastvoru huminke kiseline koncentracije Cr i Zn ne predstavljaju rizik po akvatične sisteme, Cu i Pb su prisutni u koncentraciji koja predviđa nizak rizik a Ni i As imaju umereno nizak procenat labilne frakcije što upućuje na umeren rizik po akvatične sisteme. Sa povećanjem imobilizacionog materijala smanjuje se rizik po akvatični sistem.

Rezultati DIN testa pokazuju da sve smeše u pogledu koncentracije As zadovoljavaju ovaj kriterijum. Smeša sa 1,2% B-nZVI u sirćetnoj kiselini zadovoljava ovaj kriterijum u pogledu Pb i Zn. Ostali metali u svim smešama i svim rastvorima ne zadovoljavaju ovaj kriterijum. TCLP test ukazuje da je za sve smeše koncentracija metala ispod graničnih vrednosti. Rezultati SPLP testa izluživanja pokazuju da su koncentracije As, Zn i Cu za sve smeše i sve rastvore ispod graničnih koncentracija metala u površinskoj vodi propisanih za III klasu voda. Koncentracije Zn su ispod graničnih vrednosti za II klasu voda. Koncentracije Cr u rastvoru dejonizovane vode ne prelaze granične vrednosti za III klasu voda, dok u rastvoru sirćetne i huminske kiseline prelaze granične vrednosti za III klasu voda ali su i dalje ispod graničnih vrednosti za IV klasu voda.

Pri tretmanu sedimenta sa **CMC-nZVI pri in-situ uslovima**, ako procenat koncentracije uklonjenih metala poredimo sa vrednostima za ocenu kvaliteta sedimenta po nacionalnoj regulativi onda se tretman sa nZVI obloženim sa CMC pokazao kao vrlo efikasan u slučaju dodatka najviše imobilizacionog agensa (1,2% CMC-nZVI) u rastvorima huminske i sirćetne kiseline, sa procentima uklanjanja metala do 99% nakon četiri nedelje. Takođe nakon četiri nedelje Cu, Pb i Zn se najviše uklanjaju sa najmanje imobilizacionog agensa u sirćetnoj kiselini (64,6%, 87,8% i 87,7% respektivno). U tim slučajevima oni zadovoljavaju ciljne vrednosti za koje važi da metali u koncentracijama ispod ovih pokazuju zanemarljiv negativan uticaj na okolinu, sem Cu koji prelazi remedijacione vrednosti po nacionalnoj regulativi što znači da je tretman bio neuspešan sa aspekta Cu. Ni maksimalne procenat uklanjanja dostiže nakon druge nedelje uzorkovanja sa 1,2% CMC-nZVI u sirćetnoj kiselini, i to 88,7%, i ukoliko ovu koncentraciju uporedimo sa nacionalnim pravilnikom dolazimo do zaključka da koncentracije Ni u sedimentu nakon tretmana zadovoljavaju maksimalno dozvoljene koncentracije. Sa aspekta procene toksičnosti metala u sedimentu na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure nakon tretmana sa CMC-nZVI može se uočiti trend smanjenja rizika po okolinu sa povećanjem imobilizacionog agensa. Poredeći rezultate sekvencijalne ekstrakcione procedure polaznog sedimenta i smeše sedimenta i CMC-nZVI, kod dejonizovane vode se vidi drastičan prelazak Ni, Cu, Pb i Zn iz rastvorene i redukovane faze u oksidovanu i rezidualnu fazu. U huminskoj i sirćetnoj kiselini se vidi značajan prelazak Zn u rezidualnu fazu.

Na osnovu DIN testa sve smeše u slučaju koncentracije As zadovoljavaju propisane kriterijume, isti zaključak možemo imati i sa aspekta koncentracije Cu za smešu 1,2% CMC-nZVI u dejonizovanoj vodi. Ostali metali u svim smešama i svim rastvorima ne zadovoljavaju ovaj kriterijum. Što se tiče kriterijuma za deponovanje koji propisuje Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada, svi metali u svim smešama ne prelaze granične vrednosti za neopasan otpad, a sa aspekta koncentracije Cu samo smeša sa 1,2% CMC-nZVI u dejonizovanoj vodi se može smatrati inertnom. Koncentracije svih metala su ispod graničnih vrednosti propisanih na osnovu TCLP testa. Rezultati SPLP testa pokazuju da su koncentracije As, Zn i Cu ispod graničnih koncentracija metala u III klasi površinskih voda. Smeša sa najmanje imobilizacionog agensa u sirćetnoj kiselini u pogledu koncentracije As prelazi granične vrednosti za III klasu voda, isti se može zaključiti i sa aspekta koncentracije Cu u huminskoj kiselini. Koncentracije Cr, kao i slučaju K-nZVI i B-nZVI, zadovoljavaju ovaj kriterijum samo u dejonizovanoj vodi, dok u huminskoj i sirćetnoj kiselini ne prelaze granične vrednosti za IV klasu vode.

U sprovedenom istraživanju je po prvi put korišćen nanomaterijal kao imobilizacioni agens u tretmanu sedimenta i primenjen semi-dinamički test izluživanja kako u osnovnom tako i u modifikovanom obliku (kada je kao rastvor za izluživanje korišćen rastvor huminskih kiselina i rastvor pH 3,25). Korišćenjem ovog testa omogućeno je dobijanje podataka o dugoročnom izluživanju, tj. ponašanju metala u prirodnim uslovima ali i u uslovima koji oponašaju akcidentne situacije (kisele kiše, visoko organsko opterećenje, itd.).

U poređenju sa remedijacionim tretmanom sa konvencionalnim materijalima (kaolinit i bentonit), nanomaterijali pokazuju gotovo istu moć imobilizacije toksičnih metala pri dozama koje su višestruko manje u odnosu na konvencionalne agense. Postoji verovatnoća da se slabija imobilizacija sa nanomaterijalima u ex situ tretmanu može opravdati visokom reaktivnošću i teškim rukovanjem sa nanomaterijalom kao što je nZVI.

Na osnovu napred izvedenih zaključaka in-situ tretmana u laboratorijskim uslovima se pokazao vrlo efikasnim, uz uslov izbora optimalne doze nanomaterijala spram koncentracije toksičnih metala u sedimentu. Podaci su ukazali da je za procenu kvaliteta sedimenta (bilo stabilisanog ili ne) potrebno koristiti više različitih standardnih metoda kako bi se sigurnije procenio riziki po životnu sredinu. Samo jedan pristup bi mogao da dá lažnu sliku o uticaju stabilisanog sedimenta na životu sredinu. Podaci ispitivanja mehanizma izluživanja metala iz stabilisanog sedimenta su ukazali da je difuzija dominantan proces u odnosu na rastvaranje, pogotovo ako se izluživanje vrši sa manje agresivnim rastvorima. Primenom nano materijala kao imobilizacionog agensa u tretmanu sedimenta pomoću dve opcije remedijacije (ex-situ i in-situ) postignuta je visoka stabilnost metala u stabilisanom sedimentu.

