



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



Dunja Radenović

**UTICAJ STARENJA STABILIZOVANOG I SOLIDIFIKOVANOG
SEDIMENTA NA STRUKTURNE KARAKTERISTIKE
MATRIKSA I IZLUŽIVANJE METALA**

-doktorska disertacija-

Novi Sad, 2020. godina

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

Posebnu zahvalnost želim da uputim svom mentoru prof. dr Đurđi Kerkez na nesebičnoj pomoći, podršci i svim savetima koji su mi pomogli tokom izrade disertacije.

Želela bih da naglasim da je izradi ove doktorske disertacije uveliko doprinelo istraživanje koje je započela doc. dr Milena Dalmacija, jer je pre svega omogućilo izvođenje zaključaka, na osnovu dugoročnog ispitivanja koje je bilo predmet izučavanja ove teze.

Želim da se zahvalim dr Goranu Kitiću sa Instituta BioSens za analizu skenirajuće elektronske mikroskopije. Takođe, zahvaljujem se prof. dr Srđanu Rakiću sa Departmana za fiziku, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na pomoći tokom snimanja i obrade rezultata rendgenske difrakcione analize, kao i dr Branku Kordiću sa Katedre za fizičku hemiju za analize infracrvene spektroskopije.

Zahvaljujem se kolegama dr Nenadu Grbi i MSc Milošu Dubovini na pomoći oko obrade i tumačenja rezultata indeksa geokumulacije. Zahvaljujem se kolegama, članovima komisije i svima onima koji su na bilo koji način doprineli stvaranju ovog rada.

Takođe, zahvaljujem se Nadi Popsavin na stručnoj pomoći prilikom obrade slika i grafika u tekstu doktorske disertacije.

Najveću zahvalnost dugujem svojoj porodici i prijateljima koji su uvek bili uz mene, čineći izradu ovog rada lakšom i lepšom.

Dunja Rađenović

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPŠTI DEO	5
2.1. Sediment	5
2.2. Teški metali.....	6
2.2.1. Mehanizmi imobilizacije teških metala	14
2.3. Reakcije zagađujućih materija u sedimentu.....	15
2.3.1. Sorpcija	15
2.3.2. Oksido-redukционе reakcije u sedimentu	17
2.3.3. Precipitacija	17
2.3.4. Kompleksiranje	18
2.3.5. Biološka degradacija.....	19
2.4. Teški metali u sedimentu	20
2.4.1. Faktori koji utiču na biodostupnost metala u sedimentu.....	21
2.4.2. Faktori koji utiču na distribuciju teških metala.....	22
2.5. Čvrsta faza sedimenta	24
2.5.1. Kiseli-isparljivi sulfid (acid-volatile sulfide-AVS)	24
2.5.2. Organska frakcija u sedimentu.....	27
2.5.3. Tekstura sedimenta: minerali gline i mulj.....	29
2.6. Parametri vodene faze.....	30
2.6.1. pH vrednost	30
2.6.2. Koncentracije teških metala i njihovi hemijski oblici.....	31
2.6.3. Oksido-redukcioni potencijal (ORP)	32
2.6.4. Salinitet	32
2.6.5. Nutrijenti	33
2.6.6. Hidrološki kinetički uslovi	33
2.6.7. Biološki atributi bentosnih vrsta	34
2.6.8. Temperatura, geografski položaj, vreme adsorpcije.....	34
2.7. Kriterijumi kvaliteta sedimenta.....	35
2.8. Remedijacija teških metala u zagađenom sedimentu.....	39
2.9. Stabilizacija i solidifikacija sedimenta.....	41
2.9.1. Ciljevi S/S tehnologije	44
2.9.2. Dugoročne performanse	46
2.9.3. Uticaj sredine na S/S proizvod.....	48
2.9.4. Imobilizacioni agensi koji se primenjuju u S/S tehnologiji.....	50
2.9.4.1. Primarni stabilizirajući agensi	52
2.9.4.1.1. Kreč	52
2.9.4.1.2. Cement.....	54
2.9.4.2. Sekundarni stabilizirajući agensi	61

2.9.4.2.1. Geopolimeri.....	61
2.9.4.2.2. Leteći pepeo.....	62
2.9.4.2.3. Pozolani	63
2.9.4.2.4. Gline	64
2.9.4.2.5. Zeolit.....	69
2.10. Primenjeni laboratorijski testovi.....	71
2.10.1. Pseudo-ukupni sadržaj metala.....	71
2.10.2. Laboratorijski testovi izluživanja	71
2.10.3. Sekvencijalna ekstrakcija	75
3. EKSPERIMENTALNI DEO	77
3.1. Cilj istraživanja	77
3.2. Plan istraživanja	77
3.3. Materijali i procedure primenjene u eksperimentu	80
3.4. Imobilizacioni agensi korišćeni za solidifikaciju/stabilizaciju	81
3.4.1. Priprema sedimenta za tretman solidifikacije/stabilizacije	82
3.5. Materijali i procedure za ispitivanja sedimenta	83
3.5.1. Sadržaj suve i organske materije.....	83
3.5.2. Određivanje granulometrijskog sastava sedimenta	83
3.5.3. Pseudo-ukupni sadržaj metala.....	84
3.5.4. Indeks geoakumulacije i potencijalni faktor ekološkog rizika.....	84
3.5.5. Testovi izluživanja.....	85
3.5.6. Test toksičnosti primenom bakterija Vibrio Fischeri	87
3.5.7. Sekvencijalna ekstrakcija	87
3.6. Mikrostrukturalna karakterizacija solidifikovanih/stabilizovanih uzoraka.....	90
3.6.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energodisperzivnom rendgenskom spektrometrijom.....	90
3.6.2. Rendgenska difrakciona analiza.....	90
3.6.3. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom	91
3.6.4. Veličina i zapremina pora.....	92
3.6.5. Pritisna čvrstoća	92
4. REZULTATI I DISKUSIJA	93
4.1. Karakterizacija sedimenta.....	93
4.2. Pseudo-ukupni sadržaj metala.....	93
4.3. Sekvencijalna ekstrakcija netretiranog sedimenta	95
4.4. Sekvencijalna ekstrakcija S/S smeša	96
4.5. Indeks geoakumulacije	113
4.6. Određivanje inhibitornog efekta na S/S smešama	116
4.7. Testovi izluživanja.....	118
4.7.1. DIN 3841-4 S4 test.....	118

4.7.2. TCLP test.....	122
4.8. Ispitivanje mikrostrukturnih karakteristika monolitnih smeša ...	125
4.8.1. SEM/EDS analiza smeše sedimenta i kreča	125
4.8.2. XRD analiza smeše sedimenta i kreča	127
4.8.3. FTIR analiza smeše sedimenta i kreča	130
4.8.4. SEM/EDS analiza smeše sedimenta i kaolinita	131
4.8.5. XRD analiza smeše sedimenta i kaolinita	133
4.8.6. FTIR analiza smeše sedimenta i kaolinita	135
4.8.7. SEM/EDS analiza smeše sedimenta i cementa	136
4.8.8. XRD analiza smeše sedimenta i cementa	138
4.8.9. FTIR analiza smeše sedimenta i cementa.....	140
4.8.10. SEM/EDS analiza smeše sedimenta i letećeg pepela	141
4.8.11. XRD analiza smeše sedimenta i letećeg pepela	143
4.8.12. FTIR analiza smeše sedimenta i letećeg pepela.....	146
4.8.13. SEM/EDS analiza smeše sedimenta, letećeg pepela i kreča.....	147
4.8.14. XRD analiza smeše sedimenta, letećeg pepela i kreča	148
4.8.15. FTIR analiza smeše sedimenta, letećeg pepela i kreča	151
4.8.16. SEM/EDS analiza smeše sedimenta i zeolita	152
4.8.17. XRD analiza smeše sedimenta i zeolita	154
4.8.18. FTIR analiza smeše sedimenta i zeolita	157
4.8.19. SEM/EDS analiza smeše sedimenta, zeolita i kreča.....	158
4.8.20. XRD analiza smeše sedimenta, zeolita i kreča	159
4.8.21. FTIR analiza smeše sedimenta, zeolita i kreča	162
4.8.22. SEM/EDS analiza smeše sedimenta, kaolinita i letećeg pepela.	163
4.8.23. XRD analiza smeše sedimenta, kaolinita i letećeg pepela	165
4.8.24. FTIR analiza smeše sedimenta, kaolinita i letećeg pepela	167
4.8.25. SEM/EDS analiza smeše sedimenta, montmorilonita i kreča....	168
4.8.26. XRD analiza smeše sedimenta, montmorilonita i kreča	170
4.8.27. FTIR analiza smeše sedimenta, montmorilonita i kreča	172
4.8.28. SEM/EDS analiza smeše sedimenta, kaolinita i kreča.....	173
4.8.29. XRD analiza smeše sedimenta, kaolinita i kreča	175
4.8.30. FTIR analiza smeše sedimenta, kaolinita i kreča	177
4.9. Pritisna čvrstoća	178
4.10. BET specifična površina i poroznost monolitnih smeša	180
5. ZAKLJUČAK	187
6. LITERATURA	195

1. UVOD

Sediment predstavlja konglomerat (sklop) organskih i neorganskih materija koje se mogu transportovati vodom, vetrom ili ledom. Iako se termin često koristi za označavanje mineralnih materija (npr. gline, mulja i peska), razgrađene organske supstance i neorganske biogene materije takođe ulaze u sastav sedimenta. Većina mineralnih komponenti sedimenata potiču od erozije i vremenskih uticaja, dok je organski deo sedimenta sačinjen od detritusa i materija koje su podložne razlaganju (npr. alge). Dakle, sedimenti su heterogeni sistemi mnogobrojnih sorbentnih faza (kao što su organske materije, oksidi, sulfidi, karbonati i minerali glina ili mulja), čiji sadržaj zavisi od pH, redoks uslova, hidrološkog režima i uslova u životnoj sredini. U akvatičnom ekosistemu, sediment ima sposobnost vezivanja brojnih perzistentnih i toksičnih jedinjenja prirodnog ili antropogenog porekla i kao takav ima negativan uticaj na faunu dna. Preko lanca ishrane, putem vode ili direktnog kontakta, sediment može imati potencijano dugotrajan izvor polutanata, a može takođe da utiče na kvalitet podzemnih voda predstavljajući poseban problem zbog njihove moguće upotrebe kao resursa vode za piće.

Sedimenti su česti izvori teških metala koji imaju značajnu ulogu u transportu i skladištenju potencijalno štetnih metala. Teški metali predstavljaju jednu od najvažnijih grupa zagađujućih materija koje mogu da prouzrokuju značajnu štetu po okolinu kada njihove koncentracije prelaze dozvoljene granične vrednosti. Smatraju se veoma štetnim zagađujućim materijama zbog njihove mobilnosti, toksičnosti, perzistentnosti i nerazgradljivosti u životnoj sredini. Metali mogu biti prirodnog i antropogenog porekla prolazeći kroz niz biogeohemijskih procesa na prirodno reaktivnim površinama uključujući površinu minerala gline, metalne okside i oksihidrokside, huminske supstance, korenje biljaka i mikrobe. Ovi procesi kontrolišu rastvorljivost, mobilnost, biodostupnost i toksičnost metala u životnoj sredini. Reke prolaze kroz gradska i ruralna područja transportujući metale, delimično rastvorene i delimično adsorbirane na suspendovanom materijalu. Ovaj suspendovani materijal se zadržava na dnu vodnog tela i akumulira u sedimentu. Ponašanje metala u prirodnim vodama zavisi od sastava taloga podloge, sastava suspendovanih sedimenata i hemije vode. Teški metali koji ulaze u vodeni ekosistem mogu se akumulirati na dnu, u zavisnosti od apsorpcionog kapaciteta, kao i sastava i teksture sedimenata, hemijskih oblika metala i jedinjenja formiranih sa drugim supstancama.

Kada se karakterizacijom sedimenta i procenom rizika utvrdi da je sediment zagađen iznad nivoa koji zahteva remedijaciju neophodno je pristupiti njegovom tretmanu. Solidifikacija/stabilizacija (S/S) se smatra jednom od tehnologija koja je pogodna za tretiranje zagađenog sedimenta pre deponovanja ili njegove eventualne kontrolisane upotrebe. Proces primene solidifikacije/stabilizacije pomoću hemijskih aditiva koji omogućavaju vezivanje kontaminanata je jedan od najadekvatnijih tretmana za sedimente zagađene toksičnim metalima. Hemijsko vezivanje metala može podrazumevati transformaciju rastvornih oblika metala u nerastvorne silikate, hidrokside ili karbonate. Kada su metali adsorbovani na površini kristala ili formiraju metalne sulfide ili komplekse sa organskom materijom, metali su imobilisani. S obzirom da se veoma malo zna o hemijskim oblicima toksičnih metala prisutnih u otpadu veoma je teško predvideti ponašanje ovih kontaminanata nakon dužeg vremenskog perioda. Takođe, malo je literaturnih podataka o istraživanjima dugoročne stabilnosti dobijenih monolitnih S/S smeša, naročito ukoliko se razmatra njihova kontrolisana upotreba, kao i o promenama u mineraloškom sastavu i dostupnosti vezanih kontaminanata.

Predmet ovog istraživanja obuhvatio je ispitivanje uticaja starenja i zrenja solidifikovanih i stabilizovanih smeša sedimenta zagađenog teškim metalima, kao i efikasnost odabranih imobilizacionih agenasa nakon dugogodišnjeg starenja S/S smeša. Akcenat istraživanja je bio na ispitivanju promena u mikrostrukturnim i mineraloškim karakteristikama, dostupnosti i izluživanju metala tokom vremena, kao i uticaj sušenja i zrenja materijala na pomenute parametre. Na ovaj način dobio se stvaran uvid u dugoročnu efikasnost primenjenog tretmana i mogućnost bezbedne upotrebe ili odlaganja dobijenih S/S smeša sa aspekta zaštite životne sredine.

Istraživanja u ovoj disertaciji obuhvatila su dve faze:

1. Prva faza istraživanja odnosila se na ispitivanje procene rizika i početnu karakterizaciju netretiranog sedimenta Velikog bačkog kanala. Primenom analize pseudo-ukupnog sadržaja metala utvrdio se sadržaj metala u početnom uzorku sedimenta.
2. U drugoj fazi primenio se tretman stabilizacije i solidifikacije (S/S) na kontaminirani sediment dodavanjem različitih imobilizacionih agenasa kao što su Portland cement, kreč, leteći pepeo, zeolit, montmorilonit i kaolinit čije su kombinacije i količine dodate na osnovu pripremljenih

S/S smeša koje su korišćene u istraživanjima u toku 2009. godine. Nakon 7 i 28 dana od primenjenog S/S tretmana urađen je niz analiza za ispitivanje izluživanja teških metala i mikrostrukturnih karakteristika smeša. Odabrana vremena predstavljaju različite periode sušenja samih uzoraka i odvijanja pozolanskih reakcija. Period od 7 dana predstavlja sam početak procesa dok se period od 28 dana odnosi na vreme postizanja hemijske ravnoteže u monolitnim smešama. Analize su se vršile i na S/S smešama iz 2009. godine koje su čuvane u kontrolisanim laboratorijskim uslovima sa ciljem da se utvrdi uticaj višegodišnjeg starenja i zrenja monolitnih smeša na mobilnost metala i strukturne karakteristike smeša.

a) U sklopu druge faze istraživanja ispitana je toksičnost monolitnih smeša nakon 7 dana, 28 dana i 7 godina starenja uzoraka primenom standarnih DIN i TCLP testova, a akutni test toksičnosti primenom bakterija *Vibrio Fischeri* utvrdio je inhibiciju koja je doprinela u sagledavanju procene rizika S/S smeša po organizme. Primenom sekvencijalne ekstrakcije ispitana je mobilnost i biodostupnost metala u monolitnim matriksima nakon 28 dana i 7 godina starenja, kao i pseudo-ukupni sadržaj metala nakon 7 godina od primenjenog S/S tretmana.

b) U cilju utvrđivanja mikrostrukturnih karakteristika sedimenta nakon primenjenog tretmana stabilizacije/solidifikacije u tri različita vremenska perioda zrenja (7, 28 dana i 7 godina) primenjena je rendgenska difrakciona analiza (XRD) koja je značajno doprinela ispitivanju kristalne strukture S/S smeša i u detekciji mineralnog sastava. Kvalitativna i kvantitativna distribucija metala i drugih elemenata od interesa, određena je pomoću elektronskog mikroskopa i energodisperzivnim detektorom sa X-zrakom (SEM/EDS). Formiranje određenih funkcionalnih grupa u vremenskim periodima od 28 dana i 7 godina određena je primenom spektrometara sa infracrvenom Furijeovom transformacijom (FTIR).

2. OPŠTI DEO

2.1. Sediment

Sediment je čvrsta faza akvatičnog sistema, koju čine biološki, biohemijski i hemijski depoziti, koji fizičko-hemijskim procesima vezuju zagađujuće materije (organske i neorganske) koji dospevaju u akvatične sisteme (*Zoumis i sar., 2001*). Sediment može da se definiše i kao pesak, glina, mulj i druge čestice tla koje se nalaze na dnu vodnog tela, sastoji se od čvrstih čestica mineralnog i organskog materijala koje se transportuju vodom, vetrom ili ledom (*Turgul i sar., 2015*). USEPA je definisala sediment kao esencijalnu, dinamičku komponentu svih vodenih sistema koja zbog snažno izražene tendencije vezivanja predstavlja rezervoar toksičnih i perzistentnih jedinjenja antropogenog porekla. Kvalitet sedimenta je izuzetno važan, kako za formiranje kvaliteta vode tako i za procese u akvatičnim ekosistemima i zato je zbog sveobuhvatne slike o kvalitetu akvatičnog ekosistema neophodno njegovo definisanje (*Hauer i sar., 2018*). Problem kvaliteta sedimenta je usko povezan sa kvalitetom vode i predstavlja kompleksnu sintezu procesa i faktora u sedimentu i vodi. Problem kvaliteta vode i sedimenta se ne može pojednostavljeno vezivati samo za jednu od faza nego se mora pratiti u okviru sistema sediment/voda. Fizičko-hemijski i biohemijski procesi su odgovorni za raspodelu materija u sistemu sediment/voda, pojavne oblike, ponašanje i sudbinu polutanata (*Akcil i sar., 2015*). Zagađenost sedimenata teškim metalima značajno je porasla u poslednjih 75 godina zahvaljujući ne samo učestalim korišćenjem materijala koji sadrže ove metale, već i zbog tehnološkog razvoja. Glavni izvori zagađenja metalima su odlaganje industrijskog otpada, rudarstvo i topljenje ruda, odlaganje đubriva i letećeg pepela iz procesa spaljivanja i sagorevanja (*Youcai i Sheng, 2017*). Zagađeni sedimenti teškim metalima mogu biti štetni za ljude i druge organizme usled relativno visoke toksičnosti ovih metala čak i pri niskim koncentracijama i njihovim čestim prisustvom u hidrološkom ciklusu (*Jan i sar., 2015*). Ispoljavanje toksičnih efekata zagađenih sedimenata na živi svet akvatičnih ekosistema predstavlja problem svuda u svetu, a posebno u zemljama sa dugom industrijskom tradicijom, i zemljama u kojima se prečišćavanju otpadnih voda ne pridaje dovoljna pažnja, kao što je naša zemlja (*Dalmacija i sar., 2012*). Upravljanje zagađenim sedimentima zahteva primenu različitih remedijacionih tehnologija uključujući termalne, biološke i fizičko-hemijske tretmane. Većina ovih procesa uključuje sorpciju, jonsku izmenu, precipitaciju i

mehanizme za enkapsulaciju (*Liu i sar., 2018*). Uklanjanje polutanata prisutnih u zagađenim sedimentima je energetski intenzivan i dugotrajan proces, dok su tehnologije imobilizacije ekonomski mnogo isplativije (*Khalid i sar., 2017*). Jedna od efikasnijih remedijacionih tehnologija imobilizacije polutanata je stabilizacija/solidifikacija (S/S). Tretman stabilizacije i solidifikacije se bazira na primeni hemijskih agenasa koji ograničavaju rastvorljivost zagađujućih materija prisutnih u zagađenim sedimentima (*Liu i sar., 2018*). Primena različitih agenasa (npr. Portland cement, leteći pepeo, kreč itd.) ima za cilj izmenu fizičkih i hemijskih karakteristika kontaminiranog sedimenta pre odlaganja (*Khalid i sar., 2017*). Da bi se olakšalo projektovanje S/S procesa, važno je dobro poznavanje fizičkih i hemijskih osobina sedimenta kao i interakcije koje se odigravaju između polutanata prisutnih u njemu (*Jan i sar., 2015*). Rizik od desorpcije zagađujućih materija, odnosno, mogućnost njihovog ponovnog dospevanja u životnu sredinu iz tretiranih sedimenata, zahteva dugoročni monitoring fizičko-hemijskih karakteristika sedimenta nakon njegovog odlaganja u životnu sredinu (*Gong i sar., 2018*).

2.2. Teški metali

„Teški metali“ su prirodni elementi koje karakteriše njihova prilično velika atomska masa i velika gustina. Obično se gustina od najmanje 5,0 g/cm³ koristi za definisanje teških metala i za njihovo razlikovanje od drugih, „lakih“ metala (*Edelstein M i Ben-Hur, 2018*). Reč teški metal se odnosi na element koji ima veću gustinu i toksične osobine čak i pri niskoj koncentraciji. Povećane koncentracije teških metala u životnoj sredini mogu da prouzrokuju zabrinutost zbog svojih osobina kao što su rastvorljivost, oksido-redukционе karakteristike i formiranje kompleksa. Prirodni izvori teških metala i metaloida mogu uključivati geološki raspad stenskih materijala i vulkanske erupcije. U sistemu sediment/voda teški metali su prisutni u obliku karbonata, sulfida, oksida ili soli. Antropogeni izvori su prevashodno povezani sa eksploatacijom ruda, industrijom papira i baterija, industrijom đubriva i pesticida, navodnjavanjem otpadnih voda, atmosferskom depozicijom i sagorevanjem fosilnih goriva (*Mahar i sar., 2016*). Teški metali mogu dospeti u životnu sredinu u neorganskim, organskim i/ili elementarnim oblicima. U poslednjih nekoliko godina, teški metali u otpadnim vodama predstavljaju najveći problem u životnoj sredini, jer imaju visok rizik po ekosistem i ljudsko zdravlje i pri vrlo niskim koncentracijama. Zbog svoje akumulacije, nebiorazgradivosti i perzistentnosti, zagađenje teškim

metalima predstavlja velike posledice po životnu sredinu (*Peligro i sar., 2016; Raval i sar., 2016*). Biološka raspoloživost i oblici u kojima se metali nalaze zavise od specijacije metala, na koju utiče širok spektar stanja okoline kao što su pH, redoks-potencijal, prisustvo rastvorenog organskog ugljenika i sastav okolnih stena ili zemljišta. Postoji mnogo načina kojim se metali mogu vezati u sediment:

1. Kroz vodu koja zauzima prostor u porama stena (metal je slabo vezan i ostaje mobilan)
2. Izmenom jona na površinama minerala gline
3. Kompleksiranjem sa organskim materijama
4. Sorpcijom i ko-precipitacijom na Fe-Mn i Al oksihidroksidima
5. Adsorpcijom i ko-precipitacijom na površinama drugih mineralnih materija, kao što su karbonati
6. Precipitacijom sekundarnih minerala, naročito karbonata, sulfata i oksida.
7. Supstitucijom drugih katjona na tetraedarskim i oktaedarskim položajima u strukturi minerala gline
8. Taloženjem čestica koje se sastoje od primarnih minerala kao što su feldspat, kvarc i drugi silikati. Metali se često vezuju na tetraedarskim i oktaedarskim mestima u strukturama ovih minerala.

Sedimenti koji sadrže minerale glina, Fe, Mn i Al oksihidrokside, organske materije i druge reaktivne supstance imaju važnu ulogu u ovim procesima. U sedimentima teški metali se nalaze u više hemijskih oblika i generalno pokazuju različita fizička i hemijska ponašanja u pogledu hemijske interakcije, mobilnosti i biološke dostupnosti (*Sundaray i sar., 2011, Ma i sar., 2016*). Teški metali mogu da budu u obliku slobodnih jona ili kompleksa, pa ih je teško ukloniti iz otpadne vode (*Han i sar., 2016*). Neki od teških metala kao što su nikl, arsen, hrom, cink, bakar, kadmijum, kobalt i antimon izazivaju toksične efekte na životnu sredinu. Toksične karakteristike teških metala zavise od povećane biomagnifikacije i koncentracije, dok ligandi i oksidaciona stanja imaju važnu ulogu u bioraspoloživosti teških metala. Kada je koncentracija teških metala iznad dozvoljenih granica, oni se mogu smatrati toksičnim ukoliko ometaju metabolizam ćelije (*Madu i sar., 2011*). Zbog adsorpcije, hidrolize i koprecipitacije samo mali deo slobodnih jona metala se mogu odvoditi vodenim tokovima, a velika količina se deponuje u sedimentu, što ugrožava ljudsko zdravlje kroz lanac ishrane

(*Cong i sar., 2015*). Svakako rečni i jezerski sedimenti nisu samo mesto za skladištenje teških metala, već se smatraju i potencijalnim sekundarnim izvorima teških metala u vodnim sistemima (*Thevenon i sar., 2011*). U cilju predstavljanja ključnih aspekata prirode metala u nastavku su opisana svojstva važnih metala.

Kadmijum

Kadmijum je element IIB grupe, sa jednim valentnim stanjem +2. Najznačajnija upotreba kadmijuma je u Ni/Cd baterijama kao sekundarni izvori napajanja koji pokazuje visoku izlaznu snagu, dug životni vek, niske troškove održavanja i visoku toleranciju na fizički i električni stres. Obloge od kadmijuma pružaju dobru otpornost na koroziju za različitu vrstu vozila, posebno u sredinama kao što su morska i vazduhoplovna. Kadmijum se koristi i kao pigmenti, stabilizatori za polivinilhlorid (PVC) i u legurama. Prisutan je i kao nečistoća u nekoliko proizvoda, uključujući fosfatna đubriva, deterdžente i rafinisane naftne derivate. Pored toga, kisele kiše i rezultujuća acidifikacija zemljišta i površinskih voda povećavaju geohemijsku pokretljivost kadmijuma, a kao rezultat njegove mobilnosti u površinskim vodama se povećava koncentracija kadmijuma, dok se pH vode smanjuje. Primena poljoprivrednih preparata, kao što su đubriva, pesticidi (odvodni otpad), odlaganje industrijskog otpada ili deponovanje atmosferskih zagađujućih materija povećava ukupnu koncentraciju Cd u zemljištu. Kadmijum je veoma bioperzistentan, ali ima i nekoliko toksikoloških osobina i nakon što ga apsorbuje organizam, ostaje akumuliran godinama (*Wuana i Okieimen, 2011*).

Kadmijum formira jedinjenja niske rastvorljivosti sa karbonatima i hidrosidima i može se hemijski fiksirati alkalnom precipitacijom. Kadmijum takođe formira fosfatna jedinjenja sa niskom rastvorljivošću. Zbog toga što kadmijum formira stabilne komplekse sa amonijum jonom, cijanidima i halidima, neće precipitovati u prisustvu ovih kompleksnih agenasa. Kadmijum se javlja u obliku prirodnih naslaga koje se sastoje od različitih elemenata. To je i najtoksičniji teški metal koji se nalazi u industrijskim otpadnim vodama. Ima važnu ulogu u industriji, u proizvodnji baterija, fosfatnih đubriva, stabilizatora, legura, kao i u procesu pozlaćivanja. Čak i pri niskoj koncentraciji, jedinjenja kadmijuma su štetna i imaju tendenciju da se koncentrišu u ekosistem. Niz faktora kao što su pH, rastvoreni kiseonik, salinitet i brzina strujanja vode uključeni su u procese otpuštanja metala iz deponovanih

sedimenata, ali je fizički poremećaj prepoznat kao dominantan faktor (*Guan i sar., 2016*). Kada se deponovani sediment intenzivno naruši, suspenzija sedimenta može da omogući snažnu interakciju sa vodom, što promoviše prenos teških metala iz sedimenta u rastvoreni ili čestični oblik (*Sun i sar., 2015*).

Hrom

Hrom je metal IVB grupe i ima tri valentna stanja (+2, +3, +6), ali su +3 i +6 najčešći. U valentnom stanju +3, hrom je u katjonskom obliku i formira karbonatna, hidroksidna, fosfatna i sulfidna jedinjenja niske rastvorljivosti. U valentnom stanju +6, hrom je pretežno prisutan kao anjon (CrO_4^{2-} ili $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) i može formirati nerastvorna jedinjenja sa barijumom ili olovom. Tipično, jedinjenja Cr^{6+} su redukovana u njihovo trovalentno stanje i zatim imobilisana, smanjujući toksičnost i rastvorljivost. Hrom postoji u obliku rude, koji se sastoji od gvožđe (II) hromita (FeCr_2O_4), gvožđe (II) hromata (PbCrO_4) i hrom (III) oksida (Cr_2O_3). Glavni izvor hroma je kožna industrija, industrija štavljenja, tekstilna industrija itd. Ove industrije razvijaju otpadni proizvod u kome su dostupni šesterovalentni i trovalentni oblik hroma. Cr (VI) ima toksičnije dejstvo od Cr (III) za biljke, životinje i mikroorganizme (*Bauer i sar., 2018*).

Pitanja vezana za životnu sredinu sa aspekta Cr uključuju (re)mobilizaciju Cr iz sedimenta i transformaciju Cr (III) u Cr (VI). Cr (VI) je veoma rastvorljiv u vodi i mobilan, dok Cr (III) pokazuje slabu rastvorljivost i lako se adsorbuje na mineralnim površinama; redukcija Cr (VI) do Cr (III) predstavlja značajan mehanizam imobilizacije. Cr (III) je dominantna forma u sedimentima i generalno se smatra stabilnom, jer je Cr (VI) nestabilan u takvim anaerobnim uslovima (*Lyu i sar., 2019*).

Cr (III) je visoko reaktivan i pokazuje tipično katjonsko sorpciono ponašanje sa većim afinitetom za čestice pri višoj pH vrednosti. Ovo je u suprotnosti sa Cr (VI) oksianjonom koji je generalno rastvorljiv pri neutralnim pH vrednostima i sorbuje se pri niskoj pH vrednosti. Predstavlja dominantnu formu Cr u plitkim izdanima gde su prisutni aerobni uslovi. Hrom (VI) se može redukovati do Cr (III) organskom materijom tla, S_2 i Fe^{2+} jonima pri anaerobnim uslovima, u dubljim slojevima podzemnih voda.

Organske kiseline utiču na rastvaranje $\text{Cr}(\text{OH})_3$ u alkalnim uslovima, potencijalno mobilizujući Cr (III) (*Duckvorth i sar., 2014*). Cr^{3+} formira komplekse sa NH_3 , OH^- , Cl^- , F^- , CN^- , SO_4^{2-} i sa rastvorljivim organskim

ligandima. Mobilnost hroma zavisi od sorpcionih karakteristika čvrste faze uključujući sadržaj gline, sadržaj gvožđa i količinu prisutnih organskih materija, a izluživanje Cr^{6+} se povećava s povećanjem pH tla.

Bakar

Bakar je metal IB grupe sa primarnim valentnim stanjem +2 i predstavlja jedan od važnih esencijalnih mikronutrijenata za vodene organizme (Zhang i sar., 2016). Kod ljudi, pomaže u proizvodnji hemoglobina u krvi, dok je kod biljaka posebno važan u proizvodnji semena, otpornosti na bolesti i regulaciji vode. Bakar je veoma važan element, ali u velikim dozama može izazvati oštećenje jetre, bubrega i iritaciju stomaka i creva. Stoga, razumevanje mehanizama akumulacije i geohemijske distribucije Cu u vodi i sedimentima je osnovno za upravljanje priobalnim sredinama. Postoji u različitim fizičko-hemijskim formama i frakcijama u vodenim sistemima.

Bakar dospeva u vodu za piće iz bakarnih cevi, kao i od aditiva namenjenih za kontrolu rasta algi. Iako je interakcija bakra s okruženjem složena, istraživanja pokazuju da većina bakra koja se unosi u životnu sredinu postaje stabilna i brzo prelazi u oblik koji ne predstavlja rizik za životnu sredinu. U zemljištu Cu formira organske komplekse, što znači da će se u rastvoru naći samo mali deo bakra u jonskom obliku Cu^{2+} , a rastvorljivost Cu se drastično povećava pri pH 5,5.

Među teškim metalima, bakar može da uzrokuje značajne probleme, jer njegove koncentracije dostižu stotine grama po litri zbog nekoliko industrijskih aktivnosti, kao što su galvanizacija i prerada metala (Ozseker i sar., 2014). Kada Cu ulazi u prirodno vodno telo mogu se javiti sledeće reakcije: (1) rastvaranje Cu kao jona, (2) vezivanje Cu u sedimentu, i (3) usvajanje bakra od strane vodenim organizmima i naknadna akumulacija u lanac ishrane (Li i sar., 2014). Akumulacija bakra u sedimentima je postala češća zbog veće količine jona Cu koji su prisutni u vodenoj sredini. Bakar se javlja u obliku karbonatnih, hidroksidnih, fosfatnih, sumpornih i arsenosumpornih jedinjenja niske rastvorljivosti. Toksičnost Cu u sedimentu zavisi uglavnom od njihove rastvorljivosti i hemijske specijacije (Lagomarsino i sar., 2011).

Bakar i cink su dva bitna esencijalna elementa za biljke, mikroorganizme, životinje i ljude. Veza između zagađenja zemljišta, vode i usvajanje ovog metala od strane biljaka određuje se mnogim hemijskim i fizičkim faktorima zemljišta, kao i fiziološkim osobinama poljoprivrednih kultura. Zemljišta zagađena metalima u tragovima mogu predstavljati direktne i

indirektne pretnje: direktne - negativne efekte metala na rast i prinos useva, a indirektne - ulaskom u lanac ishrane sa potencijalno negativnim uticajem na zdravlje ljudi.

Olovo

Olovo je element IVA grupe sa primarnim valentnim stanjem +2. Bioakumulativan je, prolazi kroz trofične nivoe lanca ishrane i povećava koncentraciju na svakom nivou. U rudarski zagađenim rekama Pb se može uneti u životnu sredinu kada primarni sulfidni mineral galenit (PbS) dospe do površine i oksiduje se kroz izlaganje atmosferskim uslovima. Visoke koncentracije olova i sulfata se mogu na taj način osloboditi u fluvijalne sisteme. Jednom kada se uvede u rečni sistem Pb može da se transportuje nizvodno kao slobodni joni, vodeni kompleksi ili u obliku čestica sorbovanih na česticama sedimenta (*Lynch i sar., 2018*). Mobilnost Pb u sedimentu zavisi od hemijskih uslova okoline i geologije, na primer formacije sa visokim procentom kvarca ili karbonata koji bi uticali na mineralogiju. Kada je Pb povezano sa mineralnim oblicima otpornim na atmosferske uticaje, ekološke promene neće uticati na mobilnost rastvorenog Pb i ovaj metal će ostati nedostupan. Međutim, u područjima zasnovanim na rudarstvu, Pb je često vezano za Fe i Mn (hidr)oksidi i sumporne minerale u sedimentu (*Zakir i Shikazono, 2011*). Ovi minerali se mogu podvrgnuti reakcijama rastvaranja i precipitacije kao odgovor na dinamičke promene redoks potencijala, pH i nivoa vlage, pri čemu se ovi procesi obično javljaju u blizini rečne obale (*Byrne i sar., 2013*), a kao rezultat toga sediment može postati izvor rastvorenog olova u rečnim sistemima (*Torres i sar., 2013*). Olovo formira jedinjenja karbonata, hromata, halida, fosfata, sulfata i sumpora sa niskom rastvorljivošću. Olovo formira stabilne hidrokside, koji su amfoterni pri visokoj pH vrednosti.

Olovo u jonskom obliku, u obliku oksida i hidroksida, kao i olovo-metal oksianjonski kompleks su opšti oblici olova koji se ispuštaju u zemljište, podzemne i površinske vode. Pb^{2+} je najčešći i najreaktivni oblik olova, formirajući mononuklearne i polinuklearne okside i hidrokside. Pretežno nerastvorna jedinjenja su olovo fosfati, olovo karbonati (kada je pH iznad 6) i olovo (hidr)oksidi. PbS je najstabilniji čvrsti oblik unutar matrice tla i formira se u redukcionim uslovima, kada su prisutne povećane koncentracije sulfida (*Wuana i Okieimen, 2011*).

Nikl

Nikl je prelazni metal VIII grupe sa primarnim valentnim stanjem +2, iako su valentna stanja -1, 0, +1, +3 i +4 takođe poznata. Glavni izvori zagađenja zemljištu niklom su industrija metala, sagorevanje fosilnih goriva, rudarstvo i galvanizacija. U vazduh se emituje elektranama i injektorima za otpad i dospeva na tlo nakon reakciji precipitacije. Obično je potreban duži vremenski period za uklanjanje nikla iz vazduha. Katjonske vrste nikla formiraju karbonatna, hidroksidna, fosfatna i sulfidna jedinjenja sa niskom rastvorljivošću. Nikl može takođe dospeti u površinsku vodu kada je deo otpadnih voda, a veći deo svih jedinjenja nikla koji se ispuštaju u životnu sredinu se adsorbuju na sedimentu ili česticama tla i kao rezultat toga postaju imobilisani. Međutim, u kiselim zemljištima nikl je mobilniji i često se nalazi blizu podzemnih voda. U oblastima sa niskim pH vrednostima, metal postoji u jonskom obliku Ni^{2+} , dok u neutralnim do blago alkalnim rastvorima precipituje kao nikl hidroksid, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, koje je stabilno jedinjenje. Ovaj precipitat se lako rastvara u kiselim rastvorima koji stvaraju Ni^{3+} i u veoma alkalnim uslovima formira HNiO_2 , koji je rastvorljiv u vodi. U izuzetno oksidativnim i alkalnim uslovima nikl postoji u obliku stabilnog oksida, Ni_3O_4 , koji je rastvorljiv u kiselim rastvorima. Ostali oksidi nikla kao što su Ni_2O_3 i NiO_2 , su nestabilni u alkalnim rastvorima i razlažu se izdvajanjem kiseonika (*Wuana i Okieimen, 2011*).

Oksidi mangana i gvožđa se smatraju važnim za vezivanje nikla u sedimentu (*Rinklebe i sar., 2017*), a poznato je da Ni lako može da koprecipituje ili sorbuje u okside, pri čemu joni Fe^{2+} i Mn^{2+} mogu zameniti Ni (*Friedrich i Catalano, 2012*). Dakle, oslobađanje Ni pod različitim redoks uslovima može biti rezultat reduktivnog rastvaranja Fe^{3+} , Mn^{4+} i Mn^{3+} (hidr)oksida. U poređenju sa drugim metalima, afinitet jona Ni^{2+} za mineralne materije zemljišta je generalno niži od Pb^{2+} i Cu^{2+} ; međutim, sorpcija Ni može biti veća ili manja od nekih drugih elemenata kao što su Cd^{2+} i Zn^{2+} . Ovo može biti povezano sa pH čvrste faze i hemijskim svojstvima metala kao što je konstanta hidrolize, atomska težina i jonski radijus (*Shaheen i sar., 2013*).