9. LITERATURA

1. Abollino, O., Giacomino, A., Malandrino, M. i Mentasti, E. (2008) Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite, *Applied Clay Science* 38, 277-236.
2. Aboul-Kassim, T.A.T. i Simoneit, B.R.T., (2001) *The Handbook of Environmental Chemistry: Pollutant/Solid Phase Interactions Mechanism, Chemistry and Modeling*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 5(E).
3. Adenot, F., Maxoin, C., Tognazzi, C. (2001). Barrier performance of cements and concretes in nuclear waste repositories. EUR, 19780.
4. AFNOR (1992). NF X 31-210 standard, Waste – Leaching of waste.
5. Akcay, H., Oguz, A. i Karapire, C. (2003). Study of heavy metal pollution and speciation in Buyuk Mendersans Gediz River sediments. *Water Research* 37 (17), 4086-4094.
6. Allen, H.E., 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.
7. Alloway, B.J., (Ed.), (1995). *Heavy Metals in Soils*, 2nd Edition. Blackie Academic and Professional, London.
8. 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.
9. 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.
10. Aranda, C.B.A., (2008) *Leaching tests comparison for solidified and stabilized contaminated sediments*, Master thesis, Faculty of Mathematics and natural Sciences, University of Oslo.
11. 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.
12. ASTM (2001) Standard Test Method for Leaching Solid Waste in a Column Apparatus, ASTM D 4874, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA
13. Auffan, M., Decome, L., Rose, J., Orsiere, T., Meo, M., Briois, V., Chaneac, C., Olivi, L., Bergelefranc, J., Botta, A., Wiesner, M.R., i Bottero, J., (2006). In vitro interactions between DMSA-coated maghemite nanoparticles and human fibroblasts: a physicochemical and cyto-genotoxic study. *Environmental Science Technology* 40, 4367–4373.
14. Brant, J. A., Labille, J., Bottero, J. Y., i Wiesner, M. R., (2007a). *Nanoparticle transport, aggregation and deposition*. In Environmental Nanotechnology. Applications and Impacts of Nanomaterials. Eds. M R Wiesner and J Y Bottero. pp 231-294. McGraw Hill, New York.
15. Brant, J., Lecoanet, H., i Wiesner, M. R., (2005b). Aggregation and deposition characteristics of fullerene nanoparticles in aqueous systems. *Journal of Nanoparticle Research* 7, 545-553.

16. Bhattacharyya, K.G., i Gupta, S.S., (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* 140, 114-131.
17. Bhattacharyya, K.G., i Gupta, S.S., (2007). Influence of Acid Activation of Kaolinite and Montmorillonite on Adsorptive Removal of Cd(II) from Water, *Industrial and Engineering Chemical Research* 46, 3734-3742
18. Bhattacharyya, K.G., i Gupta, S.S. (2006). Adsorption of chromium(VI) from water by clays. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (21), 7232-7240.
19. Bone, B.D., Barnard, L.H., Boardman, D.I., Carey, P.J., Hills, C.D., Jones, H.M., MacLeod, C.L. i Tryer, M. (2004) *Review of scientific literature on the use of stabilisation/solidification for treatment of contaminated soil, solid waste and sludges*, Science Report, Environment Agency, Bristol.
20. Bonen, D., i 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.
21. Boxall, A.B.A., Chaudhry, Q., Sinclair, C., Jones, A., Aitken, R., Jefferson, Watts, C., 2007. *Current and future predicted environmental exposure to engineered nanoparticles*. Central Science Laboratory, Sand Hutton, York, UK. http://randd.defra.gov.uk/Document.aspx?Document=CB01098_6270_FRP.pdf.
22. Caetano, M., Madureira, M-J., Vale, C., (2002). Metal remobilisation during resuspension of anoxic contaminated sediment: short-term laboratory study. *Water, Air and Soil Pollution* 143 (1-4), 23-40.
23. Caille, N., Tiffreau, C., Leyval, C., Morel, J.L., (2003). Solubility of metals in an anoxic sediment during prolonged aeration. *Science of the Total Environment* 301, 239-50.
24. Cao, J., Zhang, W.X., (2006). Stabilization of chromium ore processing residue (COPR) with nanoscale iron particles. *Journal of Hazardous Material* B132, 213-219.
25. Calmano, W., Hong, J., Förstner, U., (1993) Binding and mobilisation of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Science and Technology* 28 (8 - 9), 223- 35.
26. Calmano, W., Förstner, U., Kersten, M., (1986). Metal associations in anoxic sediments and changes following upland disposal. *Toxicological and Environmental Chemistry* 12, 313-321.
27. Celebi, O.C., Uzum, T., Shahwan, H., Erten, N., (2007). A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba²⁺ ions on nanoparticles of zero-valent iron. *Journal of Hazardous Material* 148, 761-7.
28. Ciprian, M. C., Raychoudhury, T., Ghoshal, S., Mooresa, A., (2011). Systematic comparison of the size, surface characteristics and colloidal stability of zero valent iron nanoparticles pre- and post-grafted with common polymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 390 95- 104
29. 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.
30. Chang, M., Kang, H., (2009). Remediation of pyrene-contaminated soil by synthesized nanoscale zero-valent iron particles. *Journal of Environmental Science Health* 44, 576-582.
31. Chen, C.Y., Stemberger, R.S., Klaue, B., Blum, J.D., Pickhardt, P.C., Folt, C.L. (2000). Accumulation of heavy metals in food web components across a gradient of lakes. *Limnological Oceanography* 45, 1525-1536.
32. Chen, Q.Y., 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.

33. 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.
34. Cheng, K.Y., Bishop, P.L. (1992). Sorption, important in stabilised/solidified waste forms. *Hazardous Waste and Hazardous Materials* 9, 289–296.
35. Christensen, E. R., (1998). Metals, acid-volatile sulfides, organics, and particle distributions of contaminated sediments, *Water Science and Technology* 37, 149–157.
36. Choe, S., Chang, Y.Y., Hwang, K.Y., Khim, J., (2000). *Chemosphere* 41, 1307–1311.
37. Cocke, D.L., Ortego, J.D., McWhinney, H., (1989). A model for lead retardation of cement setting. *Cement and Concrete Research* 19, 156–159.
38. Conell, D.W., Miller, G.J. (1984). *Chemistry and Ecotoxicology of pollution*, John Wiley and Sons, Inc., Canada.
39. Conner, J., (1990), *Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes*, van Nostrand Reinhold, New York.
40. Conner, J.R., Hoeffner, S.L. (1998). The history of stabilisation/solidification technology. *Critical reviews in Environmental Science and Technology* 28, 325–396.
41. Colvin, V., (2003). Point of Impact: Where Technology Collides With Society, Business, and Personal Lives; *Technology Review* 106, 71-73.
42. Dalmacija, B. i Agbaba J. (urednici) (2008) *Zagađujuće materije u vodenom ekosistemu i remedijacioni procesi*, Prirodno – matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
43. Dalmacija, M., (2010). *Procena potencijala remedijacije sedimenta kontaminiranog metalima primenom imobilizacionih agenasa*, Doktorska disertacija, Prirodno – matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad
44. 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.
45. 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.
46. 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.
47. Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., (1985) *An introduction to the rock-forming minerals*, England: ELBS Longman, Essex
48. 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.
49. Dermatas, D., Moon, D.H., Menounou, N., Meng, X. i Hires, R. (2004) An evaluation of arsenic release from monolithic solids using a modified semi-dynamic leaching test, *Journal of Hazardous Materials* B116, 25-38.
50. Dermatas, D. i Meng, X. (2003) Utilisation of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils, *Engineering Geology* 70, 377-394.
51. Dermatas, D. Meng, X., (1996). *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes*, in: Gilliam, T.M., Wiles, C.C. (Eds.) vol. 3, ASTM STP 1240, ASTM, PA, 501.
52. Dević, G., Đorđević, D., Radmanović, D., i Pfenndt, P., (2001). Interakcija mrkog uglja sa vodom: *Potencijal zagađivanja uglja jonima teških metala i mehanizam interakcij*, IV Jugoslovenski simpozijum „Hemija i zaštita životne sredine „Zrenjanin, Knjiga izvoda, 211-213