Cink

Cink je metal IIB grupe sa primarnim valentnim stanjem +2 i predstavlja element u tragovima koji je od suštinskog značaja za ljudsko zdravlje. Većina Zn koja je prisutna u životnoj sredini nastaje usled industrijskih

aktivnosti, kao što su sagorevanje ruda, uglja i sagorevanje i prerada čelika. Mnoge namirnice sadrže određene koncentracije Zn, kao i pitka voda čija se koncentracija može povećati kada se voda skladišti u metalnim rezervoarima. Industrijski izvori ili lokacije toksičnog otpada mogu dovesti do povećanja koncentracije Zn u vodi za piće koji mogu izazvati zdravstvene probleme.

Neke ribe mogu akumulirati Zn kada žive u vodama zagađenim cinkom. Kada Zn uđe u tela ovih riba, on je u stanju da biomagnifikuje kroz lanac ishrane. Vodorastvorni cink koji se nalazi u zemljištu ili sedimentu može zagaditi podzemne vode. Takođe, Zn može prekinuti aktivnost u zemljištima, jer negativno utiče na aktivnost mikroorganizama čime se smanjuje raspad organske materije. Cink može povećati kiselost vode, a dominantni pokretač za otpuštanje Zn je oksidacija sedimentnog sulfida (u sulfat), oslobađajući $Zn^{2+}(aq)$ iz $ZnS(s)$. Rastvaranje i oksidacija metalnog sulfida istovremeno smanjuje pH, čime se u pornoj vodi povećava sadržaj Zn^{2+} preko acidifikacije Zn-hidroksida (npr. $Zn(OH)_2$ ili $Zn(OH)^{-1}$) i karbonata (npr. $ZnHCO_3^{-1}$ ili $ZnCO_3$) (Guo i sar., 2016). Povećana kiselost (H^+) može smanjiti Zn-vezujuće lokacije na organskom ugljeniku ili Fe-oksidu, što bi takođe uticalo na ciklus cinka (Nedrich i sar., 2017). Cink formira nisko rastvorljiva jedinjenja sa karbonatom, hidroksidom, fosfatom i sulfidom.

Arsen

Arsen je element V grupe sa glavnim valentnim stanjima +3, +5 i -3 čija se valentna stanja mogu veoma lako i reverzibilno promeniti. U prirodnoj slatkoj vodi, arsenat (AsO_4^{3-}) i arsenit (AsO_3^{3-}) su dva glavna oblika arsana, a oni mogu da precipituju sa gvožđe (hidr)oksidima (Chen i sar., 2015). Koncentracija sulfata (SO_4^{2-}) u vodi se povećava u sredinama sa dugotrajnom depozicijom kiselina. Sulfati se mogu adsorbovati na mineralima kao spoljašnji ili unutrašnji kompleksi i u kompeticiji sa AsO_4^{3-} ili AsO_3^{3-} zauzimaju adsorpcione lokacije na gvožđe (hidr)oksidima. Ovaj proces smanjuje količinu As adsorbovanih na mineralnim površinama i utiče na rastvaranje As u sedimentima (Song i sar., 2015). Pored toga, SO_4^{2-} takođe mogu koristiti mikroorganizmi što dalje utiče na oslobađanje arsena. Mikroorganizmi koji smanjuju sadržaj sulfata u sedimentima dovode do redukcije gvožđe oksida u jedinjenja kao što su FeS i FeS_2 . Ova jedinjenja gvožđa i sumpora imaju slabu sposobnost vezivanja arsena, gde prethodno adsorbovan arsen na gvožđe oksidu može lako da se desorbuje i migrira u vodu (Burton i sar., 2011).

U aerobnim uslovima As (V) je dominantan, obično u obliku arsenata (AsO_4^{3-}) u različitim protonacionim stanjima: H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , i AsO_4^{3-} . Arsenat i druge anjonske forme arsena se ponašaju kao helati i mogu precipitovati kada su prisutni metalni katjoni. Metalni kompleksi arsena su stabilni samo pod određenim uslovima. Arsen (V) može koprecipitovati ili adsorbovati na gvožđe oksihidroksidima u kiselim i umereno redukovanim uslovima. Koprecipitati su imobilizovani pod ovim uslovima, ali mobilnost arsena se povećava s povećanjem pH vrednosti. U redukcionim uslovima As (III) je dominantan, a prisutan je u obliku arsenita (AsO_3^{3-}) i njegovim protonacionim oblicima (H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- i HAsO_3^{2-}). Arsenit može adsorbovati ili koprecipitovati sa metalnim sulfidima i ima visok afinitet za druga sumporna jedinjenja. Elementarni arsen i arsin, AsH_3 , mogu biti prisutni u ekstremnim redukcionim uslovima. Biotransformacija (preko metilacije) arsena stvara metilovane derivate arsina, kao što su dimetilarsin $\text{HAs}(\text{CH}_3)_2$ i trimetilarsin $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ koji su visoko isparljivi. Mnoga jedinjenja arsena adsorbuju se snažno na tla i potom se transportuju samo na kratkim rastojanjima u podzemne i površinske vode (*Wuana i Okieimen, 2011*).

2.2.1. Mehanizmi imobilizacije teških metala

Mogući mehanizmi imobilizacije teških metala mogu biti (1) sorpcija, (2) hemijska inkorporacija (površinsko kompleksiranje, precipitacija, koprecipitacija, jonska izmena), i (3) mikro ili makro-enkapsulacija (*Guo i sar., 2017*).

Sorpcija teških metala na cementnim hidratisanim proizvodima uključuje fizičku i hemijsku adsorpciju. Fizička adsorpcija se javlja kada su zagađujuće materije u rastvoru (porna voda) privučene za površinu čestica zbog nezadovoljavajućeg naboja čestica. Hemijska adsorpcija se odnosi na specifične adsorpcije i adsorpcije visokog afiniteta koje obično nastaju kroz kovalentno vezivanje. Hemijske reakcije koje uključuju površinske funkcionalne grupe i specifično adsorbovane jone u velikoj meri mogu izmeniti sposobnost vezivanja toksičnih metala za hidratizane cementne proizvode. U toku precipitacije cementno hidratacionih proizvoda joni teških metala mogu biti adsorbovani na njihovim površinama, a zatim ugrađeni u rešetku pri čemu se povećava snaga monolita, menjajući njihovu strukturu (kristalizacija, veličina čestica) i rastvorljivost (*Perez i sar., 2019*).

U većini slučajeva sistema stabilizacije/solidifikacije (S/S) na bazi cementa, dominantan mehanizam fiksiranja teških metala se odvija kroz

hemijsku precipitaciju slabo rastvorljivih vrsta. Teški metali mogu biti istaloženi u vidu hidroksida, karbonata, sulfata i silikata (*Perez i sar., 2019*). Precipitacija hidroksida nastaje kada je pH rastvora koja sadrži rastvorene metalne jone povećana na nekom optimalnom nivou za konkretan metal. Optimalna pH vrednost je različita za svaki metal i za različita valentna stanja pojedinačnih metala. Precipitacija karbonata ponekad ima prednost nad precipitacijom hidroksida i to kada su metali vezani u obliku karbonata manje rastvorljivi od odgovarajućih hidroksida. Neki teški metali, npr. Zn^{2+} , Cd^{2+} i Pb^{2+} formiraju hidrokside i naslage na kalcijum silikatnim mineralima (*El-Eswed i sar., 2015*).

2.3. Reakcije zagađujućih materija u sedimentu

Hemijske interakcije zagađujućih materija pretežno zavise od faza materijala (čvrsta, tečna ili gasna), specifičnosti zagađujućih materija, mineralogije čvrste faze, pH i količine prisutne organske materije u tlu (sediment, zemljište). Interakcije između sedimenta i zagađujućih materija i njihove varijacije sa parametrima životne sredine su važne za utvrđivanje sudbine prisutnih zagađujućih materija, a samim tim i verovatnog rizika koji će predstavljati za ljude, vodene organizme i ekologiju okoline. Ove interakcije su često ograničene na reverzibilnu sorpciju na površinama i zadržavanje zagađujućim materija u porama i pukotinama u česticama tla. Minerali gline i organska materija prolaze kroz niz interakcija sa zagađujućim materijama (*von der Heyden i Roychoudhury, 2015*), a interakcije između čestica sedimenta i zagađujućih materija se javljaju kroz pet glavnih mehanizama:

1. sorpciju,
2. oksido-redukcione reakcije,
3. precipitaciju,
4. kompleksiranje i
5. biološku degradaciju.

2.3.1. Sorpcija

Mehanizam sorpcije se može podeliti na fizičku i hemijsku adsorpciju. Termin sorpcija se generalno koristi za opis procesa u kojem se rastvor (joni, molekuli ili jedinjenja) raspodeli između tečne faze (porne vode) i čestica međuprostora. Fizička sorpcija se uspostavlja putem Van der

Waals-ovih sila, kada su zagađujuće materije u sedimentu (vodenoj fazi ili pornoj vodi) privučeni na površini sedimenta usled promena naboja čestica sedimenta. Molekuli koji su podlegli fizičkoj sorpciji mogu translatorno da se kreću po površini sorbenta. Hemijska sorpcija se zasniva na stvaranju hemijske veze između sorbenta i molekula sorbata uz učešće valentnih elektrona. Hemijska adsorpcija se odnosi na visok afinitet, specifičnu adsorpciju, koja se generalno odvija kroz jonske, kovalentne, koordinativno kovalentne ili vodonične veze (*Kumar i Mansson, 2017*).

Sposobnost mineralnih površina da privlače ili odbijaju zagađujuće materije mogu se razmatrati u smislu njihovih aktivnih mesta, koje su definisane geometrijskim rasporedom površinskih atoma i njihovim hemijskim sastavom. Aktivna mesta površina glina mogu se podeliti u pet grupa, od kojih svaka proizvodi različita okruženja za privlačenje zagađujućih materija (*Machado i sar., 2010*):

- Neutralne siloksanske površine koje se javljaju na silikatnim slojevima 2:1, gde nije izvršena izomorfna supstitucija i na siloksan strani silikatnih slojeva 1:1 (npr., kaolinit);
- Izomorfna supstitucija u rešetkama glina na silikatnim slojevima 2:1. Ovo vodi stvaranju stalnog negativnog naelektrisanja, koji privlači katjone (organske i neorganske) na svojoj površini;
- Polarizovani molekuli vode koji okružuju katjone privučene na površinu gline. Polarizovani molekuli vode mogu donirati protone susednim organskim jedinjenjima i promovisati različite hemijske reakcije;
- Sorpcija organskih molekula na površini glina stvaraju hidrofobnu površinu pogodnu za sorpciju drugih hidrofobnih jedinjenja. U mnogim slučajevima, "organoclays" su stvoreni veštački za upotrebu u remedijaciji kontaminiranog tla ili podzemnih voda; i
- Mesta sa oštećenim ivicama gde nekoordinisani joni metala (npr. Si, Al, Fe (III)) reaguju sa vodom pri čemu formiraju OH grupe. Ove površinske hidrosilne grupe mogu ili da formiraju unutrašnje sfere kompleksa sa metalima ili da budu pod uticajem neorganskih ili organskih katjona putem elektrostatičkih interakcija.

2.3.2. Oksido-redukcijske reakcije u sedimentu

Ekološki redoks procesi imaju važnu ulogu u mobilnosti, biodostupnosti, hemijskoj specijaciji i toksičnosti brojnih teških metala. Prema tome, oksido-redukcijski potencijal (ORP) sedimenta je također važan faktor koji kontroliše mobilnost i toksičnost mnogih elemenata poput Cr, Se, Co, Pb, As, Ni i Cu (Cai i sar., 2019). Usled procesa oksidacije može doći do oslobađanja teških metala i produkcije Fe^{2+} , SO_4^{2-} i H^+ , što dovodi do povećanih koncentracija SO_4^{2-} i smanjenja pH vrednosti porne vode (Noel i sar., 2017).

Fe^{2+} proizveden oksidacijom sulfida se može dalje oksidovati u Fe^{3+} formirajući okside ili precipitate oksihidroksida, koji mogu poboljšati sorpciju metala (Noel i sar., 2017). S druge strane, smanjenje pH vrednosti može povećati desorpciju metala, što dovodi do manje akumulacije teških metala u visoko permeabilnim oblastima. Oksidaciono stanje Fe ima uticaj na oticanje glina i kapacitet gline da zadrži vodu. Kada je sadržaj Fe smanjen, specifična površina može biti manja i što može biti praćeno povećanjem koncentracije jona Na, K, Ca, Cu i Zn. Redoks okolina na mineralnim površinama utiče na specijaciju osetljivih metala i njihovo hemijsko ponašanje. Na primer, redukovana glina može reagovati sa Cr (VI) i transformisati ga u trovalentni oblik (Cr (III)) koji će biti u obliku katjona ili precipitovan kao oksid. Na taj način Cr može postati manje toksičan i manje mobilan. Međutim, veličina jona, stanje valence i njegova dostupnost su također važni (Ramirez-Corredores, 2017).

2.3.3. Precipitacija

Neorganske supstance mogu se javiti u velikom broju oblika i njihova stabilnost zavisi od određenih uslova okoline, uključujući pH, redoks-potencijal i prisustvo drugih neorganskih i organskih jedinjenja. Uslovi životne sredine se menjaju, pa se i specijacija također može promeniti uzrokujući rastvaranja ili taloženje. Stoga se uslovi okoline mogu promeniti što bi dovelo do precipitacije relativno nepokretnih faza, kao što su hidroksidi metala. Drugi oblici u koje metali precipituju su karbonati, sulfidi, silikati, sulfati i kompleksi.

Koprecipitacija sa drugim metalnim vrstama također je moguća. U zemljištu i sedimentu teški metali postoje u različitim oblicima, kao što su: rastvoreni joni (npr. Cu^{2+} , Cd^{2+} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i MoO_4^{2-}), organski kompleksi (npr. Cu^{2+} , Pb^{2+} i Hg^{2+} se vezuju za rastvorenu organsku

materiju), izmenljivi joni (npr. Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} i Pb^{2+}) adsorbovani na čvrste čestice tla, i koji (ko-) precipituju kao deo čestica tla (npr. $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, ZnS , PbCO_3 i HgSO_4). Ove tri forme održavaju termodinamičku ravnotežu u aktivnostima i međusobnoj koncentraciji uz nerastvorljiv precipitat kao dominantnu vrstu (Liu i sar., 2019).

Istraživanja su pokazala da nije ukupna koncentracija već reaktivna frakcija teških metala u tlu ona koja diktira njihovu toksičnost za biljke, mikrobe i ljudska bića. Izmenljivi oblici teških metala koji su rastvorljivi u vodi su mnogo reaktivniji i biološki dostupniji od precipitovanih vrsta (Kim i sar., 2015). Međutim, na distribuciju vrsta teških metala utiču brojni faktori okoline, posebno pH, redoks potencijal, sadržaj glina, sadržaj Fe/Mn oksida, sadržaj organskih materija i prisustvo drugih katjona i anjona u čvrstoj fazi (Pietrzykowski i sar., 2014). Da bi se precizno procenila bioraspodivnost teških metala u tlu moraju se uzeti u obzir faktori uticaja.

2.3.4. Kompleksiranje

Kompleksiranje nastaje kada katjoni metala reaguju sa anjonima koji funkcionišu kao neorganski ligandi. Joni metala koji mogu biti kompleksirani neorganskim ligandima uključuju prelazne i zemnoalkalne metale. Kompleksi nastali između jona metala i neorganskih liganada su manje stabilni od kompleksa sa organskim ligandima. Precipitacija je ključni mehanizam za zadržavanje teških metala u sedimentu, a koncentracija rastvora i pH vrednost sedimenta i porne vode je važan faktor u kontroli precipitacije (Tang i sar., 2019).

Teški metali u sistemu sediment/voda mogu da se nađu u rastvornom i izmenljivom obliku, kao supstituenti u nekom jedinjenju, kompleksirani sa organskom materijom ili okludovani u strukturi minerala. Hemijski faktori koji utiču na adsorpciju odgovarajućeg hemijskog oblika katjona su pH i jonska sila. Kompleksi između funkcionalne grupe na površini čvrste supstance i jona u rastvoru se klasifikuju kao kompleksi koji nastaju u vodenoj sredini.

Kompleksi metala takođe utiču na adsorpciju metala na organsku materiju i površinu minerala. Karbonatni, sulfatni i fluoridni kompleksi se slabije sorbuju, dok hidroksidni kompleksi imaju sposobnost da budu jače adsorbovani. Ukupna koncentracija nekog metala u rastvoru je zbir koncentracija slobodnih jona, kompleksa i količine metala adsorbovanih za suspendovane čestice. Joni dvovalentnih metala adsorbirani na glini i organskim materijama se mogu vezati za jone metala na drugim

česticama stvarajući snažne katjonske mostove. Pored toga, metali formiraju nerastvorne komplekse sa oksidima i karbonatima koji deluju kao cementni agensi u sedimentu (*Liu i sar., 2018*).

Sa povećanjem pH vrednosti, stabilnost metalnih kompleksa je ipak povećana zbog povećane jonizacije funkcionalnih grupa i povećane privlačnosti za katjone koji su zadržani u kompleksu. U nekim slučajevima formiranje kompleksa doprinosi adsorpciji jona sa organskom materijom čvrste faze. Međutim, u nekim slučajevima, kompleksacija između zagađujućih materija i mobilnog jona rezultuje formiranju jedinjenja koja imaju veću rastvorljivosti od nekompleksiranog kontaminiranog materijala u pogledu mobilnosti metala u otpadnoj vodi. U drugim slučajevima, selektivna upotreba helatnih agenasa može olakšati precipitaciju i ukloniti metale iz rastvora (*Zhu i sar., 2019*).

2.3.5. Biološka degradacija

Toksičnost teških metala na mikroorganizme zavisi od sposobnosti organizma da vezuje metale u proteinima ili nukleinskim kiselinama. Veliki metalni joni, kao što su Cu, Ag, Hg i Cd se lako vezuju sa sulfhidril grupama, dok mali elektropozitivni metali, poput Cr, Co, Zn i Sn formiraju komplekse sa karbonilnim, hidroksilnim, fosfatnim i amino grupama. U interakciji sa metalima u životnoj sredini, mikroorganizmi mogu doneti niz značajnih transformacija koje utiču na njihovu dostupnost i na koje dominira:

- oksidacija/redukcija (npr. redukcija Cr (VI) u Cr (III));
- kompleksiranje;
- metilovanje (npr. As, Hg, Cd, Pb).

Na izluživanje teških metala značajno utiču različiti prirodni procesi u sistemu sediment/voda, kao što su mikrobne aktivnosti, vremenske prilike, odvodnjavanje i proizvodnja eksudata po korenima biljaka. Svi ovi procesi su interaktivni sa potencijalom da promene svojstva sedimenta i samim tim utiču na ponašanje teških metala (*Aranda i sar., 2015*). Povećana mikrobiološka aktivnost je važan faktor koji utiče na izluživanje teških metala. Aerobni i anaerobni biološki procesi su uobičajeni biološki procesi zemljišta/sedimenta zasnovani na sadržaju vode i rastvorenom kiseoniku u tlu. Izluživanje teških metala verovatno će se razlikovati kao rezultat aerobnih i anaerobnih bioloških procesa,

usled razlike u mikrobnim aktivnostima, kao i uslovima tla (kao što su redoks uslovi). Do danas su se različite studije fokusirale na efekte aerobnih bioloških procesa koji utiču na izluženost i specijaciju teških metala u sedimentu (*Fang i sar., 2016*).