53. Di Toro, D. M., Mahony, J. D., Hansen, D. J., Scott, K. J., Hicks, M. B., Mayr, S. M. i Redmond, M. S., (1990). Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid-volatile sulfide, *Environmental Toxicological Chemistry* 9, 1487-1502.
54. Dias, W.P.S., (2000). Reduction of concrete sorptivity with age through carbonation. *Cement and Concrete Research* 30, 1255-1261.
55. DIN 38414-4, (1984). Teil 4: *Schlamm und Sedimente, Gruppe S, Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser S4*, Beuth Verlag, Berlin.
56. Ditsch, A., Laibinis, P.E., Wang, D.I.C., Hatton, T.A., (2005). Controlled clustering and enhanced stability of polymer-coated magnetic nanoparticles. *Langmuir* 21 (13), 6006-6018.
57. Dixit, S., Hering, J.G., (2003). Comparison of arsenic (V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environmental Science and Technology* 37, 4182-4189.
58. Domingos, R. F., Baalousha, M. A., Ju-Nam Y., Reid M. M., Tufenkji N., Lead, J. R., Leppard, G. G., i Wilkinson, K. J., (2009). Characterizing manufactured nanoparticles in the environment: multimethod determination of particle sizes. *Environmental Science & Technology* 43 (19), 7277-7284.
59. Dutré, V., Vandecasteele, C. (1998). Immobilization of arsenic in waste solidified using cement and lime. *Environmental Science and Technology* 32, 2782-2787.
60. 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.
61. Dutré, V., Vandecasteele, C., (1995). Solidification/stabilization of hazardous arsenic containing waste from a copper refining process. *Journal of Hazardous Materials* 40, 55-68.
62. 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.
63. Dweck, O., Buchler, P.M., (2000). Hydration of Portland cement blended with calcium carbonate. *Thermochimica Acta* 346, 105-113.
64. Eggleton, J., Thomas. K.V., (2004). A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International* 30, 973- 980.
65. Elliott, D.W., Zhang, W.X., 2001. Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment. *Environmental Science Technology* 35, 4922-4926.
66. 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.
67. Elzinga, E. J., Sparks, D. L., (1999). Nickel Sorption Mechanisms in a Pyrophyllite-Montmorillonite Mixture, *Journal of Colloid and Interface Science* 213, 506-512.
68. 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).
69. 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).
70. 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).

71. Environment Canada (1991). Proposed Evaluation Protocol for Cement-Based Solidified Wastes, Environmental Protection Series, Report No. EPS 3/HA/9.
72. 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.
73. 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.
74. 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.
75. 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*
76. Fukushi, K., i Sato, T., (2005). Using a surface complexation model to predict the nature and stability of nanoparticles. *Environmental Science and Technology* 39, 1250-1256.
77. Garcia-Sanchez, A., Alvarez-Ayuso, E., Rodriguez-Martin, F., (2002). Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilization in two polluted mining soils. *Clay Minerals* 37, 187-194.
78. Gavaskar, A., Tatar, L., and Condit, W., (2005). *Cost and Performance Report nanoscale Zerovalent Iron technologies for Source Remediation*. Naval Facilities Engineering Command (NAVFAC)
79. Gimbert, L. J., Hamon, R. E., Casey, P. S., i Worsfold P. J., (2007) Partitioning and stability of engineered ZnO nanoparticles in soil suspensions using flow field-flow fractionation. *Environmental Chemistry* 4, 8-10.
80. 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.
81. Gore, J.P., Milestone, N.B., (2007). Probing the microstructure and water phase in composite cement blend. *Cement and Concrete Research* 37, 310-318.
82. 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.
83. Grim, R.E., (1962). Applied clay mineralogy. McGraw Hill Book Co. Hong, Z. (1998). Effect of initial water content on compressibility of remoulded Ariake clays. *Proc. Int. Symposium on Lowland Technology, Saga University*.69-74.
84. 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.
85. Gupta, S.S., Bhattacharyya, K.G., (2006). Kaolinite, montmorillonite and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution, *Separation and Purification Technology* 50, 388-397
86. Guzman, K. A. D., Finnegan, M. P., i Banfield, J. F., (2006) Influence of surface potential on aggregation and transport of titania nanoparticles. *Environmental Science and Technology* 40, 7688-7693.
87. Hatje, V., Payne, T.E., Hill, D.M., McOrist, G., Birch, G.F. i Szymczak, R., (2003) Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity and particles loading, *Environment International* 1058, 1-11.
88. Hassellöv, M., Readman, J.W., Ranville, J.F., Tiede, K., (2008). Nanoparticle analysis and characterization methodologies in environmental risk assessment of engineered nanoparticles. *Ecotoxicology* 17, 344-361.

89. He, F., Zhao, D., Liu, J., Roberts, C.B., (2007). Stabilization of Fe–Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater. *Industrial Engineering Chemical Research* 46, 29–34.
90. He, F., Zhao, D., (2007). Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers. *Environmental Science Technology* 41, 6216–21.
91. He, F., Zhao, D., (2005). Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. *Environmental Science Technology* 39, 3314–3320.
92. Hennig, C., Reich, T., Dahn, R., Scheidegger, A.M., (2002). Structure of uranium sorption complexes at montmorillonite edge sites. *Radiochimica Acta* 90, 653-657.
93. Henn, K.W., Waddill, D.W., (2006). Utilization of nanoscale zero-valent iron for source remediation - a case study. *Remediation* 16, 57–77.
94. 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>.
95. 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.
96. Hills, C.D., Pollard, S.J.T., (1997). The influence of interference effects on the mechanical, microstructural and fixation characteristics of cementsolidified waste forms. *Journal of Hazardous Materials* 52, 171–191.
97. 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.
98. Hirner, W., (1992). Management issues and requirements for a long-term secure and economical water supply. *Water Supply* 10 (1), 55-66.
99. Hizal, J. i Apak, R. (2006) Modeling of cadmium (II) adsorption on kaolinite – based clays in the presence and absence of humic acid, *Applied Clay Science* 32, 232-244
100. Hlavay, J., Prohaska, T., Weisz, M., Wenzel, W.W., Stinngeder, G.J., (2004). Determination of trace elements bond to soils and sediment fractions. *Pure and Applied Chemistry* 76 (2), 415–442.
101. Huuskonen, J., (2002) Prediction of soil sorption of a diverse set of organic chemicals from molecular structure. *Journal of Chemical Information and Modeling* 43, 1457-1462.
102. Hydutsky, B. W., Mack, E.J., Beckerman, B.B., Skluzacek, J.M., i Mallouk, T.E., (2007). Optimisation of Nano- and Microiron Transport through Sand Columns Using Polyelectrolyte Mixtures. *Environmental Science and Technology* 41, 6418-6424.
103. 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.
104. Imada, S., Yamanaka, N., Tamai, S., (2008). Water table depth affects *Populus alba* fine root growth and whole plant biomass. *Functional Ecology* 22, 1018–1026.
105. ISO 11277:2009 Soil quality -- Determination of particle size distribution in mineral soil material -- Method by sieving and sedimentation
106. 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.
107. Jain, C. K., (2004). Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India, *Water Research* 38, 569–578.
108. Jain, C.K., Sharma, M.K., (2002) Adsorption of cadmium on bed sediments of river Hindon: Adsorption models and kinetics, *Water, Air and Soil Pollution* 137, 1–19