2.4. Teški metali u sedimentu

Većina teških metala se najpre zadržavaju na suspendovanim čvrstim materijama, a zatim se deponuju u rečno korito što dovodi do deponovanja teških metala u rečnom sedimentu. Kada se rečna okolina naruši promenom vodnih struja (npr. poplave) i antropogenim uticajima dolazi do ponovne suspenzije sedimenta i teški metali u sedimentu mogu da se oslobode ponovo u vodu, utičući negativno na vodenu biotu.

Teški metali u vodenim sistemima su sve više identifikovani kao važni intermedijeri koji mogu predstavljati izvor kasnijeg nastanka zagađenja vodenih ekosistema, pri čemu mogu da utiču i na javno zdravlje zbog brze urbanizacije i industrijalizacije (*Alonso Castillo i sar., 2013*). Generalno, većina teških metala koji se unesu u reke mogu dospeti iz različitih izvora, kao što su prirodni izvori, erozijom tla i različitim vremenskim uslovima ili usled antropogenih uticaja (*Gupta i sar., 2013; Sheykhi i Moore, 2016; Kashyap i sar., 2016*). S obzirom na intenzivne ljudske aktivnosti, prirodni izvori teških metala su obično od malog značaja.

Ponašanje metala u prirodnim vodama zavisi od sastava supstrata sedimenta, sastava suspendovanog sedimenta i hemije vode. Sedimenti sastavljeni od finog peska i mulja uglavnom će imati viši nivo adsorbovanog metala od kvarca, feldspata i detritnog sedimenta bogatog karbonatom (*Zhang i sar., 2014*). Metali takođe imaju visok afinitet za huminske kiseline, organske gline i okside prekrivene slojem organske materije. Teški metali koji ulaze u vodeni ekosistem mogu se akumulirati na dnu u zavisnosti od apsorpcionog kapaciteta, sastava sedimenata, hemijskih oblika metala i jedinjenja formiranih sa drugim supstancama (*Selvam i sar., 2011*).

Prisustvo teških metala u sedimentu je izraženo zbog njihove precipitacije u karbonate, hidrokside i sulfide koji čine deo sedimenta. Najvažniji antropogeni izvori teških metala su različite industrije i kanalizacija, a veoma često ispuštanje otpada iz industrija i netretirane otpadne vode iz domaćinstva u vodene ekosisteme dovode do povećanja koncentracije teških metala u rečnim vodama (*Wang i sar., 2011; Martín i sar., 2015; Ali i sar., 2016; Capangpangan i sar., 2016*).

U površinskim horizontima zemljišta često se mogu naći teški metali koji nisu geohemijskog već antropogenog porekla, odnosno dospeli su u zemljište kao posledica različitih ljudskih aktivnosti (industrija, sagorevanje fosilnih goriva, primena agrohemijskih sredstava, atmosferska depozicija). Kontrola i praćenje koncentracija teških metala u životnoj sredini značajni su zbog njihovog biološkog kruženja i potencijalnog ekološkog rizika. Zagađenje sedimenta toksičnim metalima može dovesti do ozbiljnih problema u akvatičnoj sredini zbog njihove toksičnosti, nebiodegradabilnosti i perzistentne prirode, kao i mogućnosti dospevanja u lanac ishrane.

Opšte je prihvaćeno da je veliki deo teških metala u nezagađenom sedimentu prisutan u kristalnoj rešetki minerala i u rezidualnoj frakciji koja čini osnovu sedimenta (*Lin i sar., 2013*). Kada dolazi do zagađenja, oblik i distribucija teških metala u sedimentu se menja. Ovi elementi u sedimentima su uglavnom prisutni u rastvorenom, jonoizmenjivačkom obliku, kao i u obliku Fe-Mn oksida, organske materije/sulfida i karbonata (*Hou i sar., 2013*).

Teški metali se mogu deponovati na površinu sedimenta i imobilizirati se putem adsorpcije, koagulacije ili flokulacije i inkorporiraju se u strukturnu rešetku minerala (npr. Fe-Mn oksida) i precipituju pri čemu se formiraju nerastvorljive frakcije (kao što su metalni sulfidi) (*Lin i sar., 2013*). Samo mali deo slobodnih jona metala ostaju rastvoreni u vodi (*Hou i sar., 2013*), dok je više od 90% opterećenja vodenih sistema teškim metalima povezano sa suspendovanim česticama i sedimentom (*Zahra i sar., 2013; Zheng i sar., 2008*).

2.4.1. Faktori koji utiču na biodostupnost metala u sedimentu

Faktori koji utiču na biodostupnost i toksičnost metala u sedimentu i vodi mogu se nabrojati kao sledeći: (1) čvrsta faza, odnosno, faza u kojoj se vezuju metali, poput kiselog isparljivog sulfida (AVS), čestica organskog ugljenika, oksihidroksida gvožđa i mangana (*Campana i sar., 2012; Queiroz i sar., 2018*); (2) vodena faza, tj. fizičko-hemijske osobine porne vode, kao što su pH, redoks potencijal, tvrdoća/salinitet i kompleksi koji nastaju između metala i liganada; i (3) osetljivost i ponašanje bentosnih organizama.

Tekstura sedimenta, mineralološki sastav i fizičko-hemijski transport su faktori koji utiču na distribuciju i akumulaciju teških metala u sedimentu (*Zonta i sar., 2018*). Akumulacija teških metala zavisi od geohemijskih

svojstava sedimenata i značajnih varijacija njihove koncentracije koje su povezane sa uslovima sredine (*Nobi i sar., 2010*).

2.4.2. Faktori koji utiču na distribuciju teških metala

Utvrđeno je da svaki od faktora životne sredine predstavlja jedinstven uticaj na distribuciju metala u sedimentu. Uticaj nekih faktora, kao što su pH, oksido-redukcioni potencijal i organska materija su bitniji od drugih. Samo mala varijacija ovih parametara, dovode do promene u distribuciji metala koji mogu da proizvedu značajne razlike u njihovoj koncentraciji. Drugi faktori (npr. salinitet, temperatura) mogu samo da menjaju distribuciju metala u manjoj meri.

Uticaj pH vrednosti

pH je ključni parametar koji utiče na transfer teških metala u sedimentu. Sa smanjenjem pH vrednosti u sedimentu, dolazi do rastvaranja metala koji su bili vezani sa različitim ligandima (npr. OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , S^{2-} i PO_4^{3-}), kao i do povećanja desorpcije metalnih katjona kroz kompeticiju sa H^+ jonima koja postaje sve značajnija. Smanjenje adsorpcione sposobnosti i povećanje biodostupnosti metala ukazuje na povećanu mobilnost teških metala u vodenoj sredini. U sedimentu zbog degradacije organske materije i oksidacije kiselog isparljivog sulfida, pH vrednost sedimenta se često smanjuje ispod neutralnih vrednosti, ponekad i do pH 1 ili 2, što dovodi do oslobađanja nekih metala u vodu i pod stabilnim uslovima vode (*Cai i sar., 2019*).

Uticaj organskih materija

Organska jedinjenja u sedimentu često postoje u značajnim količinama u formi čestica i imaju važnu ulogu u transformaciji teških metala. U sedimentu nekih reka ili jezera, teški metali su vezani za organsku materiju i generalno zauzimaju najveću frakciju. Pored toga, u sedimentu rastvorljivost organskih materija obično direktno određuje mobilnost teških metala. Stvaranje kompleksa metalnih jona sa nerastvorljivim organskim jedinjenjima mogu značajno smanjiti njihovu mobilnost, dok bi formiranje rastvorljivih metalnih kompleksa sa rastvorenim organskim jedinjenjima povećalo njihovu mobilnost (*Cipullo i sar., 2018*).

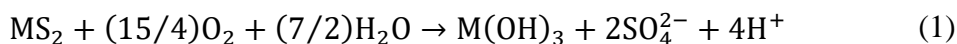
U prirodnim rekama ili jezerima, organska materija se uglavnom sastoji od huminskih i fulvinskih supstanci. Stvaranje kompleksnih reakcija

između teških metala i organskih liganada u velikoj mjeri utiču na specijaciju i bioraspodjelu metala, a samim tim utiče i na mobilnost metala u prirodnom vodenom okruženju. Međutim, u veoma zagađenim rekama, zbog kompleksnosti organske materije, vrste reakcija između organskih liganada i metala se teško mogu predvidjeti. U većini uslova, taloženje, koprecipitacija ili flokulacija obično imaju najznačajniju ulogu u fiksiranju teških metala.

Uticaj oksido-redukcionog potencijala

Opšte je prihvaćeno da je oksido-redukциони potencijal sedimenta takođe veoma važan faktor koji utiče na mobilnost teških metala. U anaerobnim sedimentima, kiseli isparljivi sulfid (AVS) je ključna komponenta koja kontroliše aktivnost nekih dvovalentnih metalnih katjona koji su obično prisutni u prirodi (*Popenda, 2014*). U početku, većina AVS sadržanih u anaerobnom sedimentu je vezan za gvožđe kao čvrst gvožđe monosulfid (FeS), kristalni FeS, Fe₃S₄ ili kao slobodni sulfid. Međutim, ako su prisutni dvovalentni metali, kao što su kadmijum, bakar, hrom, olovo ili cink, gvožđe u gvožđe sulfidu se zamenjuje sa jednim od pomenutih teških metala koji se samim tim uklanja iz intersticijalne vode precipitacijom metalnog sulfida. Ovi dvovalentni metali imaju konstante rastvorljivosti manje od konstante rastvorljivosti gvožđe-sulfida, odnosno grade manje rastvorne sulfide od gvožđe-sulfida. Na osnovu toga se može zaključiti da su ova visoko nerastvorna jedinjenja bionedostupna.

Kada se oksido-redukциони potencijal u sedimentu povećava, oksidacija metalnih sulfida i degradacija organskih jedinjenja će se povećati proporcionalno. Oba procesa mogu ubrzati oslobađanje apsorbiranih/kompleksiranih teških metala (*Jaishankar i sar., 2014*). Reakcija se može izraziti kao:



Oslobađanje H⁺ jona u pornu vodu bi snizio pH vrednost sedimenta i prouzrokovao sekundarno oslobađanje teških metala, a deo ovog oslobođenog materijala će biti ponovo apsorbirano. Sa godišnjim varijacijama oksido-redukcionog potencijala u sedimentu dolazi do sezonskog oslobađanja i fiksacije teških metala. Ove pojave su veoma značajne prilikom sezonskih poplava reka.

Uticaj ostalih faktora

Osim pH, organskih materija i oksido-redukcionog potencijala, ostali faktori kao što su temperatura, salinitet, vrsta metala i vreme zadržavanja mogu uticati na distribuciju teških metala u sedimentu. Na primer, zbog razlike u kapacitetu izmene katjona među različitim metalima njihov kapacitet mobilnosti varira. Sa porastom temperature adsorpcija teških metala na sedimentu se često postepeno smanjuje, dok sa povećanjem saliniteta u pornoj vodi, ukupna adsorpcija teških metala može da se smanji što se može pripisati kompeticiji između teških metala i drugih prisutnih katjona. Dodatno, dugoročni kinetički adsorpciono-desorpcioni eksperimenti pokazuju da metal koji je kratko vreme povezan sa česticama ima manju stabilnost i veću potencijalnu biodostupnost od onih koji su vezani duži vremenski period (*Shen i sar., 2019*).

2.5. Čvrsta faza sedimenta

2.5.1. Kiseli-isparljivi sulfid (acid-volatile sulfide-AVS)

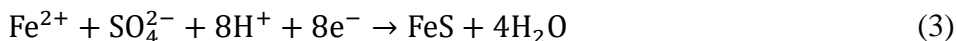
U anaerobnim sedimentima, redukcija sulfata je inicirana uglavnom sulfat redukujućim bakterijama (SRB) koje mogu da dovedu do stvaranja kiselih-isparljivih sulfida (AVS) (*Campana i sar., 2012; De Jonge i sar., 2011*). Ravnotežna koncentracija AVS u sedimentu je rezultat ravnoteže njegove proizvodnje i brzine kojom njegov gubitak nastaje tokom procesa oksidacije ili difuzije, snabdevanja SO_4^{2-} , brzine redukcije SO_4^{2-} i razlaganja organske materije, kao i redoks statusa sedimenata koji ukazuju da svi ovi faktori mogu uticati na koncentraciju AVS (*Hou i sar., 2013*).

Okolnosti pri kojima dolazi do formiranja i raspodele AVS u vodenim sedimentima su veoma kompleksne zbog sezonskih i prostornih varijacija u fizičko-hemijskim svojstvima porne vode (*Hernandez Crespo i sar., 2012*). Distribucija koncentracije AVS varira vremenski i prostorno, a koncentracija AVS se povećava sa dubinom sedimenta (*Queiroz i sar., 2018*). Na površini sedimenta, niske vrednosti AVS se mogu pripisati izloženosti bioirigaciji (bioturbaciji) i prožimanju kiseonika iz površinskih voda, što stvara uslove aerobne oksidacije sulfida i time se smanjuje koncentracija kiselog-isparljivog sulfida (*Nizoli i Luiz-Silva, 2012*). Niže koncentracije AVS i Fe su primećene i u dubljim slojevima sedimenta što se može objasniti zamenom reaktivnog Fe i AVS stabilnim ili kristalnim frakcijama unutar dubljeg sloja sedimenta, poput pirit

(Hernandez Crespo i sar., 2012). Smanjenje koncentracije SO_4^{2-} može biti prikazano sledećom jednačinom:



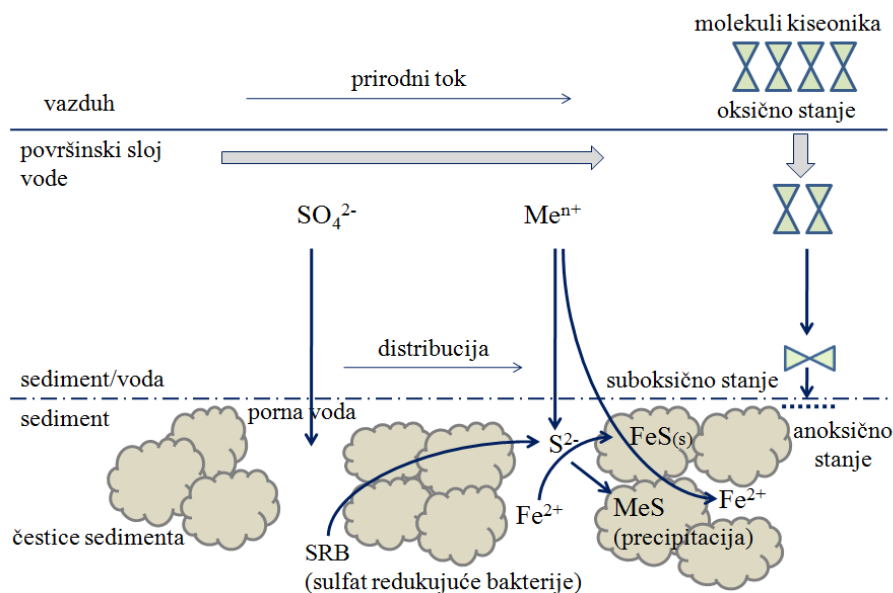
Kada Fe^{2+} postoji u anoksičnim sedimentima, smanjenje SO_4^{2-} može da dovede do obrazovanja slabo kristalnog FeS:



Sulfidi Fe i Mn predstavljaju važan deo AVS - metalnih precipitata u sedimentu. Najniže koncentracije nestabilnih oblika Fe i Mn pronađeni su u oksičnim površinskim slojevima sedimenta i to može ukazati na značaj Fe i Mn oksida u blizini sedimenta što može smanjiti mobilnost metala. Metali sa konstantama rastvorljivosti manjim od rastvorljivosti gvožđe-sulfida, odnosno koji grade manje rastvorne sulfide od gvožđa, se definišu kao SEM - simultano ekstrahovani metali (Chai i sar., 2017). Oni zamenjuju gvožđe u sulfidima i uklanjaju se iz intersticijalne vode precipitacijom metalnog sulfida na sledeći način:



Na osnovu ovog reakcionog mehanizma, Zn i Cu se mogu akumulirati kao sulfidi u vidu minerala ili formiraju sulfide mineralnih faza poput kovelita (CuS) i sfalerita (ZnS). Mehanizam dejstva AVS na teške metale je prikazan na slici 1.



Slika 1. Mehanizam dejstva AVS: transformacija SO_4^{2-} i sudbina tokom metabolizma SRB u pornoj vodi sa jonima teških metala (Zhang i sar., 2014)

Brojne studije su pokazale da AVS ima dominantnu ulogu u dubljim slojevima sedimenta (oko >20 cm) koji je vezan za aktivnost metala u sedimentu (He i sar., 2011; Hou i sar., 2013; Huo i sar., 2013; Lourião-Cabana i sar., 2011; Nasr i sar., 2013; Zhuang i Gao, 2014). Kako sulfidna faza pokazuje nisku rastvorljivost u anoksičnim sedimentima, koncentracije AVS se smatraju dovoljno visokim da vežu katjone metala, pri čemu se smanjuje njihova toksičnost u vodi. Na osnovu hemijske osnove, stvoren je uslov da sadržaj AVS i SEM bude proglašen kao mera kvaliteta sedimenata (Hernandez Crespo i sar., 2012; Li i sar., 2010). Kada je odnos $\text{SEM}/\text{AVS} < 1$ (ili $[\text{SEM}-\text{AVS}] < 0$) stehiometrijski je utvrđeno predviđanje niske ili nepotencijalne biodostupnosti metala (Nizoli i Luiz-Silva, 2012).

$$\frac{\sum_i[\text{SEM}_i]}{[\text{AVS}]} \geq 1$$

$\Sigma[\text{SEM}]$: suma metala u mol/kg,

$[\text{AVS}]$: koncentracija kiselog volatilnog sulfida u mol/kg.

Na osnovu SEM-AVS modela, povećana mobilnost metala se očekuje ukoliko su SEM vrednosti veće od AVS vrednosti, odnosno, ako je odnos $SEM/AVS > 1$, što ukazuje na saturaciju AVS. Na osnovu toga može se zaključiti da je metal u višku, pri čemu može biti oslobođen u pornu vodu gde je potencijalno toksičan ili se može vezati za neka druga jedinjenja u sedimentu. S druge strane, kada su reaktivni sulfidi (AVS) u višku u odnosu na SEM, metali su bionedostupni za biotu (*Chai i sar., 2017*).

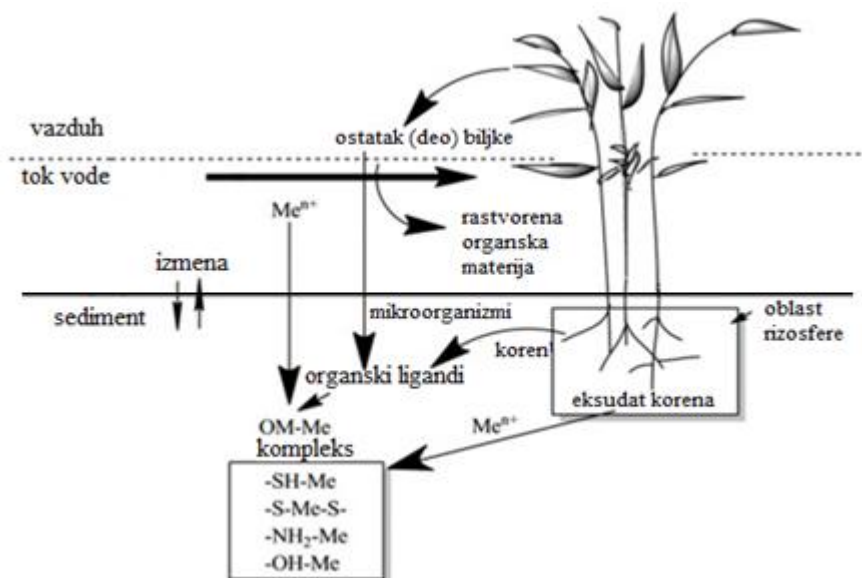
2.5.2. Organska frakcija u sedimentu

Taloženje organskih materija u priobalnim vodama je povezan sa intenzivnim korišćenjem poljoprivrednih đubriva, porastom stanovništva i povećanim brojem gradskih i domaćih kanalizacionih ulaza u sedimentne materije (*Fernandes i sar., 2011*). Organske materije u sedimentu, koje se često operativno kvantifikuju kao TOC (ukupni organski ugljenik), predstavljaju veoma važan faktor za vezivanje metala u oksidovanim sedimentima. Organska materija je kompleksna i heterogena komponenta koja se prvobitno pripisuje fizičkoj, hemijskoj, a posebno mikrobnjoj evoluciji biopolimernih materijala, koje se dalje razlažu na fulvo i huminske kiseline, kerogen i različite forme ugljenika ("black carbon") putem različitih stepena procesa dijageneze (*Xia i sar., 2016*).