109. Jamali, M.K., Kazi, T.G., Arain, M.B., Afridi, H.I., Jalbani, N., Kandhro, G.A., Shah, A.Q., Baig, J.A., (2009) Speciation of heavy metals in untreated sewage sludge by using microwave assisted sequential extraction procedure, *Journal of Hazardous Materials* 163(2-3), 1157-1164
110. James, B.R., (1996). The challenge of remediating chromium-contaminated soil. *Environmental Science and Technology* 30, 248A-251A.
111. 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.
112. Jegadeesan, G., Mondal, K., Lalvani, S.B., (2005). Arsenate remediation using nanosized modified zerovalent iron particles. *Environmental Progress* 24, 289-96.
113. Jiang, M.Q., Jin, X.Y., Lu, X.Q., Chen, Z.L., (2010). Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination* 252, 33e39.
114. Jönsson, J., Sherman, D.M., (2008). Sorption of As(III) and As(V) to siderite, green rust (fougerite) and magnetite: implications for arsenic release in anoxic groundwaters. *Chemical Geology* 255, 173-181.
115. Johannesson, B., Utgenannt, P., (2001). Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar. *Cement and Concrete Research* 31, 925-931.
116. Kanel, S.R., Goswami, R.R., Clement, T.P., Barnett, M.O., Zhao, D., (2008) Two dimensional transport characteristics of surface stabilized zero-valent iron nanoparticles in porous media. *Environmental Science Technology* 42, 896-900.
117. Kanel, S.R., Nepal, D., Manning, B., Choi, H., (2007). Transport of surface-modified iron nanoparticle in porous media and application to arsenic (III) remediation, *Journal of Nanoparticles Research* 9, 725-735.
118. Kanel, S.R., Greneche, J.M., Choi, H., (2006). Arsenic(V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material. *Environmental Science Technology* 40, 2045-50.
119. Kanel, S.R., Manning, B., Charlet, L., Choi, H., (2005). Removal of arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron. *Environmental Science Technology* 39, 1291-8.
120. Karabelli, D., Üzümlü, Ç., Shahwan, T., Eroglu, A.E., Scott, T.B., Hallam, K.R., Lieberwirth, I., (2008). Batch removal of aqueous Cu²⁺ ions using nanoparticles of zero-valent iron: A study of the capacity and mechanism of uptake. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47, 4758-64.
121. Karlsson, H.L., Gustafsson, J., Cronholm, P., Möller, L., (2009). Size-dependent toxicity of metal oxide particles-a comparison between nano- and micrometer size. *Toxicology letters* 188, 112-118.
122. Keane E., 2009. *Fate, Transport, and Toxicity of Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) (2009)*. National Network for Environmental Management Studies Fellow Duke University for U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, Washington, DC
123. 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.
124. Kim, H.J., Phenrat, T., Tilton, R.D., Lowry, G.V., (2009). Fe⁰ nanoparticles remain mobile in porous media after aging due to slow desorption of polymeric surface modifiers. *Environmental Science Technology* 43, 3824-3830.
125. Klaine, S.J., Alvarez, P.J.J., Batley, G.E., Fernandes, T.F., Handy, R.D., Lyon, D.Y., Mahendra, S., McLaughlin, M.J., Lead, J.R., (2008). Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability, and effects. *Environmental Toxicology Chemistry* 27, 1825-1851.

126. 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.
127. 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.
128. 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.
129. 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.
130. 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.
131. 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.
132. 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.
133. Langton, C.A., (2001), *Chemical Fixation and Stabilization*, in: Oh, Chang H., *Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook*, CRC Press.
134. Latimer, J.S., Davis, W.R., Keith, D.J. (1999). Mobilisation of PAHs and PCBs from in-place contaminated marine sediments during simulated resuspension events. *Estuarine and Coast Shelf Sciences* 49, 577–95.
135. Latif, B., (2006). *Nanotechnology for site remediation: fate and transport of nanoparticles in soil land water systems*. Prepared for US Environmental Protection Agency, Washington D.C. http://www.clu-in.org/download/studentpapers/B_Latif_Nanotechnology.pdf.
136. Laugesen, J., (2007). *Behaviour of solidified/stabilized contaminated sediments in confined disposal facilities (CDFs)*, Doctoral thesis, Faculty of Engineering and Technology – Department of Civil and Transport Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim.
137. 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.
138. Lien, H.L., Wilkin, R.T., (2005). High-level arsenite removal from groundwater by zerovalent iron. *Chemosphere* 59:377.
139. 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.
140. Li, X.Q., Zhang, W.X., (2007). Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles – a study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). *The Journal of Physical Chemistry C* 111, 6939–46.
141. Li, X.Q., Elliot, D.W., Zhang, W.X., (2006). Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 31, 111–22.
142. 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.
143. Lien, H-L., Zhang, W-X., (2001). Nanoscale Iron Particles for Complete Reduction of Chlorinated Ethenes. *Colloids and Sulfates* 191, 97–105.

144. Lin, S.H., Juang, R.S., (2002). Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials* 92, 315-326.
145. Liu, A., i Gonzalez, R.D., (1999). Adsorption/Desorption in a System Consisting of Humic Acid, Heavy Metals and Clay Minerals, *Journal of Colloid and Interface Science* 218, 225-232.
146. Limbach, L.K., Wick, P., Manser, P., Grass, R.N., Bruinink, A., Stark, W.J., (2007). Exposure of engineered nanoparticles to human lung epithelial cells: influence of chemical composition and catalytic activity on oxidative stress. *Environmental Science Technology* 41, 4158–4163.
147. Lin, K., Chang, N., Chuang, T., (2008). Fine structure characterization of zerovalent iron nanoparticles for decontamination of nitrites and nitrates in wastewater and groundwater. *Science and Technology of Advanced Materials* 9, 025015.
148. Luthy, R. G., Aiken, G. R., Brusseau, M. L., Cunningham, S.D., Gschwend, P. M., Pignatello, J. J., Reinhard, M., Traina, S. J., Weber, W. J., i Westall, J. C., (1997). Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environmental Science and Technology* 31, 3341-3347.
149. Lowry, G.V., Casman, E.A., (2009). *Nanomaterial transport, transformation, and fate in the environment: a risk-based perspective on research needs*. In: Linkov, I., Steevens, J. (Eds.), *Nanomaterials: Risks and Benefits*. Springer, Dordrecht, 125–137.
150. Ma, H., Dai, S., Huang, G., (2000). Distribution of tributyltin chloride in laboratory simulated estuarine microcosms. *Water Research* 34 (10), 2829– 41.
151. Macias, A. (1997). Impact of carbon dioxide on the immobilisation of cement waste chromium. *Cement and Concrete Research* 27, 215–225.
152. Macé, C., Desrocher, S., Gheorghiu, F., Kane, A., Pupeza, M., Cernik, M., Kvapil, P., Venkatakrishnan, R., Zhang, W., (2006). Nanotechnology and groundwater remediation: a step forward in technology understanding. *Remediation* 16, 23–33.
153. MacKinnon, I., (1994). *Ceramic material absorbs toxic wastes*, *Technology Briefs, American Ceramic Society Bulletin* 24.
154. Macphee, D.E., Luke, K., Glasser, F.P., Lachowski, E.E., (1989). Solubility and ageing of calcium silicate hydrates in alkaline solution at 250C. *Journal of the American Ceramic Society* 72 (4), 646–654.
155. 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.
156. 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
157. Malviya, R., Chaudhary, R., (2006). Factors affecting hazardous waste solidification/ stabilization: a review. *Journal of Hazardous Materials* 137, 267–276.
158. 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.
159. Masciangioli, T., Zhang, W-X., (2003). Environmental technologies at the Nanoscale. *Environmental Science and Technology* 37, 2045-2053
160. 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.
161. 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.

162. 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.
163. Miarnda-Trivino, J.C., Coles, C.A., (2003) Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH, *Applied Clay Science* 23, 133-139.
164. Millward, G.E., Liu, Y.P. (2003). Modelling metal desorption kinetics in estuaries. *Science of the Total Environment* 314-316, 613-623.
165. 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.
166. Mitchell, J.K., (1993). *Fundamentals of Soil Behavior*, John Wiley and Sons Inc., New York, NY, 172.
167. 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.
168. 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.
169. 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.
170. Mossop, K.F., Davidson, C.M., (2003). Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. *Analitica Chimica Acta* 478, 111–118.
171. 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.
172. Naseem, R., Tahir, S.S., (2001). Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Water Research* 35, 3982-3986.
173. 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.
174. NEN 5754:1994–Determination of organic matter content in soil as loss-on-ignition.
175. NEN 7341:1992 - Leaching characteristics of building and solid waste materials - Leaching tests - Determination of inorganic components for leaching (Availability test).
176. 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.
177. NRC (1997). Contaminated Sediments in Ports and Waterways. National Research Council. National Academy of Press, Washington, DC. Available from the National Academies Press.
178. NRC (2003). Environmental Cleanup at Navy Facilities: Adaptive Site Management. Committee on Environmental Remediation at Naval Facilities, National Research Council. National Academies Press.
179. NNI (National Nanotechnology Initiative), (2005). What is Nanotechnology?, Accessed July.
180. Nurmi, J.T., Tratnyek, P.G., Sarathy, V., Baer, D.R., Amonette, J.E., Pecher, K., Wang, C., Linehan, J.C., Matson, D.W., Penn, R.L., Driessen, M.D., (2005). Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. *Environmental Science Technology* 39 (5), 1221–1230.

181. O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H., Kocur, C., (2013). Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation *Advances in Water Resources* 51, 104–122
182. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), (2009). Preliminary review of OECD test guidelines for their applicability to manufactured nanomaterials, July 10, Paris. [http://www.oecd.org/olis/2009doc.nsf/LinkTo/NT000049AE/\\$FILE/JT03267900.PDF](http://www.oecd.org/olis/2009doc.nsf/LinkTo/NT000049AE/$FILE/JT03267900.PDF).
183. 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*.
184. 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.
185. Ortego, J.D., Barroeta, Y., (1991). Leaching effects on silicate polymerisation. *Environmental Science and Technology* 25, 1171–1174.
186. Palermo, M., Francingues, N., Averett, D., (1998). *Environmental Dredging and Disposal – Overview and Case Studies*. Proceedings, National Conference on Management and Treatment of Contaminated Sediments. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington DC. EPA 625/R-98/001.
187. 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.
188. 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.
189. 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.
190. Pardo, R., Barrado, E., Perez, L., Vega, M., (1990). Determination and association of heavy metals in sediments of the Pisuerga River. *Water Research* 24 (3), 373–9.
191. 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.
192. Pauling, L., (1930) *The structure of the chlorites*, *Chemistry, Proc. N.A.S.* 16, 578-582.
193. 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.
194. Pertsemli, E., Voutsas, D., (2007). Distribution of heavy metals in Lakes Doirani and Kerkini, Northern Greece. *Journal of Hazardous Materials* 148 (3), 529-537
195. 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.
196. 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.
197. Pieters, A., Van Parys, M., Dumon, G., Speelers, L., (2002). Chemical monitoring of maintenance dredging operations at Zeebrugge. *Terra et Aqua* 86.
198. Pinnavaia, T. J., (1983) Intercalated clay catalysts, *Science* 220, 365-371.

199. Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada, Službeni glasnik RS, br. 56/2010.
200. Prego, R., Cobelo-Garcia, A., (2003). Twentieth century overview of heavy metals in the Galician Rias (NW Iberian Peninsula). *Environmetal Pollution* 121, 425-452
201. PrEN 14405 (2002). Characterisation of waste - Leaching behaviour test - Up-flow percolation test
202. prEN14429 (2002). Influence of pH on leaching with initial acid/base addition, Characterisation of Waste, Leaching Behaviour Tests, CEN/TC292, NNI, Delft, The Netherlands.
203. Phenrat, T., Long, T.C., Lowry, G.V., Veronesi, B., (2009b.) Partial oxidation ("aging") and surface modification decrease the toxicity of nanosized zerovalent iron. *Environmental Science Technology* 43, 195–200.
204. Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Kim, H.J., Tilton, R.D., Lowry, G.V., (2008). Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation. *Journal of Nanoparticles Research* 10, 795–814.
205. Prica, M., (2008). *Efekti primene različitih postupaka remedijacije na imobilizaciju teških metala u sedimentu*, doktorska disertacija, PMF, Novi Sad
206. Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal, M., López-Sánchez, J.F. Rauret, G. (2008). Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils, *Environmental Pollution* 152(2), 330-341
207. Purnell, P., Page, C.L., Francis, O., (2003). Formation of thaumasite in synthetic cement mineral slurries. *Cement and Concrete Composites* 25, 857–860.
208. Ponder, S.M., Darab, J.G., Mallouk, T.E., (2000.) Remediation of Cr (VI) and Pb (II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. *Environmental Science Technology* 4, 2564-2569.
209. 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.
210. Ramos, M. A. V., Yan, W., Li, X.Q., Koel, B.E., Zhang, W.X., (2009) Simultaneous oxidation and reduction of arsenic by zero-valent iron nanoparticles: understanding the significance of the core-shell structure. *The Journal of Physical Chemistry C* 113, 14591–4.
211. 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>.
212. Reinsch, B.C., Forsberg, B., Penn, R.L., Kim, C.S., Lowry, G.V., (2010.) Chemical transformations during aging of zero-valent iron nanoparticles in the presence of common groundwater dissolved constituents. *Environmental Science Technology* 44, 3455–3461.
213. 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.
214. Richardson, I.G., (2000). The nature of the hydration products in hardened cement pastes. *Cement Concrete Composite* 22 (2), 97–113.
215. Richardson, I.G., (1999). The nature of C-S-H in hardened cements. *Cement and Concrete Research* 29 (8), 1131–1147.
216. 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.

217. 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.
218. 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.
219. Richmond, W.R., Loan, M., Morton, J., Parkinson, G.M., (2004.) Arsenic removal from aqueous solution via ferrihydrite crystallization control. *Environmental Science and Technology* 38, 2368–2372.
220. Rose-Pehrsson, S. L., (2004.) *Sensors and Sensor system: An Overview*. Nanotechnology and the Environment: Application and Implications. Oxford University Press.
221. Ryan, J. N., i Elimelech, M., (1996). Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloid Surface A* 107, 1-56.
222. 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.
223. 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.
224. Saleh, N., Kim, H., Phenrat, T., Lowry, G.V., Tilton, R.D., Matyjaszewski, K., Lowry, G.V., Tilton, R.D., (2008.) Ionic strength and composition affect the mobility of surface-modified Fe⁰ nanoparticles in water-saturated sand columns. *Environmental Science Technology* 42, 3349–3355.
225. 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.
226. Sarathy, V., Tratnyek, P.G., Nurmi, J.T., Baer, D.R., Amonette, J.E., Chun, C.L., Penn, R.L., Reardon, E.J., (2008.) Aging of iron nanoparticles in aqueous solution: effects on structure and reactivity. *The Journal of Physical Chemistry C* 112, 2286–2293.
227. Saulnier, I., Mucci, A., (2000). Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. *Applied Geochemistry* 15, 191– 210.
228. Schrick, B., Blough, Jennifer., Jones, Daniel., Mallouk, T., (2002.) Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons Using Bimetallic Nickel-Iron Nanoparticles. *Chemical Materials* 14, 5140-5147.
229. Schuwirth, N., i Hofmann, T., (2006) Comparability of and alternatives to leaching tests for the assessment of the emission of inorganic soil contamination, *Jornal of Soils and Sediments* 6, 102-112.
230. 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.
231. Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR), 2009. *Risk assessment of products of nanotechnologies*. European Commission, January 19, Brussels. http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_scenihhr/docs/scenihhr_o_023.pdf.
232. Sellers, K., Mackay, C., Bergeson, L.L., Clough, S.R., Hoyt, M., Chen, J., Henry, K., Hamblen, J., (2009). *Nanotechnology and the Environment*. Taylor & Francis Group, Boca Raton.
233. Sen Gupta, S., i Bhattacharyya, K.G., (2006). Removal of Cd(II) from aqueous solution by kaolinite, montmorillonite and their poly(oxo zirconium) and tetrabutylammonium derivatives. *Journal of Hazardous Material* 128, 247–257.
234. Shanableh, A., Kharabsheh, A., (1996). Stabilization of Cd, Ni and Pb in soil using natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 45, 207-217.