Niska i srednja molekulska težina organskih materija omogućuje da rastvorni ligandi sa metalima formiraju rastvorljive komplekse, dok makromolekulska frakcija može smanjiti dostupnost metala (*Adusei-Gyamfi i sar., 2019*). S obzirom da organske materije u sedimentu predstavljaju glavne geosorbente za hidrofobne organske zagađujuće materije u zemljištu i sedimentima, njihova karakterizacija se smatra kao presudan faktor za razumevanje i procenu sudbine teških metala u kontaminiranom sedimentu, kao i za uspešnu remedijaciju (*Xia i sar., 2016*). Formiranje kompleksa između organske materije i metala je prikazano na slici 2.

Organska materija, posebno fine čestice, imaju značajan uticaj na rastvorljivosti i biodostupnost teških metala u sedimentu, a varijacija u rastvorljivosti metala značajno zavisi od veličine čestica organskih materija u sedimentu. U sedimentu treba razmotriti prisustvo čestica organskog ugljenika zbog njihove tendencije da vežu metale, pri čemu su njihove povećane koncentracije pokazale da smanjuju rastvorljivost i toksičnost mnogih metala (*Strom i sar., 2011*). Sedimenti sa povećanim sadržajem većih čestica organskog ugljenika često imaju povišenu

koncentraciju metala kao rezultat njihovog afiniteta prema metalima (Strom i sar., 2011; Yuan i sar., 2018). Opšte je poznato da je frakcija sedimenta manja od 63 μm najvažnija za adsorpciju i transport metala, u zavisnosti od veličine površine i geohemijskog sastava.



Slika 2. Formiranje kompleksa organske materije poreklom iz vodenog sistema sa jonima teških metala preko različitih liganada (Zhang i sar., 2014)

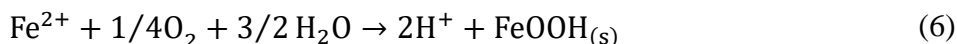
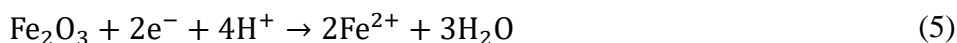
Glavne komponente organske materije u sedimentu su huminske supstance koje uglavnom učestvuju u vezivanju metala, a kao dokaz je sediment koji ima veći sadržaj humusa, a samim tim i veće koncentracije metala u sedimentu (Fernandes i sar., 2011). Koncentracije akumuliranih metala u sedimentu koji ima veći sadržaj organskih materija su uravnotežene podelom ovih metala u organsku čvrstu fazu. Najverovatniji mehanizam za smanjenje biodostupnosti metala u vodi je formiranje metalnih kompleksa sa organskim ligandima (Craven i sar., 2012). Pored toga, neke studije ukazuju na sorpciju metala na "organskoj" frakciji, što je u korelaciji sa sadržajem organskog ugljenika u sedimentu (Machado i sar., 2010; Tansel i Rafiuddin, 2016). U slučaju gde je ΣSEM u višku u odnosu na nivo AVS, treba uzeti u obzir i druge faktore poput sadržaja organske materije, prilikom razmatranja biodostupnosti i toksičnosti metala.

Proces razlaganja organske materije može dovesti do snižavanja pH vrednost usled produkcije huminske kiseline (*Nobi i sar., 2010*), što dovodi do povećanog oslobađanja metala. Iako se metali koji su vezani za organsku materiju smatraju stabilnim, tokom dužeg vremenskog perioda metali mogu da se desorbuju zbog degradacije organske materije.

2.5.3. Tekstura sedimenta: minerali gline i mulj

Tekstura sedimenta je blisko povezana sa distribucijom veličine čestica sedimenata, određenim područjem i procesom konsolidacije tokom vremena (*Sha i sar., 2018*). Minerali, uglavnom nastali evolucijom iz geoloških atmosferskih uticaja, značajno utiču na proces vezivanja. Mulj i minerali gline imaju posebno važan uticaj na transport i skladištenje teških metala unutar fluvijalnih sedimenata. Montmorilonit je jedna od najčešćih minerala gline u sedimentu i suspendovanim česticama, a zemljišta ili sedimenti koji sadrže montmorilonit glinu su prepoznatljivi kao dobri adsorbenti zahvaljujući njenoj velikoj specifičnoj površini i jonoizmenjivačkim sposobnostima (*Saeedi i sar., 2013*).

Oksidi Fe i Mn, glavne komponente minerala, imaju značajnu ulogu u vezivanju metala, pri čemu se ovi elementi mogu akumulirati u oksidnim međupovršinskim sedimentima. Zbog njihove velike specifične površine, smatraju se dominantnim sorbentima i dokazano je da imaju značajna pozitivna opterećenja na metale kao što su Fe, Cr, Mn, Ni i TOC (*Fernandes i sar., 2011; Sha i sar., 2018*). Oksihidroksidi Fe i Mn mogu uticati na fluks i mobilizaciju metala kao što su Zn i Cu u sedimentu (*Fernandes i sar., 2011*). Ovaj proces se može objasniti sledećom reakcijom jednačinom:



Fina frakcija minerala ima značajnu ulogu u kvalitetu voda i sedimenata, posebno u adsorpciji metala, a utiče i na stepen akumulacije metala u biološkim tkivima. Fino zrnasta frakcija u sedimentu u odnosu na grube čestice, uglavnom sadrži veće koncentracije metala u tragovima zbog njihove veće specifične površine i visokog kapaciteta izmene katjona (*Fernandes i sar., 2011; Huang i sar., 2012; Sadeghi i sar., 2012; Strom i sar., 2011; Sha i sar., 2018*). Zbog trigonalne ili heksagonalne glatke kristalne površine, veće kvarcne čestice u sedimentu ne mogu da

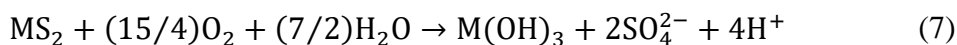
obezbede dovoljno interakcijskog prostora za bakterije, rezultujući u donjem sloju oksidaciju sumpora u sistemu, a samim tim i veću rastvorljivost metala (*Guven i Akinci, 2013*). Osim toga, fine čestice (kao što je glina) u sedimentu su usko povezane sa organskim materijama i postoje u obliku organskih i mineralnih kompleksa. Ove fine čestice apsorbuju aktivne metale iz vodene faze i nose ih procesom dijageneze do dna sedimenta.

Na osnovu uloge finih zrnastih materijala, distribucija veličine čestica u sedimentu takođe može imati značajan uticaj na koncentracije teških metala (*Huang i sar., 2012*). Svaka klasa veličine zrna ima svoje karakteristike (određeno područje, oblik, mineralni sastav) i utiče na interakcije sa teškim metalima. Stoga, treba naglasiti potrebu za razmatranjem raspodele veličine čestica tokom resuspenzije u kontroli transporta koncentracija teških metala. U ekstremnim slučajevima, međutim, mala zrna u sedimentu mogu negativno da utiču na akvatične sisteme. U toku resuspenzije, fine čestice sedimenta mogu povećati замуćenost vode, smanjiti intenzitet svetlosti i smanjiti primarnu produktivnost.

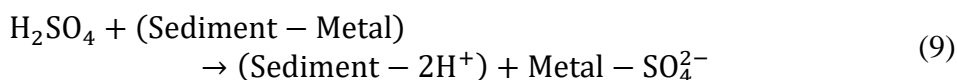
2.6. Parametri vodene faze

2.6.1. pH vrednost

pH vrednost se koristi za određivanje kiselosti ili baznosti u sedimentu ili vodenom stubu i ima snažan uticaj na rastvorljivost metala u tragovima. Visoka pH vrednost dovodi do adsorpcije i precipitacije, dok niska pH može da ometa zadržavanje metala u sedimentu (*Guven i Akinci, 2013*). Smanjenje pH je rezultat oslobađanja H^+ jona u pornu vodu što uzrokuje sekundarno oslobađanje teških metala. Reakcija jednačine može biti prikazan kao (*Zhang i sar., 2014*):



Niska pH može smanjiti negativan površinski naboj organske materije, čestica gline i Fe-Mn-Al oksida, a naročito rastvaranje sulfida. U grubom sistemu sedimenta, promena redoks potencijala i pH vrednost mogu doprineti relativno niskoj transformaciji sumpora i mehanizmima izluživanja metala iz sedimenta koji se mogu objasniti sledećim reakcijama (*Guven i Akinci, 2013*):



S druge strane, relativno visoka pH može dovesti do sporije redukcije SO_4^{2-} putem inhibicije kako aktivnosti tako i rasta SRB, dok kapacitet sorpcije na mineralima gline raste sa porastom pH, zbog formiranja stabilnih hidroksidnih kompleksa i precipitacije sa metalima (*Hou i sar., 2013*). Ne postoje očigledne varijacije pH vrednosti u sedimentu ili zemljištu zbog prisustva karbonata, koji se smatraju efikasnim puferkim sredstvom.

2.6.2. Koncentracije teških metala i njihovi hemijski oblici

U sedimentu, ukupna koncentracija metala može indirektno odražavati mineralogiju ili prirodu sedimenta (*Nobi i sar., 2010; Keshavarzifard i sar., 2019*). Generalno, akumulacija metala kod vodenih bioma ima značajnu korelaciju sa ukupnim koncentracijama metala u sedimentu. Sa porastom koncentracije metala u vodenom stubu i sedimentu, kapacitet adsorpcije sedimenta i suspendovanih čestica za metale raste (*Saeedi i sar., 2013*). Prethodne studije su utvrdile da se bioakumulacija metala povećava linearno sa ukupnom koncentracijom metala u sedimentu (*Simpson i sar., 2012b*).

Međutim, ukupna koncentracija teških metala se ne odnosi uvek na njihove toksične efekte i biodostupnost (*Hernández Crespo i sar., 2012*). Mnoge studije su pokazale da nije bilo nijedne značajne korelacije između akumulacije metala i njihove koncentracije u pornoj vodi. Pored toga, drugi radovi su utvrdili da je opstanak organizama bio znatno veći uprkos izmerenoj visokoj koncentraciji Cd u sedimentu. Što se tiče Cu i Pb, npr. njihova "organska" frakcija može da se transformiše u "karbonatnu" frakciju sa povećanjem njihovog opterećenja (*Keshavarzifard i sar., 2019*).

Hemijski oblici u kojima se teški metali mogu naći u prirodi se definišu kroz pet frakcija: izmenljivu, karbonatnu, frakciju vezanu za okside gvožđa i mangana, frakciju vezanu za organsku materiju i sulfide, kao i rezidualnu frakciju (*Tessier i sar., 1979*). Poznato je da joni teških metala mogu da se akumuliraju u živim bićima i ukoliko se nalaze u jonskom obliku mogu da se unesu u vodenu fazu koje organizmi lako mogu ingestirati (*Amato i sar., 2014; Simpson i sar., 2013*). Distribucija

različitih vrsta ukazuje na biodostupnost i migraciju teških metala u sedimentu (Huo i sar., 2013). Izmenljiva, karbonatna i frakcija vezana za okside Fe i Mn (ponekad uključujući i metalne sulfide, posebno u aerobnim uslovima), zbog slabe tendencije vezivanja teških metala za sediment, dostupni su organizmima što je praćeno toksičnošću (Baumann i Fisher, 2011; Campana i sar., 2013). Kada su metali adsorbovani na površini kristala ili formiraju metalne sulfide/komplekse sa organskom materijom, teški metali su imobilisani i manje dostupni (Gustavsson i sar., 2013). Stoga, kada je u pitanju biodostupnost i toksičnosti teških metala treba razmotriti njihove hemijske oblike.

2.6.3. Oksido-redukcioni potencijal (ORP)

Oksido-redukcioni potencijal je mera za dostupnost elektrona i ukazuje na predviđanje stabilnosti i biodostupnosti teških metala u sedimentu. Na osnovu sadržaja kiseonika, redoks zone sedimenta obično mogu biti podeljene vertikalno u tri klase: oksični (redukcija kiseonika), oksično-anoksični (redukcija nitrata, mangana, gvožđa) i anoksični sloj (redukcija sulfata i metanogeneza) (Strom i sar., 2011). Razlike između ova tri sloja su važne za biodostupnost metala. U slojevima sedimenta ili zemljišta dolazi do varijacija od najvećeg ka najmanjem redoks statusu, odnosno do promena iz aerobnog u anerobno stanje tokom, na primer, disturbacije ili poplava. Neke studije su pokazale da različiti redoks uslovi rezultiraju različitim fizičko-hemijskim svojstvima organske materije u sedimentu (Xia i sar., 2016) i sulfida (Hernández Crespo i sar., 2012).

Oksidaciju i disturbaciju sedimenta treba izbegavati kako bi se smanjilo oslobađanje metala iz sedimenta u toku procesa bagerovanja na rekama ili jezerima (Shen i sar., 2019). Povećan redoks potencijal inhibira aktivnost anaerobnih sulfat redukujućih bakterija (SRB) i čak podstiče redukciju nitrata sulfid-oksidirajuće bakterije koje zatim mogu oksidovati sulfidna jedinjenja kroz smanjenje sadržaja nitrata (Chen i sar., 2013).

2.6.4. Salinitet

Relativno visok salinitet može da inhibira rast i aktivnost sulfat redukujućih bakterija kroz povećanje osmotskog pritiska i suzbijanjem metaboličkih enzima, a to utiče na smanjenje SO_4^{2-} i razlaganje organskih materija u sedimentu, što dovodi do povećanja biodostupnosti metala (Hou i sar., 2013; Nizoli i Luiz-Silva 2012). Takođe, povećanje saliniteta se odnosi na povećanje sadržaja glavnih katjona (npr. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ,

Mg²⁺) koji su u kompeticiji sa teškim metalima za sorpciona mesta i smanjeno vezivanje metala za huminske kiseline.

2.6.5. Nutrijenti

Veći sadržaj nutrijenata ili koncentracije nitrita i amonijaka koji su pozitivno proporcionalni sadržaju čestica, aktivnosti bakterija (amonifikacija-nitrifikacija) ili jonskoj razmeni (*Tesi i sar., 2013*) mogu povećati izluživanje teških metala (*Strom i sar., 2011*). Nitrati mogu dovesti do povećanja redoks potencijala kao termodinamički elektron akceptor (*Chen i sar., 2013*). U normalnim uslovima primećena je značajnija uloga organske materije i reaktivnih sulfida u odnosu na mesta sa višim eutrofikovanim uslovima (u kojima se može očekivati značajna funkcija AVS) (*Machado i sar., 2010*). Sedimentne organske materije na oligotrofnim lokacijama su važne za strukturu makro-beskičmenjaka, dok je u eutrofnim basenima moguće snabdevanja hranom umesto organskim materijama (*Jyväsjärvi i sar., 2012*). Ova pojava može dovesti do veće akumulacije metala u vodenoj sredini.

2.6.6. Hidrološki kinetički uslovi

Hidrološki kinetički uslovi uključuju fizički poremećaj kao što su poplave i oticanje (*Petersen i sar., 2011*), dijagenezu organskih materija ili sedimentaciju (*Fernandes i sar., 2011*) i resuspenziju sedimenta koji mogu uticati na remobilizaciju teških metala. Termin sedimentacija je vezan za taloženje finih čestica sedimenata, koje imaju širok dijapazon čestica, od krupnog peska do gline. Talozanjem čestica štite se zakopane organske materije od kontakta sa glavnim potencijalnim oksidantima kao što su kiseonik, nitrati i sulfati koji se nalaze u tečnoj fazi (*Fernandes i sar., 2011*). U procesu depozicije se gustina sedimenta postepeno povećava zbog pritiska, a anoksično stanje je dodatno korisno za raspadanje i humifikaciju organske materije iz sedimenta (*Xia i sar., 2016*).

Osim toga, suspendovani sediment koji sadrži teške metale je izvor polutanata, a njihove varijacije u toku transporta je obično teško dokazati zbog brzih promena koje se dešavaju (*Sadeghi i sar., 2012*). Fizički procesi (kao što su struja vode, antropogeni poremećaji) i aktivnost bentičkih organizama (npr. zarivanje, irigacija) mogu dovesti do resuspenzije sedimenta, menjajući rapodelu metala u sistemu sediment/voda i njegove specijacije u rastvorenoj fazi. Na primer,

poremećaji sedimenta usled bioturbacije uzrokovane bentičkim organizmima izazivaju oslobađanje teških metala iz porne vode, kao i gvožđa i mangana u nadolaznim vodama, povećavajući biodostupnost metala (*Keshavarzifard i sar., 2019*). U suspendovanom sedimentu, razumevanje raspodele veličine čestica mogu uticati na dobro poznavanje koncentracija i distribuciju metala. Čestice adsorbuju ili vezuju metale i transportuju zajedno uz pomoć hidrološke kinetike.

Mnoge studije su pokazale važnost čestica malih dimenzija suspendovanog sedimenta u transportu teških metala kroz fluvijalne sisteme (*Sadeghi i sar., 2012*). Tokom resuspenzije, na primer, specijacija Cu, Zn i Pb u suspendovanoj materiji je transformisana iz stabilnih u labilne frakcije i njihove koncentracije su veće u gornjem sloju vode nego u donjem delu. Ipak, prethodne studije su pokazale smanjenje adsorpcije metala na suspendovane čestice usled povećanja njihove koncentracije (*Huang i sar., 2012*). Ovo se može objasniti "efektom koncentracije čestica" koji je definisan kao silazni trend u koeficijentima raspodele metala kada se poveća sadržaj suspendovanih čestica.

2.6.7. Biološki atributi bentosnih vrsta

Bakterijske i životinjske česte aktivnosti i energetske elektrone akceptori u površinskom sloju sedimenta zajedno dovode do oksidacije organske materije (*Fernandes i sar., 2011*). Bazirane na različitim vrstama finalnih elektrona akceptora (npr. aerobni, anoksični i anaerobni uslovi), mikrobnim metaboličkim procesima mogu izmeniti karakteristike organskih materija u sedimentu (*Xia i sar., 2016*). Osim toga, glavne reakcije u redoks procesu uključuju denitrifikaciju, redukciju Mn (IV) i Fe (III), kao i redukciju sulfata koja je katalizovana bentosnim mikroorganizmima. Bentosi koji žive u površinskim sedimentima mogu izgraditi oksidaciono mikrokruženje (npr. ukopavanje, irigacija) (*Simpson i sar., 2012a*) i time održati znatno niži nivo AVS nego u rasutim sedimentima (*Campana i sar., 2012*).