235. 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.
236. Singh, N., Manshian, B., Jenkins, G.J.S., Griffiths, S.M., Williams, P.M., Maffei, T.G.G., Wright, C.J., Doak, S.H., (2009.) Nanogenotoxicology: the DNA damaging potential of engineered nanomaterials. *Biomaterials* 30, 3891–3914.
237. 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.
238. Skalny, J., Young, J.F., (1980). *Mechanisms of Portland cement hydration*. In: Proceedings of 7th International Congress of Cement Chemistry, Paris, 2, 113–119.
239. 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.
240. 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.
241. Spence, R.D. i Shi, C. (2005), *Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes*, Boca-Raton, FL: CRC Press.
242. Stegemann, J.A., Cote, P.L., (1990). Summary of an investigation of test methods for solidified waste evaluation. *Waste Management* 10, 41–52.
243. Suraj, G., Iyer, C.S.P., Lalithambika, M. (1998), Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites, *Applied Clay Science* 13, 293–306
244. Sutherland, R.A. (2002). Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment, *Applied Geochemistry* 17, 353–365.
245. Suzuki, K., Ono, Y., (2008). Leaching characteristics of stabilized/solidified fly ash generated from ash-melting plant. *Chemosphere* 71, 922–932.
246. Sun, H., Wang, L., Zhang, R., Sui, J., Xu, G., (2006.) Treatment of groundwater polluted by arsenic compounds by zero valent iron. *Journal of Hazardous Material* 129, 297–303.
247. Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., i Imboden, D. M., (2003). *Environmental Chemistry*. John Wiley and Sons, New Jersey.
248. Stumm, W., Morgan, J.J., (1996). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, third ed. John Wiley & Sons Inc., New York.
249. Swindoll, M., Stahl, R.G., Ells, S.J., (2000). *Natural Remediation of Environmental Contaminants: Its Role in Ecological Risk Assessment and Risk Management*. (Eds.) Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) Press.
250. SW-846 (1984). Test Methods for Evaluation Solid Wastes—Physical/Chemical Methods, SW-846, USEPA, Cincinnati, OH.
251. 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.
252. Ščančar, J., Milačič, R., Stražar, M., Burica, O., (2000). Total metal concentrations and partitioning of Cd, CR, Cu, Fe, Ni and Zn in sewage sludge, *The Science of Total environment* 250, 9–19.
253. 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.

254. Tashiro, C., Oba, J., (1979), The effect of Cr₂O₃, Cu(OH)₂, ZnO and PbO on the compressive strength an hydrates of hardened C3A paste. *Cement and Concrete Research* 9, 253–258.
255. Taylor, H.F.W., (1997). *Cement Chemistry*, Thomas Telford Press, London.
256. Tessier, A., Campbell, P.G.C., (1987). Partitioning of trace metals in sediments: relationship with bioavailability. *Hydrobiologia* 149, 43–52.
257. 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.
258. Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bison, M., (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analitica Chimica* 51, 844–851.
259. Theron, J., Walker, J.A., Cloete, T.E., (2008). Nanotechnology and water treatment: applications and emerging opportunities. *Critical Reviews in Microbiology* 34, 43–69.
260. 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.
261. Tratnyek, P.G., Johnson, R.L., (2006). *Nanotechnologies for environmental cleanup*. *Nano Today* 1, 44–48.
262. Trussel, S.S., Spence, R.D., (1994). A review of stabilisation/solidification interferences. *Waste Management* 14, 507–519.
263. 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.
264. Twardowska, I., Allen, H.E., Kettrup, A.F., Lacy, W.J., (2004) *Solid Waste: Assessment, Monitoring and Remediation*, Elsevier.
265. Uegami, M., Kawano, J., Okita, T., Fujii, Y., Okinaka, K., Kakuyua, K., et al. (2003). *Iron particles for purifying contaminated soil or ground water. Process for producing the iron particles, purifying agent comprising the iron particles, process for producing the purifying agent and method of purifying contaminated soil or ground water*. Toda Kogyo Corp., US Patent Application 2003/0217974 A1,
266. Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje, Službenom glasniku RS, br. 52/2012.
267. Uredba o graničnim vrednostima prioriternih i prioriternih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje, Službenom glasniku RS, br. 35/2012.
268. USEPA (United States Environmental Protection Agency) (1986). Cation-exchange capacity of soils (ammonium acetate) METHOD 9080
269. USEPA (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.
270. USEPA (1993b). Selecting Remediation Technologies for Contaminated Sediment. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC. EPA 823/B-93/001.
271. 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.
272. 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.

273. 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.
274. USEPA (1996). *Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Methods, SW-846*. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C.
275. USEPA (1996b). *Method 9030B Acid-soluble and insoluble sulfides: Distillation and Method 9034 Titrimetric Procedure for acid soluble and acid insoluble sulfides*.
276. 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.
277. 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.
278. 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>.
279. 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.
280. 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.
281. 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.
282. 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.
283. USEPA (2004b). *Guidance for Monitoring at Hazardous Waste Sites: Framework for Monitoring Plan Development and Implementation*. OSWER Directive 9355.4-28, January.
284. 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.
285. USEPA Method 3051a, (2007). *Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and*, Revision 1.
286. USEPA Method 7000B, (2007). *Flame atomic absorption spectrophotometry*, Revision 2.
287. USEPA Method 7010, (2007). *Graphite Furnace Absorption Spectrophotometry*, Revision 0.
288. USEPA, (2007). *Nanotechnology White Paper*, EPA 100/B-07/001. Washington, DC 20460: SP Council.
289. Üzümlü, Ç., Shahwan, T., Eroglu, A.E., Hallam, K.R., Scott, T.B., Lieberwirth, I., (2009). *Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu²⁺ and Co²⁺ ions*. *Applied Clay Science* 43, 172–81.

290. Vale Parapar, J. F., Ruiz de Elvira Franco, C., Rodríguez-Piñero, M., Salvador Martínez, L. i Fernández Pereira C., (1998) Stabilization/solidification of hazardous metallic wastes: prediction of leach test performance to optimize S/S mixtures, *Waste Management Research*, 16, 175.
291. 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.
292. Van der Kooij, L. A., Van De Meent, D., Van Leeuwen, C. J. i Bruggeman, W. A., (1991) Deriving quality criteria for water and sediment from the results of aquatic toxicity tests and product standards: Application of the Equilibrium Partitioning method, *Water Research* 6, 697-705.
293. Van der Sloot, H.A., <http://www.leaching.net>, accessed March 14, 2008.
294. Van der Sloot, H.A. i Dijkstra, J.J., (2004) *Development of Horizontally Standardized Leaching Tests for Construction Materials: A Material Based or Release Based Approach*, Energy research Centre of the Netherlands.
295. Van der Sloot, H.A., Heasman, L. i Quevauviller, P., (1997) *Harmonization of Leaching/Extraction tests*, Amsterdam, Elsevier.
296. 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.
297. van Eijk, R.J., Brouwers, H.J.H., (2001). Modelling the effects of waste components on cement hydration. *Waste Management* 21, 279–284.
298. 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.
299. 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.
300. Wang, S.D., Scrivener, K.L., (2003). ²⁹Si and ²⁷Al NMR study of alkaliactivated slag. *Cement and Concrete Research* 33 (5), 769–774.
301. Wang, C-B., Zhang, W-X., (1997). Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science Technology* 31, 2154–6.
302. 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.
303. Wang, W., Zhou, M., Jin, Z., Li, T., (2010). Reactivity characteristics of poly (methyl methacrylate) coated nanoscale iron particles for trichloroethylene remediation. *Journal of Hazardous Material* 173, 724–30.
304. Wang, X.S., Wang, J., Sun, C., (2006). Removal of Copper (II) Ions from Aqueous Solutions Using Natural Kaolinite. *Adsorption Science & Technology* 24, 517-530.
305. Warren, G.P., Alloway, B.J., (2003). Reduction of arsenic uptake by lettuce with ferrous sulfate applied to contaminated soil. *Journal of Environmental Quality* 32, 767–772.
306. Wiesner, M.R., Lowry, G.V., Alvarez, P., Dionysiou, D., Biswas, P., (2006). Assessing the risks of manufactured nanomaterials. *Environmental Science Technology* 40, 4336–4345.
307. 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.
308. Whalley, W.R., Dumitru, E., Dexter, A.R., (1995). Biological effects of soil compaction. *Soil & Tillage Research* 35 (1-2), 53-68.

309. Xiaolu, G., Huisheng, S., Warren, A.D., (2010). Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer. *Cement and Concrete Research* 32, 142–147.
310. Yavuz, O., Altunkaynak, Y., Guzel, F., (2003) Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Research* 37, 948-952.
311. Yan, W.L., Herzing, A.A., Kiely, C.J., Zhang, W.X., (2010). Nanoscale zero-valent iron (nZVI): aspects of the core–shell structure and reactions with inorganic species in water. *Journal of Contaminant Hydrology* 118, 96–104.
312. 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.
313. 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.
314. Zarull, M.A., Hartig, J.H., Maynard, L. (1999). *Ecological Benefits of Contaminated Sediment Remediation in the Great Lakes Basin*. Sediment Priority Action Committee of the International Joint Commission's Water Quality Board, Great Lakes Water Quality Board,
315. Zeman, A.J., (1994). Subaqueous capping of very soft contaminated sediments. *Canadian Geotechnical Journal* 31 (4), 570-577
316. Zhang, X., Lin, S., Lu, X.Q., Chen, Z.L., (2010). Removal of Pb(II) from water using natural kaolin loaded with synthesized nanoscale zero-valent iron. *Chemical Engineering Journal* 163, 243-248.
317. Zhang, W-X., and Elliot, D. W., (2006). Application of iron nanoparticles for groundwater remediation. *Remediation*. 16.
318. Zhang, Wei-Xian. (2003). Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticles Research*. 5, 323-332
319. 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.
320. 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.

10. PRILOG

Tabela P-1. Rezultati određivanja granulometrijskog sastava sedimenta Nadele

Veličina čestica mm	Uzorak	
	Skrobara	Ivanovo
>2,0	3.59	2.65
Pesak-kрупni		
2,0-1,0	6.99	6.58
Pesak-srednji		
1,0-0,80	6.99	3.99
0,8-0,40	16.4	11.4
0,4-0,20	13.1	9.1
Pesak-sitni prašinst		
0,20-0,125	11.6	14.6
0,125-0,063	27.6	25.6
0,063-0,02	6.3	16.3
Prah		
0,02-0,002	2.24	7.31
Glina		
<0,002	0.47	1.47

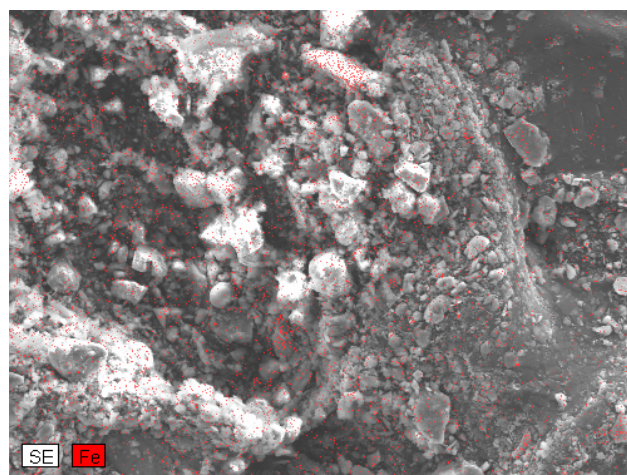
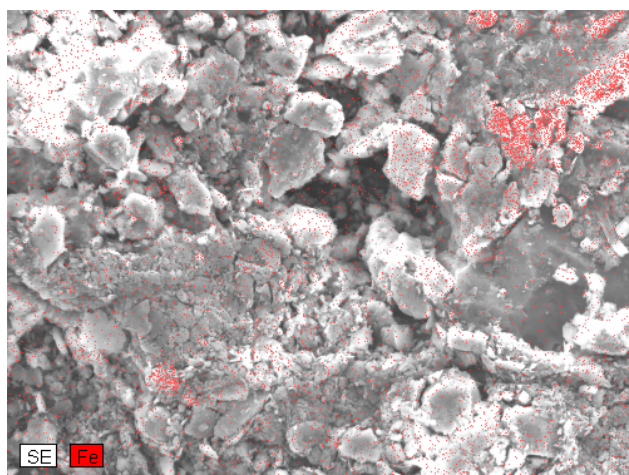
Uzorak	Cr mg/kg		Ni mg/kg		Cu mg/kg		Zn mg/kg		As mg/kg		Pb mg/kg	
	BIO	SEP	BIO	SEP	BIO	SEP	BIO	SEP	BIO	SEP	BIO	SEP
0,04% B-nZVI	62,0	10,0	1710	51,6	1776	4,56	617	83.18	130	183	4577	325
0,2% B-nZVI	93,0	10,1	1642	48,9	1816	58,4	608	76.09	131	148	4281	287
0,4% B-nZVI	2,63	9,65	1611	48,2	1759	65,3	578	59.12	119	91,4	4307	278
0,8% B-nZVI	24,2	0,004	1553	48,3	1845	55,9	526	40.86	102	40,9	4253	306
1,2% B-nZVI	0,69	6,24	1622	49,4	2639	34,3	26,8	<0,1	98,4	25,6	4494	343
0,04% K-nZVI	2,53	2,85	1929	47,8	2246	63,0	<0,1	<0,1	77,2	116	5584	230
0,2% K-nZVI	46,7	2,14	1545	45,9	1672	17,3	607	85.32	117	100	4230	226
0,4% K-nZVI	92,1	2,68	1521	48,3	972	52,5	586	66.03	84,31	65,3	4155	253
0,8% K-nZVI	59,6	1,03	882	35,1	1072	16,3	505	40.25	105	30,8	2372	226
1,2% K-nZVI	93,9	1,24	983	37,9	1946	15,9	101	20.35	78,3	13,1	2568	24,1

Tabela P-2. Poređenje sadržaj metala ekstrahovanih sa 10 mol/l HCl i 0,11 mol/l CH₃COOH (prva faza BCR-a) u smešama sedimenta i B-nZVI i K-nZVI

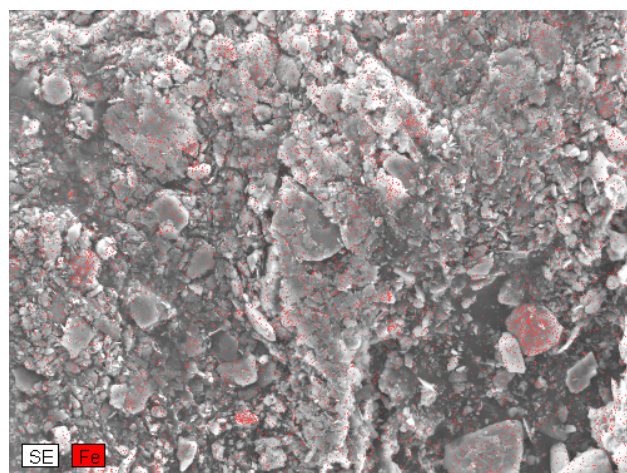
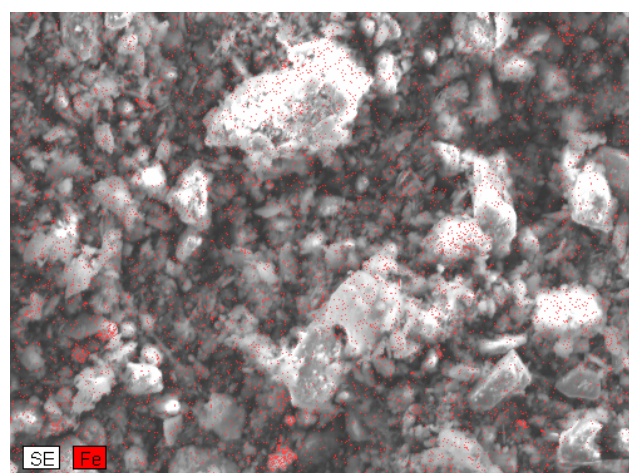
Tabela P-3. Procenti i odnosi elemenata u smešama sedimenta i glina

Element (%)	Smeše sa 30% kaolinita	Smeša sa 30% bentonita
Na	0,63	0,25
Al	7,69	5,00
Si	12,2	12,2
Ca	1,02	1,47
O	76,8	73,8