2.6.8. Temperatura, geografski položaj, vreme adsorpcije

Pored gore navedenih faktora, mnoge studije su otkrile da su temperatura sedimenta, geografski položaj i vreme adsorpcije (ili starenje) u dobroj korelaciji sa koncentracijama teških metala. Geografska raspodela klimatske zone ima svoje specifične karakteristike u vezi sa ponašanjem

teških metala u sedimentu. U letnjem periodu umerene klime, gde se povećava temperaturu vode, favorizuje se aktivnost sulfat-redukujućih bakterija, čime se povećava stopa redukcije SO_4^{2-} , a potom i produkcija AVS-a (Queiroz i sar., 2018). U tropskoj oblasti nema varijacija između sezonskih temperatura koje doprinose dinamici AVS-a, već samo sezonskoj fluktuaciji sulfata (SO_4^{2-}) sa najvećim sadržajem tokom zime (Nizoli i Luiz-Silva, 2012). Osim toga, klimatski režim (tj. temperaturni gradijent) može regulisati proces precipitacije ili solubilizacije metala putem uticaja pH i ORP (Nizoli i Luiz-Silva, 2012). Temperatura sedimenta, koja je blisko povezana sa dubinom jezera, takođe obuhvata i sastav profudalnih makro-beskičmenjaka (tj. bentički indeks kvaliteta) (Jyväsjärvi i sar., 2012).

Vreme adsorpcije je faktor koji treba uzeti u obzir prilikom distribucije i raspodele metala. Na primer, starenje može redistribuirati adsorbovane metale na sorpcionim mestima organskih i mineralnih supstrata. Produženo vreme starenja metala u sedimentu ili zemljištu je glavni faktor u određivanju njihove dostupnosti: izmenjiva i karbonatna frakcije se smanjuje, dok se refraktorne frakcije (organska i preostala faza) povećavaju (Guo i sar., 2011; Zhong i sar., 2012). Zbog toga je od suštinskog značaja da se dozvoli adekvatan period starenja sedimenta, posebno u pogledu biodostupnosti teških metala.

2.7. Kriterijumi kvaliteta sedimenta

S obzirom na važne uloge koje imaju, očigledno je da sedimenti predstavljaju bitne elemente slatkovodnih ekosistema. Ipak, dostupne informacije o uslovima kvaliteta sedimenta ukazuju da su sedimenti u mnogim vodnim telima zagađeni širokim spektrom toksičnih i bioakumulativnih jedinjenja uključujući metale, policiklične aromatične ugljikovodonike, polihlorovane bifenile, organohlorne pesticide, volatilna organska jedinjenja. Priroda i opseg takvog zagađenja sedimenta zavise od različitih faktora, kao što su izvori zagađujućih materija koji su prisutni u sistemu, opterećenja zagađujućih materija iz različitih izvora, blizine izvora i sudbine zagađujućih materija nakon što se ispuste u vodeni sistem. Zagađeni sedimenti predstavljaju značajan uticaj na životnu sredinu iz više razloga. Dokazano je da su zagađeni sedimenti toksični za vodene organizme i ribe i kao takvi mogu da se kroz lanac ishrane akumuliraju u vodenim organizmima.

Zagađeni sedimenti takođe mogu negativno uticati na ljudsko zdravlje i ljudsku upotrebu vodenih ekosistema. Ljudsko zdravlje može biti

ugroženo usled direktnog izlaganja zagađenim sedimentima, kao i konzumacijom zagađenih vodenih organizama. Zagađeni sedimenti u slatkovodnim ekosistemima predstavljaju potencijalnu opasnost za organizme koji žive u sedimentima, divlje životinje koje zavise od vodenih vrsta i utiču na zdravlje ljudi.

Nakon detaljnog istraživanja lokacije i određivanja lokacije kao kontaminirane, potrebno je izvršiti proces planiranja (projektovanja) kako bi se adekvatno upravljalo ugroženom lokacijom. Prvi prioritet u fazi projektovanja procesa upravljanja lokacijom je da se utvrdi ko je potencijalno odgovoran za zagađenje i ko je odgovoran za troškove sanacije. Osim toga, procenjuje se potreba i relativni prioritet za remedijaciju u ovoj fazi procesa. Drugi važni koraci planiranja uključuju procenu različitih opcija za sanaciju (tj. studiju izvodljivosti) i pokretanje procesa odobravanja.

Sa završetkom studije izvodljivosti i izborom adekvatne remedijacione tehnike, vrši se remedijacioni proces na datoj lokaciji. Korak remedijacije u procesu obuhvata sve aktivnosti koje su povezane sa sanacijom ili osiguravanjem kontaminiranog područja. Zakonodavstvo definiše dva široka tipa remedijacije, uključujući uklanjanje zagađujućih materija iskopavanjem (ex-situ) ili tretmanom i upravljanje zagađujućim materijama na zagađenoj lokaciji (in-situ). Zakonodavstvo takođe obezbeđuje standard kvaliteta životne sredine koji se koristi za određivanje efikasnosti sanacije i njenog završetka. Alternativno, procedure zasnovane na riziku mogu se koristiti za određivanje nivoa zagađenja kod in-site remedijacione tehnike. U takvim situacijama, potrebno je preduzeti dodatne mere zaštite kako ne bi doslo do narušavanja takve lokacije prilikom njene upotrebe.

U našoj zemlji se koristi Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje („Službeni glasnik RS 50/2012“) kako bi se utvrdio kvalitet sedimenta. Na osnovu graničnih vrednosti zagađujućih materija za ocenu statusa i trenda kvaliteta sedimenta koriste se ciljna vrednost, maksimalno dozvoljene koncentracije i remedijacione vrednosti prikazane u tabeli 1. U tabeli 2 su date ciljne vrednosti, vrednosti limita, verifikacioni nivoi i remedijacione vrednosti koje se koriste za ocenu kvaliteta sedimenta pri njegovom izmuljivanju iz vodotoka primenom iste Uredbe („Službeni glasnik RS 50/2012“).

Tabela 1. Granične vrednosti za ocenu statusa i trenda kvaliteta sedimenta

Parametar	Ciljna vrednost	Maksimalno dozvoljena koncentracija	Remedijaciona vrednost
Hrom	100	240	380
Nikl	35	44	210
Bakar	36	110	190
Cink	140	430	720
Olovo	85	310	530
Kadmijum	0,8	6,4	12
Arsen	29	42	55

Tabela 2. Granične vrednosti za ocenu kvaliteta sedimenta pri izmuljivanju sedimenta iz vodotoka („Službeni glasnik RS”, br. 50/12)

Metali	Ciljna vrednost	Vrednost limita	Verifikacioni nivo	Remedijaciona vrednost
Hrom	100	380	380	380
Nikl	35	35	45	210
Bakar	36	36	90	190
Cink	140	480	720	720
Olovo	85	530	530	530
Kadmijum	0,8	2	7,5	12
Arsen	29	55	55	55

Prilikom ocene kvaliteta sedimenta potrebno je uzeti u obzir da se granične vrednosti za metale i organske materije odnose na sediment koji sadrži 10% organske materije i 25% gline. Korigovane granične vrednosti upoređuju se sa izmerenim koncentracijama zagađujućih materija u sedimentu. U zavisnosti od sadržaja gline i organske materije u datom sedimentu potrebno je korigovati granične vrednosti na sadržaj metala, prema sledećoj formuli:

$$GV_K = GB_{ST} \cdot \frac{A + B \cdot \%gline + V \cdot \%OM}{A + B \cdot 25 + B \cdot 10}$$

GV_K - korigovana granična vrednost za određeni sediment kada se u obzir uzme sadržaj gline i sadržaj organske materije

GV_{ST}- granična vrednost za standardni sediment sa 25% gline i 10% organske materije (tabele 1 i 2)

% gline – izmereni sadržaj gline (mineralne frakcije < 2 µm) u datom sedimentu izražen u procentima u odnosu na masu suvog sedimenta

% OM – izmereni sadržaj organske materije u datom sedimentu izražen u procentima u odnosu na masu suvog sedimenta

A, B i V – konstante koje zavise od vrste metala (tabela 3)

Tabela 3. Konstante u zavisnosti od vrste metala

Metal	Konstanta		
	A	B	V
Arsen	15	0,4	0,4
Kadmijum	0,4	0,007	0,021
Hrom	50	2	0
Bakar	15	0,6	0,6
Olovo	50	1	1
Nikl	10	1	0
Cink	50	3	1,5

Nakon primenjene remedijacione tehnike, obično se sprovodi nadzorni monitoring kako bi se utvrdilo da li su mere sanacije smanjile nivo zagađenja ili je rizika sveden na prihvatljiv nivo. Ako su zadovoljeni određeni standardi ili standardi zasnovani na riziku na zagađenim lokacijama, onda se može izdati potvrda od strane Ministarstva i takav sediment se može odlagati bez posebnih zaštitnih mera.

Ukoliko su remedijacione vrednosti ili maksimalno dozvoljene koncentracije prekoračene za više ili samo jednu zagađujuću materiju u zapremini od 25 m³ sedimenta na datom lokalitetu ili se utvrdi da koncentracija zagađujuće materije između ciljane i maksimalno dozvoljene vrednosti ispoljava toksične efekte na biotu, sprovodi se istraživački monitoring od strane nadležnog organa. Monitoringom će se ispitati postojanje toksičnih efekata na biotu, kao i procena stvarnog rizika. Ako se utvrdi postojanje stvarnog rizika ili postojanje štetnih efekata na biotu, sprovode se adekvatne mere u skladu sa planom zaštite voda od zagađivanja. Kada koncentracija jedne ili više zagađujućih materija u zapremini od 25 m³ sedimenta na datom lokalitetu prelazi remedijacione vrednosti, primenjuje se remedijacija sedimenta i preduzimaju mere u skladu sa planom zaštite voda od zagađivanja ili se vrši dislokacija sedimenta.

Prilikom izmuljivanja (dislokacije) sedimenta iz vodotoka vrši se konačna ocena kvaliteta sedimenta na osnovu predhodno urađene ocene svake pojedinačne zagađujuće materije. Kriterijumi za ocenu kvaliteta sedimenta i dozvoljeni načini postupanja sa izmuljenim sedimentom (tabela 4) se više na osnovu najlošije ocenjene zagađujuće materije.

Tabela 4. Kriterijumi za ocenu kvaliteta sedimenta i dozvoljeni načini postupanja sa izmuljenim sedimentom („Službeni glasnik RS”, br. 50/12)

Klasa	Kriterijum	Načini postupanja sa izmuljenim sedimentom
0	\leq Ciljna vrednost	Koncentracije zagađujućih materija u sedimentu su na nivou prirodnog fona. Sedimenti mogu biti dislocirani bez posebnih mera zaštite.
1	$>$ Ciljna vrednost i \leq Vrednost limit	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	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 materija u okolinu.
3	$>$ Verifikacioni nivo \leq 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 materija 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 materija u okolinu.

2.8. Remedijacija teških metala u zagađenom sedimentu

Kako su efekti teških metala postajali poznatiji, posebno na zdravlje ljudi, njihova upotreba postaje sve više ograničena. Na primer, živa i olovo su zabranjeni za upotrebu osim za vrlo specifične primene, a njihove emisije se strogo prate. Državne agencije su nametnule granične

vrednosti koncentracija teških metala u različitim medijima, posebno u vodi, kako bi smanjili izloženost ekosistema pomenutim štetnim elementima. Međutim, sve vlade ne dele isti nivo zabrinutosti za ovaj problem i stoga neke zemlje imaju više zakonodavstava od drugih. Ipak, nametnute granične vrednosti koncentracija polutanata u prirodnim medijima postale su pooštrene. Sigurna voda za piće definisana je od strane Svetske zdravstvene organizacije (2017) kao voda koja ne predstavlja značajne zdravstvene rizike tokom celog životnog veka njene upotrebe (Vareda i sar., 2019).

Opšti cilj bilo kakvog pristupa sanaciji kontaminiranog sedimenta je stvaranje konačnog rešenja koje štite ljudsko zdravlje i životnu sredinu. Remedijacija je uglavnom podložna nizu regulatornih zahteva i može biti zasnovana na procenama zdravlja ljudi i ekoloških rizika u kojima ne postoje zakonodavni standardi. Regulatorni organi će prihvatiti strategije remedijacije koje se usredsređuju na smanjenje biodostupnosti metala samo ako je redukovana biodostupnost izjednačena sa smanjenim rizikom i ako se smanjenje biološke dostupnosti dokazuje dugoročno (Wang i sar., 2015a). Informacije o fizičkim karakteristikama lokacije, vrsti i nivou zagađenja na lokaciji se moraju odrediti kako bi se omogućila tačna procena zagađenja lokacije i pristupilo remedijacionim procesima. Zagađenje sedimenta treba okarakterisati kako bi se utvrdio tip, količina i raspodela teških metala. Kada se lokacija obeležava, mora se odrediti željeni nivo svakog metala. Ovo se radi poređenjem posmatranih koncentracija teških metala sa standardima kvaliteta za određeni regulatorni domen ili izvođenjem procene rizika specifične za lokaciju. Ciljevi sanacije za teške metale mogu se postaviti kao ukupna koncentracija metala ili kao metali koji se mogu izluživati iz sedimenta.

Predloženi su različiti pristupi za remedijaciju zagađenih sedimenata, a USEPA (2007) je široko klasifikovala tehnologije remedijacije kontaminiranih tla na (i) kontrolu izvora i (ii) remedijaciju zagađujućih materija. Kontrola izvora uključuje tehnologije *in situ* i *ex situ* za izvore zagađenja. *In situ* tretman znači da se zagađen sediment tretira na originalnom mestu; ostaju na mestu ili na podzemnoj površini. *In situ* tehnologije tretiraju ili uklanjaju zagađujuće materije iz sedimenta bez iskopavanja ili uklanjanja sedimenta. *Ex-situ* znači da se zagađen sediment pomera, iskopava ili uklanja sa lokacije ili podzemne površine.

Druga klasifikacija tehnologije remedijacije za zemljišta zagađena teškim metalima se mogu svrstati u pet kategorija opštih pristupa sanacije: izolacija, imobilizacija, smanjenje toksičnosti, fizička separacija i ekstrakcija (Wuana i Okieimen, 2011; Liu i sar., 2018). Ključni faktori

koji mogu uticati na primenljivost i izbor bilo koje dostupne tehnologije remedijacije su:

1. troškovi,
2. dugoročna efektivnost/trajnost,
3. komercijalna raspoloživost,
4. opšte prihvatanje,
5. primenljivost na mešoviti otpad (teški metali i organske materije),
6. smanjenje toksičnosti,
7. smanjenje pokretljivosti i smanjenje zapremine

Remedijacione in-situ i ex-situ tehnike su razvijene kako bi smanjile sadržaj teških metala na lokacijama na kojima su detektovane njihove povećane koncentracije, uključujući inkapsulaciju, odlaganje otpada, ispiranje tla, pranje tla, elektrokinetičku ekstrakciju, stabilizaciju, solidifikaciju, vitrifikaciju, fitoremedijaciju i bioremedijaciju. Ove tehnike sanacije koriste mehanizme za zadržavanje, ekstrakciju/uklanjanje i imobilizaciju polutanata sa ciljem da smanje efekte zagađenja fizičkim, hemijskim, biološkim, električnim i termičkim postupcima remedijacije (*Liu i sar., 2018*). Na odabir remedijacione tehnike utiče niz faktora uključujući karakteristike lokacije, vrstu i stepen zagađenja, ciljeve remedijacije, efikasnost sanacije, ekonomičnost, vreme implementacije i javnu prihvatljivost.

2.9. Stabilizacija i solidifikacija sedimenta

Zagađivanje životne sredine teškim metalima je veoma često zbog nekontrolisanog istorijskog odlaganja ili lošeg upravljanja industrijskim otpadom i predstavlja jedan od najrasprostranjenijih ekoloških problema, posebno u industrijalizovanim oblastima. Pošto teški metali ne mogu biti uništeni, kao što je slučaj sa organskim zagađujućim materijama, postoje dve glavne opcije za tretiranje zagađenih medijuma teškim metalima:

1. Hemijska transformacija u jedinjenja koja smanjuju potencijalnu opasnost čiji su nivoi prihvatljivi za ljudsko zdravlje i životnu sredinu. Ovaj pristup se generalno naziva stabilizacijom i uključuje jedan ili više sledećih mehanizama:

- konverziju toksičnih u netoksične vrsta, npr. redukcija Cr (VI) u Cr (III);
 - smanjenje mobilnosti formiranjem visoko nerastvornih jedinjenja, npr. precipitacija kalcijum hromata kao mehanizam imobilizacije Cr (VI);
 - hemijsku inkluziju, kroz neki oblik izomorfne supstitucije, u novoformirane pozolanske proizvode, kao što su kalcijum-aluminat hidrat (CAH) i kalcijum-silikat-hidrat (CSH) (*Huseien i sar., 2019*).
2. Smanjenje mobilnosti metala fizičkom enkapsulacijom u materijale niske propustljivosti predstavlja postupak solidifikacije. Tehnike stabilizacije i solidifikacije se obično nazivaju S/S tehnikama.

Stabilizacija/solidifikacija (S/S) je remedijaciona tehnologija koja se koristi za tretiranje kontaminiranog materijala. Tipično, S/S tehnika uključuje procese u kojima se mešaju neorganski cementni/pozolanski reagensi u kontaminirani materijal kako bi ga preveli u izdržljiv, čvrst, nisko-hidraulički provodnički materijal koji smanjuje brzinu migracije zagađujućih materija kroz izluživanje. Iako se solidifikacija i stabilizacija definišu odvojeno, često se primenjuju istovremeno kroz jedan proces.

Stabilizacija je proces prevođenja toksičnog otpada u fizički i hemijski stabilniji oblik, odnosno, konvertuje opasan otpad u manje toksičan ili manje mobilnu formu. Stabilizacija uključuje procese u kojima se javljaju hemijske reakcije između reagenasa i kontaminiranog materijala kako bi se smanjila mogućnost izluživanja zagađujućih materija i otpad preveo u stabilnu nerastvornu formu. Stabilizacija hemijski vezuje slobodne tečnosti i imobilise zagađujuće materije ili smanjuje njihovu rastvorljivost kroz hemijsku reakciju. Stabilizacija je proces za tretman otpada pre njegovog odlaganja na deponije i koristi se za različite vrste industrijskog otpada, ali je posebno pogodna za otpad koji sadrži teške metale (*John, 2010; Liu i sar., 2018*).

Solidifikacija podrazumeva procese koji enkapsuliraju zagađeni materijal u obliku čvrstog materijala i ograničavaju migraciju zagađujućih materija smanjujući površinu preko koje dolazi do izluživanja i/ili premazivanje zagađenog otpada materijalima sa malom permeabilnošću. Solidifikacija se može postići mehaničkim postupcima koji mešaju otpad sa jednim ili više reagenasa. Solidifikacija prevodi tečni otpad, polučvrsti mulj ili prah u monolitni oblik ili granularni materijal koji će omogućiti relativno lako rukovanje i transport do

deponije (*Harbottle i sar., 2008; Liu i sar., 2018*). To ne mora da implicira da je došlo do bilo kog oblika hemijske reakcije. Solidifikacijom se veže zagađeni materijal unutar granularne ili monolitne matrice.

Proces stabilizacije/solidifikacije koristi hemijski reaktivne formulacije koje zajedno sa vodom i drugim komponentama otpada formiraju stabilne čvrste materije. Materijali koji se koriste za stabilizaciju/solidifikaciju ne samo da učvršćuju opasan otpad hemijskim sredstvima, već i smanjuju njihovu rastvorljivost, imobilišu ga, enkapsuliraju, sorbuju ili na neki drugi način stupaju u interakciju sa odabranim komponentama otpada. Kao rezultat ovih interakcija nastaju čvrste materije koje su neopasane ili manje opasne od originalnog otpada. Stepenn efikasnosti ovih S/S proizvoda su definisane na osnovu dva parametra: čvrstoće i otpornosti izluživanja. Ciljevi stabilizacije/solidifikacije su da se postignu i održe željena fizička svojstva otpada i da se hemijski stabilizuje ili da se trajno vežu zagađujuće materije (*Sörensård i sar., 2019*).