Slika P-4. SEM - EDX analiza smeša sedimenta i a) 0,04% K-nZVI, b) 1,2% K-nZVI



Slika P-5. SEM - EDX analiza smeša sedimenta i a) 0,04% B-nZVI, b) 1,2% B-nZVI



BIOGRAFIJA



Dragana Tomašević rođena je 11.05.1985. godine u Pakracu. Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, Departman za hemiju, smer Diplomirani hemičar-inženjer za kontrolu kvaliteta i menadžment životne sredine, upisala je 2004. godine. Diplomirala je 2009. godine na katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine sa temom diplomskog rada „Upoređivanje solidifikacije/stabilizacije i termičke remedijacije sedimenta zagađenog teškim metalima“. Poslediplomske studije upisala je na istom fakultetu 2010 godine. Aktivnosti i obaveze predviđene studijskim programom uspešno završava sa prosekom ocena 9,13. Iste godine upisala je doktorske studije. Od januara 2011. godine angažovana je na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine u okviru projekta Ministarstva Nauke Republike Srbije „Unapređenje remedijacionih tehnologija i razvoj metoda za procenu rizika zagađenih lokaliteta“, a potom i u okviru IPA projekata “Arsenic and ammonium in drinking water: implementation of a cross-border Platform for safe water” i “Development of new materials for application in environmentally friendly technologies for the cost-effective remediation of contaminated sites threatening”. Koautor je dva poglavlja u monografijama, autor je jednog i koautor tri rada objavljenih u vodećim međunarodnim časopisima, dok je autor i koautor brojnih radova koji su takodje objavljeni na mnogim međunarodnim i domaćim konferencijama, koautor je i jednog tehničkog rešenja.

U Novom Sadu, Jun 2013. godine

Dragana Tomašević

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJA**

Redni broj:
RBR

Identifikacioni broj:
IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija
TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal
TZ

Vrsta rada: Doktorska disertacija
VR

Autor: Dragana Tomašević
AU

Mentor: Prof. dr Božo Dalmacija
MN

Naslov rada: Primena stabilizovanog nano nula valentnog gvožđa i komercijalnih imobilizacionih agenasa za remedijaciju sedimenta kontaminiranog toksičnim metalima
NR

Jezik publikacije: Srpski (latinica)
JP

Jezik izvoda: Srpski (latinica)
JI

Zemlja publikovanja: R. Srbija
ZP

Uže geografsko područje: AP Vojvodina
UGP

Godina: 2013.
GO

Izdavač: Autorski reprint
IZ

Mesto i adresa: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3.

MA

Fizički opis rada:10/175/320/36/46/-/1

(broj poglavlja/strana/lit. citata/tabela/slika/grafika/priloga)

FO

Naučna oblast: Hemija

NO

Naučna disciplina: Zaštita životne sredine

ND

Predmetna odrednica/Ključne reči: kontaminirani sediment, biodostupnost toksičnih metala, stabilizacija, nanomaterijali kao imobilizacioni agensi

UDK

Čuva se: Biblioteka Departmana za hemiju, PMF, Novi Sad, Trg Dositeja
Obradovića 3.

ČU

Važna napomena: -

VN

Izvod:

Predmet istraživanja ove disertacije je mogućnost korišćenja nano nula valentnog gvožđa stabilizovanog sa bentonitom, kaolinitom i karboksimetil celulozom za imobilizaciju teških metala, kao i ponašanje i sudbina metala u sedimentu. Istraživanja je usmero u dva pravca: prvi deo istraživanja ima za cilj, pre svega da definiše bolje razumevanje ponašanja metala u sedimentu i određivanje njihove potencijalne mobilnost, biodostupnost i potencijalne toksičnost na osnovu metoda sekvencijalne ekstrakcione procedure, kiselo volatilnog sulfida i simultano ekstrahovanih metala u netretiranim i tretiranim uzorcima sedimenta. Takođe, određena je efikasnosti korišćenja nanomaterijala za imobilizaciju metala u sedimentu iz tretiranih smeša korišćenjem tzv. testova „izluživanja“ kao i definisanje dominantnog mehanizma izluživanja koji omogućava transport metala. Drugi deo istraživanja ima za cilj ispitivanje mogućnosti primene nano nula valentnog gvožđa obloženog sa bentonitom, kaolinitom i karboksimetilcelulozom za tretman zagađenog sedimenta na lokaciji (in-situ), uz određivanje potencijalnog rizika po okolinu na osnovu rezultata sekvencijlane ekstrakcione procedure i ekstrakcija u jednom koraku nakon tretmana. Primenjeni su i modifikovani testovi izluživanja sa ciljem što bolje simulacije realnih uslova. Rezultati dobijeni simulacijom ovih uslova i daljom karakterizacijom smeša, kako sa nanomaterijalom tako i smeša sa glinom, omogućuju izradu modela ponašanja metala u smislu dugoročnog "izluživanja" iz tretiranog (stabilizovanog) sedimenta kao i procenu koji materijali su efikasniji za imobilizaciju toksičnih metala u sedimentu.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN veća: 26.02.2013.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime/prezime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik: dr Srđan Rončević, vanredni profesor PMF-a u Novom Sadu

Član: dr Božo Dalmacija, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu, mentor

Član: dr Milena Bečelić-Tomin, docent PMF-a u Novom Sadu

Član: dr Mile Klašnja, redovni profesor Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu

Član: dr Miljana Prica, docent FTN-a u Novom Sadu

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE
KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number:
ANO

Identification number:
INO

Document type: monographic publication
DT

Type of record: Printed text
TR

Contents code: PhD thesis
CC

Author: Dragana Tomasevic
AU

Mentor: Full Professor dr Bozo Dalmacija
MN

Title: Application of stabilized nano zero valent iron and commercial immobilisation agents for remediation of sediment contaminated with toxic metals
TI

Language of text: Serbian (Latin alphabet)
LT

Language of abstract: Serbian (Latin alphabet)
LA

Country of publication: Serbia
CP

Locality of publication: AP Vojvodina
LP

Publication year: 2013.
PY

Publisher: Author's reprint
PU

Publ. place: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovica 3
PP

Physical description: : 10/175/320/36/46/-/1
(chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)
PD

Scientific field: Chemistry
SF

Scientific discipline: Environmental protection
SD

Keywords: contaminated sediments, bioavailability of toxic metals, stabilization,
nanomaterials as immobilization agents
UC

Holding data: Department of Chemistry (Library), Novi Sad, Trg Dositeja
Obradovica 3
HD

Note: -

Abstract:

This thesis explores the possibility of using nano zero valent iron stabilized with bentonite, kaolinite, and carboxymethyl cellulose for the immobilization of heavy metals, as well as the behaviour and fate of metals in sediments. Research is focused in two directions: the first part of the study aims to find a better understanding of the behaviour of metals in sediments and to determine their potential mobility, bioavailability and potential toxicity based on sequential extraction procedures and acid volatile sulphides and simultaneously extracted metals methods, in untreated and treated sediment samples. The efficacy of using nanomaterials for the immobilization of metals in sediments is also determined, by applying "leaching" tests to the treated mixtures and defining the dominant leaching mechanism that enables the transport of metals. The second part of the study aims to examine the possibilities of applying nano zero valent iron coated with bentonite, kaolinite and carboxymethyl cellulose for the treatment of contaminated sediment in-situ, to determine the potential risk posed to the environment after treatment, based on the results of sequential extraction procedures and a single step extraction. Modified leaching tests were applied in order to achieve better simulation of real conditions. The results of simulating these conditions and further characterization of mixtures with both nanomaterials and clay, provide a long term "leaching" model for the behaviour of metals in the treated (stabilized) sediments, as well as assessing which materials are most effective for the immobilization of toxic metals in sediments.

Accepted by the Scientific Board on: 26.02.2013.

ASB

Defended:

DE

Thesis defended board:

(Degree/Name/Surname/Title/Faculty)

DB

President: dr Srdjan Roncevic, Associate Professor, Faculty of Science, Novi Sad

Member: dr Bozo Dalmacija, Full Professor, Faculty of Science, Novi Sad, mentor

Member: dr Milena Becelic-Tomin, Ass. Professor, Faculty of Science, Novi Sad

Member: dr Mile Klasnja, Full Professor, Faculty of Technology, Novi Sad

Member: dr Miljana Prica, Ass. Professor, Faculty of Technical Science, Novi Sad