Jedna od mogućih opcija za rukovanje otpada je tretman stabilizacija/solidifikacije pomoću cementnih materijala. Pored Portland cementa, stabilizacija se može postići sa različitim hemijskim dodacima, uključujući kreč, leteći pepeo i različite vrste glina. Šema kategorizacije često se odvaja na osnovu sistema zadržavanje otpada ili mehanizama vezivanja. U ove mehanizme se ubrajaju:

Sorpcija. Sorpcija uključuje dodavanje čvrste materije za uklanjanje svake slobodne tečnosti u otpadu. Primeri su aktivni ugalj, bezvodni natrijum silikat, gips, glina i slični materijali. Većina sorpcionih procesa samo uklanjaju tečnost na površini čvrste supstance i ne smanjuju potencijal izluživanja zagađujućih materija.

Pozolanske reakcije kreča i letećeg pepela. Ovaj proces koristi fini, nekristalisani silicijum dioksid u letećem pepelu i kalcijum u kreču za proizvodnju cementnih proizvoda niske čvrstoće. Fizičko zadržavanje zagađujućih materija u očvrstnutoj pozolanskoj matrici je primarni mehanizam.

Pozolanske reakcije Portland cementa. U ovom procesu Portland cement se kombinuje sa letećim pepelom ili nekim drugim pozolanima kako bi se proizvele matrice otpada relativno visoke čvrstoće. Kao pomoćno sredstvo u proces se mogu dodati rastvorljivi silikati koji pomažu u zadržavanju metala kroz formiranje silikatnih gelova. U varijacijama ove tehnologije, gips ili aluminijumski cement se može koristiti sa ili umesto Portland cementa.

Termoplastična mikrokapsulacija. Ovaj postupak meša čestice otpada sa rastopljenim asfaltom ili sličnim materijalima i omogućava zadržavanje i tečnosti i čvrstih materija.

Makrokapsulacija. Ovaj proces izoluje veliku količinu otpada sa bilo kojim prihvatljivim materijalom. Istraživani su sofisticiraniji i superiorniji procesi makrokapsulacije koji koriste polietilene i slične smole za zadržavanje zagađujućih materija.

Druge S/S tehnologije su predložene ili istražene, ali su skupe, teške za implementaciju ili nemaju široku upotrebu.

S/S proces uključuje uvođenje reagenasa, aditiva i vode sa otpadom u cilju dobijanja materijala sa poboljšanim fizičkim i hemijskim svojstvima. S/S proces obično uključuje ili dodavanje reagenasa u vodu (kako bi se formirao talog ili pasta) ili dodavanje suvih reagenasa koje je češće. Na izbor vrste reagenasa utiču karakteristike zagađujućih materija i uslovi na terenu kao što su dubina mešanja i sadržaj vlage. Dodavanje suvih reagenasa je obično izvodljivo samo za relativno plitke operacije mešanja; međutim, stvaranje prašine može biti zabrinjavajuće ako se ne ublaže upotrebom odgovarajuće opreme i kontrolom (*Chiarella i sar., 2018*). S/S proces uključuje mešanje suvih reagenasa, taloga ili paste sa kontaminiranim materijalom koristeći mehaničku opremu za mešanje. Pod pretpostavkom da su reagensi i voda adekvatno pomešani u kontaminirani materijal, krajnje fizičke i hemijske osobine tretiranog materijala u velikoj meri određuje odnos težine suvog reagenasa (sadržaja ili doziranja) do inicijalne mase otpada pre mešanja.

Celokupni proces obično uključuje (a) uspostavljanje performansi S/S materijala zasnovanih na ciljevima sanacije, (b) studije o tretmanu namenjene razvijanju odgovarajućeg dizajna reagenasa i aditiva za mešanje koji se odnose na performanse S/S materijala i precizne tehnike implementacije i specifikacije konstruktivnih performansi, (c) implementaciju S/S dizajna mešanja na terenu i (d) praćenje performansi S/S materijala nakon završetka procesa remedijacije (*Kuppusamy i sar., 2017*).

2.9.1. Ciljevi S/S tehnologije

Tretman stabilizacije/solidifikacije je obično dizajniran da zadovolji neke kriterijume, prvenstveno izluživanje i čvrstoću u zavisnosti od krajnje upotrebe tretiranog otpada. Opšti cilj S/S tehnologije je da zadrži otpad i spreči njegovo dospevanje u životnu sredinu. U praksi ovaj cilj može biti

realizovan od strane nekoliko mehanizama koji uzimaju u obzir faktore koji su važni za procenu S/S tehnologije, a to su:

- proizvodnja čvrstog otpada,
- poboljšanje karakteristika upravljanja otpadom,
- smanjenje površine preko koje može doći do transporta zagađujućih materija, i
- ograničenje rastvorljivosti zagađujućih materija kada su izloženi tečnostima za ispiranje (*Bates i Hills, 2015*).

Idealistički, cilj je da se potpuno prevede potencijalno toksičan otpad u netoksičan oblik. Ovaj cilj podrazumeva hemijsku transformaciju i formiranje novih jedinjenja. Predloženi su hemijski koncepti koji bi mogli poboljšati potencijal za ispunjavanje idealnog cilja. Ovi koncepti uključuju pasivizaciju, elementarnu supstituciju, hemisorpciju i produkciju novih nerastvornih jedinjenja. Pasivizacija predstavlja hemijski sloj supstance koji sprečava dalje hemijske napade. Elementarna supstitucija je proces koji uklanja elemente iz okoline supstitucijom tokom precipitacije najčešće nastalih jedinjenja. Različiti joni imaju sposobnost da zauzmu isti položaj u kristalnoj rešetki. Prema tome, elementi sa sličnim veličinama i naelektrisanjima mogu se zameniti u zajedničkim kristalnim rešetkama. Toksični elementi mogu biti zamenjeni u stabilnim kristalnim sistemima koji mogu sprečiti oslobađanje elemenata u životnu sredinu (*Kogbara i sar., 2012*).

Istraživanja su bazirana i na upotrebi hemisorbenata kako bi se smanjio nivo izlučivanja nekih zagađujućih materija prilikom procesa solidifikacije. Koncept se zasniva na primeni agensa koji će unaprediti adsorpciju zagađujućih materija na izabranoj čvrstoj fazi. Primenom takvog agensa sorbent se sa adsorbovanim zagađujućim materijama može inkorporirati u cementnu matricu umesto da se zadrži kao tečnost u prazninama cementne matrice. Materijali kao što su jonoizmenjivačke smole, glina i zeoliti se mogu klasifikovati kao hemisorbenti (*Ma i sar., 2014*). Proizvodnja novih nerastvorljivih jedinjenja uključuje rastvore i ponovno taloženje otpada u oblike koji su stabilniji. Rastvorljiva jedinjenja kao što su hloridi ili nitrati mogu se konvertovati u sulfide ili hidrokside.

Prednosti i mane

Prednosti i mane S/S tehnologije se razlikuju od procesa, veziva, otpada, uslova lokacije i drugih jedinstvenih faktora. Kao primer, postupci koji koriste pozolanske reakcije tipa cementacije imaju relativno niske troške i jednostavni su za korišćenje. Međutim, ovi procesi povećavaju ukupnu količinu krajnjeg materijala kojim se mora upravljati. U mnogim slučajevima povećanje zapremine može biti značajno (čak i dvostruko). U procesu enkapsulacije sa polimernim materijalima, povećanje zapremine otpada može biti vrlo malo, a u nekim slučajevima i značajno povećanje performansi proizvoda, ali često uz povećane troškove i probleme obrade (*Bates i Hills, 2015*). Posebni uslovi moraju biti pažljivo razmotreni kada se porede prednosti i mane S/S procesa.

2.9.2. Dugoročne performanse

Neizvesnost u pogledu dugoročnih performansi, izdržljivosti i pouzdanosti predstavlja prepreku za izbor S/S tehnologija u nekim slučajevima, zbog delimično ograničenog znanja o istraživanju i dostupnosti literature na ovu temu. Različita iskustva i predviđanja u primeni S/S tehnologije ukazuje na to da će se solidifikovani materijali vremenom degradirati kao rezultat jednog ili više faktora, kao što su interne hemijske reakcije, geohemijske i/ili biološke reakcije sa okolinom, kao i fizički mehanizmi. Međutim, mehanizmi degradacije za S/S materijale obično sporo manifestuju značajne promene osobina materijala koji kontrolišu oslobađanje zagađujućih materija. Stabilizovani otpadi primenom tretmana stabilizacije/solidifikacije su podložni istim fizičkim i hemijskim procesima razgradnje koji utiču na bilo koji drugi materijal koji sadrži cement. Bilo kakav uticaj na sistem veziva može uticati na njegov kapacitet da imobilise zagađujuće materije na duži vremenski period.

S/S sistemi koji sadrže cement kao primarno vezivo su (do određene mere) analogni betonu, koji se široko koristi kao građevinski materijal. Beton je pažljivo dizajniran proizvod sa specifičnim fizičkim i mehaničkim svojstvima. Međutim, S/S sistem je inherentniji heterogeni proizvod, pa stoga ne može biti precizno projektovan, jer njegove konačne karakteristike nisu precizno predviđene (*Bates i Hills, 2015*).

Očekivani životni vek (vreme za koje zagađujuće materije nisu značajno oslobođene) različitih S/S sistema predviđa se od decenija do hiljadu godina. Performanse zavise od veziva koja se koriste, zagađujućih

materija koje se tretiraju i spoljašnjih faktora koji utiču na oblik otpada. Primenom tretmana solidifikacije i stabilizacije in situ potrebno je uzeti u obzir uslove sredine i vremenske uslove prilikom procene efikasnosti samog procesa. Uz infiltraciju kiselih kiša, pH vrednost čvrste faze (sedimenta, zemljišta) se može smanjiti zbog prisustva velike količine vodonikovih jona. Shodno tome, rastvorljivost inicijalno fiksiranih teških metala će se povećati, što dovodi do povećanja koncentracija oslobođenih teških metala nakon prodiranja podzemne vode. Usled nižih pH vrednosti H^+ joni će zameniti Ca^{2+} jone adsorbovane na česticama tla, što će smanjiti stepen zasićenja kalcijum hidroksida $Ca(OH)_2$ koji postoji u cementnoj matrici. Prilikom smanjenja pH vrednosti i stepena zasićenja $Ca(OH)_2$ povećaće se rastvorljivost kalcijum-silikat hidrata (CSH), što je primarni doprinos razvoju čvrstoće cementno ojačanih materijala. Kao rezultat toga, čvrstoća S/S tretiranih zagađenim materijala teškim metalima će se smanjiti (*Bates i Hills, 2015*).

Postoji nekoliko mehanizama degradacije koji mogu uticati na dugoročne performanse S/S materijala nakon njegovog uklanjanja ili upotrebe. Stoga je od velikog značaja da se identifikuju i razumeju ovi potencijalno destruktivni mehanizmi koji mogu biti fizički, hemijski ili biološki (*Al-Kindi, 2019*). Oni se mogu široko klasifikovati kao interni ili eksterni uticaji. Interna dejstva su rezultat loše izrade S/S materijala, njegovog lošeg dizajna, reakcija između komponenti otpada i veziva, kao i reakcija između različitih komponenti otpada. Eksterna dejstva uključuju fizičko i hemijsko atmosfersko dejstvo, mehanička oštećenja i biološki napad. Razlozi lošeg dizajna i izrade moraju se razumeti i prevazići na početku rada, inače bi to direktno ili indirektno dovelo do neadekvatne primene S/S sistema. Samim tim bi se smanjila čvrstoća ili bi nastala neujednačena čvrstoća usled neadekvatnog mešanja, veća poroznost, povećano izluživanje i slično (*Rezaeimalek i sar., 2017*).

Prisustvo neorganskih i organskih zagađujućih materija često imaju štetan uticaj na proces hidratacije. Međutim, pod uslovom da su ovi efekti u okviru kontrolisanih/prihvatljivih granica i činjenicom da su zagađujuće materije imobilisane različitim mehanizmima, usled čega su podvrgnuti procesu hidratacije i smanjenju njihovog potencijala za izluživanjem, obezbeđuje se adekvatan tretman koji je potreban za krajnje odlaganje takvog otpada u okolinu (*Al-Kindi, 2019*). Treba ipak napomenuti da nisu sve interakcije destruktivne i da neke zagađujuće materije poboljšavaju osobine monolita, naročito snagu veziva. Pošto se zagađujuće materije zadržavaju u monolitnoj smeši, očekuje se postepeno oslobađanje pojedinih zagađujućih materija tokom dužeg vremenskog

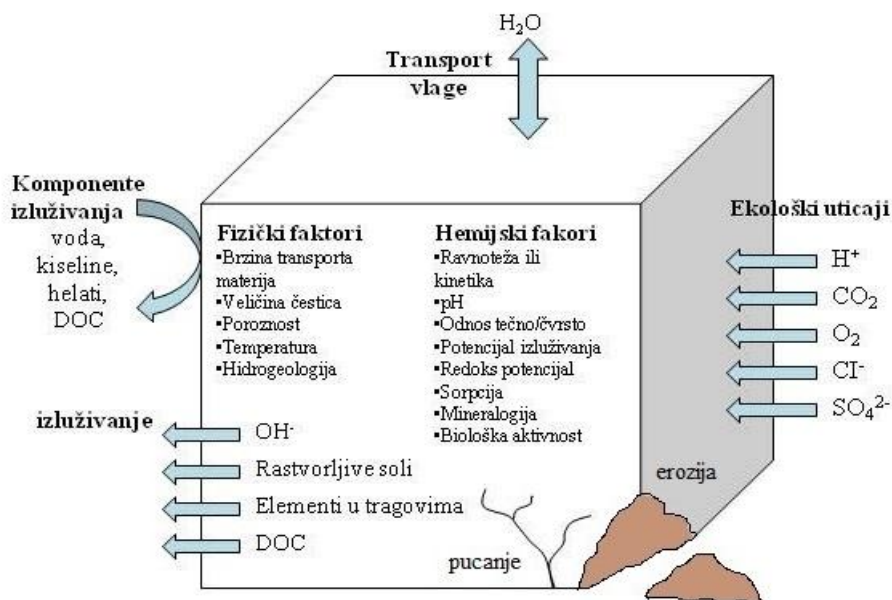
perioda. Značajno ili potpuno oslobađanje u relativno kratkom vremenskom periodu bi predstavljalo neuspeh S/S tehnologije i obično je rezultat neadekvatne karakterizacije lokacije ili zagađujućih materija, lošeg dizajna ili loše primene imobilizacionih agenasa za S/S tretman.

Istraživanje strukturnog integriteta monolita primenom stabilizacije i solidifikacije dovelo je do zaključka da se svojstva tretiranog materijala obično ne menjaju značajno, a ukoliko se svojstva promene, te promene ne utiču na performance tretmana. Međutim, direktna procena strukturalnog integriteta monolita može biti opravdana ako podaci o podzemnim vodama pokazuju neočekivano povećanje koncentracija zagađujućih materija (*Rezaeimalek i sar., 2017*).

2.9.3. Uticaj sredine na S/S proizvod

Izlaganje S/S materijala spoljašnjim uticajima ima značajne efekte na osobine S/S otpada, naročito u područjima blizu površine. Kombinacija vlažnog/suvog, karbonizacije, reakcije alkalnih agregata, sulfatnih napada smrzavanja/odmrzavanja i ostali stresovi izazvani spoljašnjim uticajima mogu da prouzrokuju značajnu dubinsku strukturalnu degradaciju. Uticaj hemijskih i fizičkih napada na tretirani otpad u velikoj meri zavisi od faktora kao što su permeabilnost, hemijski i mineraloški sastav i mikrostruktura cementne paste (*Okoronkwo i sar., 2018*).

Nekoliko faktora mogu imati ulogu u fizičkim i ekološkim performansama materijala baziranih na cementu, što je šematski prikazano na slici 3. Performanse se oslanjaju na kombinacije ovih faktora, tako da male varijacije u unutrašnjim ili spoljašnjim stresovima ne dovode do ozbiljnijih neželjenih uticaja na tretiranim materijalima.



Slika 3. Interni i eksterni stresovi koji utiču na performanse S/S materijala (Modifikovano od Garrabrants i Kosson, 2005)

Neočekivana osobina izloženog S/S otpada je precipitacija masivnih ploča $Ca(OH)_2$ kristala koji mogu biti prisutni ispod površine. Formiranje ovih relativno velikih kristala pripisana je visokim koncentracijama Ca^{2+} i OH^- i drugih jona koji su se izlužili u pornu vodu kada strukturno degradirani S/S materijal postaje zasićen. Kako se površina suši, kretanje vlage u kombinaciji sa isparavanjem povećava koncentraciju jona porne vode, što rezultuje formiranjem kristala $Ca(OH)_2$ u obliku pločica. Ovakva izluživanja i reprecipitacija lako rastvorljivog alkalnog metala i vezanih anjona dovodi do redistribucije kapaciteta za neutralizaciju kiseline na izloženi S/S otpad (Okoronkwo i sar., 2018).

Eksterni stresovi uključuju one interakcije ili reakcije prikazane izvan kocke na slici 3 koje imaju tendenciju da utiču na dugoročne performanse S/S tretmana. Ovi uticaji mogu da promene hemijska ili fizička svojstva materijala i dugoročno utiču na performanse. Na primer, na fizičku izdržljivost S/S materijala može uticati pucanje monolitne strukture (npr. ciklusi smrzavanja/odmrzavanja ili mehanički pritisci), dok na sposobnost materijala da zadrži zagađujuće materije više utiču hemijske promene (npr. neutralizacija porne vode, reakcija precipitacije, promena u oksidacionom/redukcionom potencijalu) kroz interakciju sa okolinom (Bates i Hills, 2015). Međutim, u zavisnosti od specifičnog stanja

scenarija, mnogi od ovih procesa starenja i degradacije se sporo razvijaju tako da S/S tretman može biti efektan duže vreme.

2.9.4. Imobilizacioni agensi koji se primenjuju u S/S tehnologiji

Imobilizacioni agensi se mešaju sa otpadom koji sadrže zagađujuće materije sa ciljem njihove imobilizacije. Imobilizacija neorganskih zagađujućih materija u sedimentu uključuje i stabilizaciju i solidifikaciju, dok organska svojstva uglavnom uključuju solidifikaciju samo zato što se hemijska veza ne može formirati. Sledeći mehanizmi su identifikovani kao mehanizmi fiksacije koji su uključeni u interakciju neorganskih zagađujućih materija sa otpadom i (ili) vezivima: pH na kojoj dolazi do precipitacije, redoks-kontrolisano taloženje nerastvorljivih jedinjenja, sorpcioni potencijal i inkorporacija u kristalne komponente cementne matrice (Kogbara, 2014). Iako organske zagađujuće materije nisu u osnovi stabilizovani, sistemi na bazi cementa koji su aktivni na sobnoj temperaturi i pritiscima u vodenim sredinama su uključeni u nekoliko organskih reakcija. To uključuje hidrolizu, oksidaciju, redukciju i formiranje organskih soli. Organska materija, kao što je humus može usporiti hidrataciju cementa zbog delovanja fulvinske i karbonske kiseline. Ovo takođe može imati negativan uticaj na karakteristike cementne matrice (Kogbara, 2014).

Svrha mešanja S/S materijala sa vezivima je da se zagađujuće materije stabilizuju i/ili solidifikuju, imobilizujući ih sa vezivima (tabela 5). Generalno, glavna posledica prisustva zagađujućih materija je izmena svojstava svežih ili očvrstelih veziva. Prilikom mešanja imobilizacionih agenasa sa zagađujućim materijama odvija se usporena hidratacija i rezultuje manjim jačinama u odnosu na nekontaminirana veziva. Pod uslovom da su ovi efekti u okviru kontrolisanih/prihvatljivih granica, činjenica je da su zagađujuće materije imobilisane različitim mehanizmima, jer su podvrgnuti procesu hidrataciji i smanjen je njihov potencijal za izluživanje, ovim tretmanom se mogu postići rezultati koji su potrebni za krajnje odlaganje S/S materijala (Bates i Hills, 2015).

Stabilizacija i solidifikacija se može grupisati u procese sa cementnim reagensima i/ili sa reagensima koji dovode do površinske adsorpcije (termoplastika i organofilne gline ili sintetički polimeri). Cementni reagensi su najčešće komercijalno korišćeni reagensi, delimično zbog niske cene i dostupnosti. Cementni i/ili pozolanski reagensi uključuju Portland cement, leteći pepeo, granulisanе šljake iz peći za spaljivanje, prašinu iz cementnih peći, različite oblike kreča i prašinu od krečnjaka.

Iako se ovi reagensi mogu koristiti pojedinačno ili u različitim kombinacijama, Portland cement je najčešće korišćen aditiv.

Upotreba aditiva može poboljšati efikasnost S/S tretmana za organske materije zajedno sa odgovarajućom tehnikom mešanja. Na primer, adsorpciona svojstva organofilne gline mogu smanjiti izluživanje organskih jedinjenja putem hemijske adsorpcije na česticama gline. Čestice glina nisu uključene u reakcije vezivanja cementa, ali su enkapsulirane u tretirani materijal. Pored organofilne gline, drugi primeri korisnih aditiva uključuju bentonit, aktivni ugljenik, fosfate (Afrin, 2017).

Tabela 5. Veziva i aditivi koji se koriste u tehnologiji S/S tretmana

Veziva/aditivi	Primeri
Aktivni ugalj	Aktivni ugalj u prahu, granulovani aktivni ugalj
Aditivi na bazi betona	Akceleratori, agensi za formiranje pozolanskih materijala
Karbonati	Pepeo na bazi natrijuma (natrijum karbonat), kalcijum karbonat, magnezijum karbonat
Jedinjenja gvožđa i aluminijuma	Natrijum aluminat, aluminijum u obliku praha
Neutralizujući agensi	Kreč, leteći pepeo, natrijum hidroksid, magnzijum hidroksid
Redukciona sredstva	Šljaka iz visokih peći, natrijum borohidrid, fero sulfat
Organofilne gline	Bentonit, montmorilonit, kaolinit
Površinski aktivne materije (PAM)	Emulgatori, natrijum dodecilsulfat
Sulfidi (organski i neorganski)	Gvožđe sulfat, natrijum metabisulfit, natrijum hidrosulfit, sulfit
Mikrosilikati	Silicijum
Rastvoreni silicijum dioksid	Natrijum silikat, kalijum silikat
Fosfati	Kalcijum fosfat (Apatit)

Prilikom razmatranja S/S materijala treba obratiti pažnju na potencijal imobilizacije zagađujućih materija. Ovo razumevanje je važno, jer promene koje se javljaju u S/S materijalima vremenom će uticati na svojstva rastvorljivosti zagađujućih materija i stopu mobilnosti, kao i

fizički integritet materijala (*Okoronkwo i sar., 2018*). Glavne prednosti korišćenja imobilizacionih agenasa pri tretiranju otpada su njihovi kapaciteti za obezbeđivanje hemijske stabilnosti i fizičke čvrstoće. Odgovarajuća veziva se biraju za određenu lokaciju i zagađujuće materije na osnovu kriterijuma projektovanja. Kriterijumi su obično zavisni od osobina krajnjih proizvoda imajući u vidu prirodu materijala i zagađujućih materija koje se tretiraju. Imobilizacioni agensi se generalno mogu podeliti u dve glavne grupe, primarne i sekundarne stabilizirajuće agense (*Kogbara, 2014*).

2.9.4.1. Primarni stabilizirajući agensi

Primarni stabilizirajući agensi imaju veliku primenu u remedijaciji kontaminiranih sedimenata. Ovakvi agensi su okarakterisani kao oni koji mogu da se koriste pojedinačno i u kombinaciji sa sekundarnim stabilizirajućim agensima u cilju postizanja odgovarajućih hemijskih i fizičkih osobina otpadnog materijala. Najčešća vezivna sredstva koja se koriste u S/S tehnologiji su Portland cement, kreč i termoplastični materijali koji uključuju bitumen i sumporni polimerni cement. U mnogim zemljama kreč se primenjuje za stabilizaciju zemljišta sa visokim sadržajem gline zbog promene teksture i smanjenja plastičnosti usled hemijskih interakcija između otpada i kreča (*Furlan i sar., 2018*). Tip hemijskog veziva značajno utiče na dostupnost rastvorljivog kalcijuma, aluminijuma i sulfata. Glavne vrste materijala koje treba razmotriti u tretmanu stabilizacije i solidifikacije su: cement, kreč, kao i pozolanski/cementni materijali.

2.9.4.1.1. Kreč

Upotreba kreča predstavlja verovatno jednu od najstarijih tehnika stabilizacije. Dodavanje kreča u zemljište ili sediment izaziva reakcije katjonske izmene između kalcijuma i izmenjivih katjona minerala gline (*Maubec i sar., 2017*). Kada se doda kreč u sistem sediment/voda, bilo u obliku negašenog kreča $\text{CaO}_{(s)}$ ili kao hidratizirani kreč $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dolazi do promene unutar pora u pomenutom sistemu. U slučaju negašenog kreča prvo se odvija reakcija hidratacije, koja je visoko egzotermna, što dovodi do formiranja hidratiziranog kreča (portlandita) u sistemu sediment/voda (*Vitale i sar., 2016*). Dodavanjem dovoljne količine kreča odvija se pozolanska reakcija između minerala čvrste faze, kalcijuma koji potiče od kreča i vode, proizvodeći cementna jedinjenja sa svojstvima poput

kalcijum-silikat-hidrata i kalcijum-aluminat-hidrata. Ovi hidrati se takođe nazivaju po skraćenicama CH, CAH, CSH i CASH, gde je C=CaO, A=Al₂O₃, S=SiO₂ i H=H₂O. Reakcije su slične onima za cement, ali zahtevaju rastvaranje SiO₂ i Al₂O₃ iz otpadnog materijala (zemljište, sediment). Ova pozolanska reakcija formira čvrst, vodorastvoran gel koji "zacementira" čestice u otpadu (Zhu i sar., 2019) i potencijalno utiče na mobilnost elemenata u tragovima.

Deluje kao cementni agens stvarajući veoma alkalne uslove u kojima silicijum i aluminijum oksidi ulaze u rastvor i reaguju sa raspoloživim kalcijumom da bi se formirali pozolanski proizvodi povećavajući čvrstoću, nepropustljivost i izdržljivost na hemijske napade. U slučaju S/S tehnologije, moguće je dodavanje isključivo kreča kada je u samom otpadu dostupan izvor aluminijum oksida i silikata kako bi se izvršio postupak cementiranja. U suprotnom je neophodno korišćenje dodatnih agenasa. Kreč može da se koristi za povećanje pH vrednosti otpada, smanjenje mobilnosti elemenata u tragovima i biodostupnosti zbog pojačane adsorpcije i/ili taloženja (Lemaire i sar., 2013).

Fizičko-hemijski mehanizmi reakcije stabilizacije, naročito u kratkom roku, još nisu dovoljno istraženi i u literaturi se obično zanemaruju. Efekat u ranoj fazi obično se objašnjava flokulacijom mineralnih čestica glina usled kompresije difuznog dvostrukog sloja i veze u prisustvu kalcijuma (Chemeda i sar., 2015; Vitale i sar., 2016). Međutim, ne postoje detaljne informacije o mehanizmu i vrstama kalcijuma koji su uključeni u proces izmene. Reakcija u ovoj fazi (tj. adsorpcija kalcijuma, modifikacija površinskog naboja i interakcije čestica) je od ključnog značaja za stabilizaciju otpada, jer može uticati na sposobnost mešanja otpada sa krečom, što može uticati na fizičko-mehaničko ponašanje tretiranog otpada u dugoročnom periodu.

Mehanizmi reakcije

Krečnjak (CaCO₃) tretiran na visokim temperaturama (približno 900°C) dovodi do formiranja kalcijum oksida (CaO), obično poznatog kao kreč, u procesu dekompozicije koji oslobađa ugljen-dioksid (CO₂). Kada reaguje sa vodom kalcijum oksid se stabilizuje i postaje hidratizani kreč ili kalcijum hidroksid (Ca(OH)₂) (Matias i sar., 2014).

Ca(OH)₂ se tradicionalno naziva gašeni ili hidratizani kreč. Razlikuje se od trenutno korišćenih hidrauličnih veziva jer postepeno očvrstne zbog reakcije koja se javlja između kreča i CO₂ u atmosferi. Ova reakcija stvara kalcijum karbonat (CaCO₃), polazno jedinjenje kreča i vode koje

se oslobađa istovremeno. Ovaj proces karbonizacije opisan je kao spor proces i na njega može uticati nekoliko faktora kao što je količina vlage (iznad 8% nema vidljivog formiranje CaCO_3), temperatura, koncentracija CO_2 i porozna struktura materijala (*Ventola i sar., 2011*).

Silicijum dioksid (SiO_2) i aluminijum oksid (Al_2O_3) prisutni u pozolaničkim materijalima, kada se kombinuje sa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i vodom (potrebno za hidrataciju) formiraju kalcijum silikat i kalcijum aluminat. Finalni proizvod je u mogućnosti da očvrstne u prisustvu vode s obzirom da se krečni malter stvrdne, jer je izložen vazduhu. Na reaktivnost ovih materijala, koji se obično smatraju pozolanima, može uticati nekoliko karakteristika: količina amornog silicijum dioksida i aluminijum oksida, temperatura i trajanje toplotne obrade, količina i tip originalnih glina, distribucija veličine čestica i specifična površina, uključujući i hemijske reakcije (*Vitale i sar., 2017*). Većina istraživanja pokazuju da pozolanske reakcije uglavnom zavise od dostupnih SiO_2 i Al_2O_3 koji reaguju sa $\text{Ca}(\text{OH})_2$, koji je odgovoran za očvršćivanje kalcijum hidrata (*Matias i sar., 2014*).

Kalcijum silikat hidrati (CSH) mogu biti generisani pozolanskim reakcijama ili mogu biti prirodni kompozitni materijali. Oni mogu biti različito klasifikovati prema dominantnim fazama, kao najčešći su tip I (forma u obliku saća) ili tip II (vlaknasta formacija) (*John i sar., 2018*).

2.9.4.1.2. Cement

Prvo hidraulično vezivo, a danas i najrasprostranjenije u uporabi je cement. Sirovine za proizvodnju cementa, odnosno cementnog klinkera, mogu biti prirodni minerali, ali i industrijski produkti. Polazni materijali moraju sadržati glavne sastojke cementa: kalcijum oksid, silicijum dioksid, komponente s aluminijum oksidom, kao i oksidom gvožđa. Druga važna komponenta za proizvodnju cementa je glina. Glavne komponente u glinama su alumosilikati s ugrađenim OH- jonima i molekulima vode. Hemijski sastav glina znatno varira u odnosu na hemijski sastav čistih glinenih minerala, pa tako, gline sadrže velike količine oksida gvožđa, kvarca, kalcijum karbonata i slično.

Običan Portland cement (OPC) se prvenstveno sastoji od tri- i dikalcijum silikatnih faza (poznate kao alit i belit, respektivno). Kada su izloženi vodi, kalcijum silikati formiraju kalcijum hidroksid i gel kalcijum-silikat-hidrat (CSH), kohezivnu fazu koja je izvor čvrstoće (*Bullard i sar., 2011*). Niska permeabilnost i poroznost (kompaktna mikrostruktura)

onemogućava transport toksičnih tečnosti. Zamena i ugradnja stranih jona dovodi do brojnih nedostataka u CSH strukturi.

Manje faze bogate aluminijumom i/ili gvožđem su prisutne zbog nečistoća u sirovinama koje igraju važnu ulogu tokom procesa kalcinacije pri proizvodnji OPC, ali takođe, mogu u manjoj meri doprineti mehaničkim svojstvima finalnog proizvoda (*Huseien i sar., 2019*).

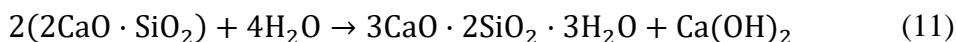
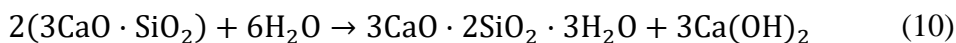
Tretman stabilizacije/solidifikacije sa vezivima na bazi cementa se primenjuje za otpad koji se ne može redukovati, kao što su metali prisutni u industrijskom otpadu i otpadnim vodama. S/S tretman ima za cilj da obezbedi hemijsko okruženje gde zagađujuće materije imaju manju rastvorljivost i fizički matriks niske hidrauličke provodljivosti da bi se minimiziralo izluživanje metala pri uklanjanju otpada ili usled eventualne primene dobijenih S/S proizvoda na bazi cementa (*Roy i Stegemann, 2017*). Cement se često koristi kao sredstvo za remedijaciju za kontaminirane lokacije povećavajući pH vrednost zemljišta, adsorpciju metala i/ili taloženje. Cement može da smanji mobilnost elemenata u tragovima zbog dalje inkapsulacije kao i različitih interakcija elementa u tragovima sa hidratisanim cementnim proizvodima uključujući adsorpciju, koprecipitaciju, mikro inkapsulaciju i hemijsko sjedinjavanje u hidratisane cementne matrikse. Neki od ovih mehanizama takođe mogu biti efikasni pri nižim pH vrednostima. Na primer, utvrđeno je da se silicijum iz cementnog matriksa nije značajno izlužilo pri pH vrednostima iznad 6 (*Huseien i sar., 2019*).

Hidratacija Portland cementa

Hidratacija Portland cementa podrazumeva niz reakcija anhidrovanih kalcijum silikatnih (C_3S - trikalcijum silikat (Ca_3SiO_5), C_2S - dikalcijum silikat (Ca_2SiO_4)) i aluminatnih (C_3A - trikalcijum aluminat ($Ca_3Al_2O_5$), C_4AF - kalcijum aluminoforit ($Ca_4Al_nFe_{2-n}O_7$)) faza sa vodom za dobijanje hidratisane faze (*Huseien i sar., 2019*). C_3S i C_2S reaguju sa vodom i proizvode sličnu vrstu, CSH gel koji je glavni "lepak" koji se vezuje za pesak i čestice zajedno u beton i malter. Tri kalcijum silikat (C_3S) ima odnos molekulskih masa Ca i Si 3:1, dok je ovaj odnos u dikalcijum silikatu (C_2S) 2:1.

Odnos Ca/Si u CSH gelu (proizveden ili od C_3S ili C_2S) varira od 1,30 do 1,80 u zavisnosti od reakcije, a hemijska formula CSH gela je $(CaO)_{1.7}SiO_2(H_2O)_3$ (*Huseien i sar., 2019*). Zbog toga, uvek postoji dodatna količina kalcijuma u sistemu nakon hidratacije C_3S i C_2S koji se talože kao kalcijum hidroksid ($Ca(OH)_2$ ili CH).

Reakcije hidratacije C_3S i C_2S su sažete u sledećim jednačinama (*John i sar., 2018*):



Faktori koji utiču na stabilizaciju/solidifikaciju na bazi cementa

U tretmanu stabilizacije/solidifikacije na bazi cementa najvažniji aditivi su gips, kalcijum hlorid, natrijum karbonat, kalcijum hidroksid, ugljen dioksid i aktivni ugalj. Primena cementa kao imobilizacionog agensa je pogodna jer dovodi do očvršćavanja otpada zbog činjenice da je veća površina dostupna za hidrataciju, više hidratacionih proizvodi se formira za kratak vremenski period, kao i zbog veće početne čvrstoće. Veličina i oblik cementnih čestica utiču na brzinu vezivanja i difuziju rastvorljivih konstituenata nakon solidifikacije (*Saeed i sar., 2012*).

Temperatura može uticati na stepen hidratacije cementa, brzinu reakcije i proizvode cementne hidratacije. Temperatura utiče na transport solidifikovanog otpada i uzrokuje njegovo širenje ili skupljanje.

Kalcijum oksid je svakako jedan od najvažnijih faktora koji određuje termodinamiku i kinetiku CSH formacija, a takođe utiče i na morfološke i strukturne karakteristike CSH gela. Procesi koji troše kalcijum hidroksid, kao što su karbonizacija ili promene u proizvodu rastvorljivosti portlandita (npr. promena temperature, dodavanje soli kalcijuma) mogu uticati na karakteristike CSH gela (*Huseien i sar., 2019*).

Organske materije mogu ispoljavati afinitet prema cementnim česticama ili hidrataciji cementnih proizvoda primenom adsorpcije zbog elektrostatičkih sila, interakcija vodoničnih veza, hemijskih veza i hidrofobnih sila. Adsorbovane organske materije mogu da izmene površinske osobine cementnih čestica, a samim tim i njihove interakcije sa rastvorom, kao i sa drugim česticama cementa. Ovakve organske materije mogu sprečiti vezivanja otpada sa cementnim vezivima, smanjiti njegovu pritisnu čvrstoću i narušiti kratkoročnu ili dugoročnu izdržljivost (*Saeed i sar., 2012*).

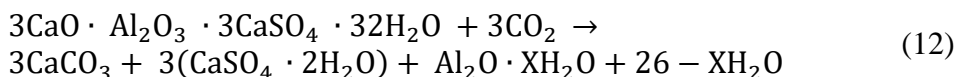
Tip metala, koncentracija metala i sadržaj cementa su glavni faktori koji utiču na hidrataciju cementa i čvrstoću. Nekoliko zagađujućih materija utiče na snagu i hidrataciju cementa (*Zha i sar, 2019*):

- Cd, Cr i Zn su povezani sa povećanim formiranjem etringita, što uzrokuje ekspanziju i pucanje cementa u određenim okolnostima.

- Pb usporava hidrataciju cementa precipitacijom na površini kalcijum silikata i aluminijum silikata kao nerastvorni sulfat i karbonat koji stvaraju nepropusni premaz; Zbog toga, visoke koncentracije olova mogu izazvati slab S/S proizvod.
- Zn sprečava hidrataciju cementa, verovatno zbog hemijskog, a ne fizičkog mehanizma.
- Takođe poznato je da ulja i masti i druga organska jedinjenja smanjuju snagu u smešama cementa usled usporavanja procesa hidratacije.

Karbonizacija

Karbonizacija je sposobna da podstakne razvoj i snagu u otpadu gde je hidratacija značajno usporena. S/S proizvodi koji su podvrgnuti procesu karbonizacije razvijaju veću čvrstoću u poređenju sa otpadom koji nije tretiran. Karbonizacija utiče na osobine oblika cementnog otpada na više načina. Na primer, CSH gel proizvodi koji imaju značajnu ulogu u imobilizaciji toksičnih vrsta bitno su izmenjeni. Ovo se manifestuje kao promena kapaciteta jonske izmene gela kako se nastavlja karbonizacija. Gel postaje progresivno polimerizovan kako OH^- i Ca^{2+} joni učestvuju u proizvodnji CaCO_3 uprkos očiglednom održavanju morfologije (Zha i sar, 2019). Karbonizacija podrazumeva reakciju sa fazama kao što su AFt/AFm (sulfatni i karbonatni fazni produkti hidratacije cementa), CSH gel i $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Karbonizacija CSH gela proizvodi silika gel i CaCO_3 . Karbonizacija etringita je predstavljena u jednačini:



Etringit može biti prisutan u hidratizanim cementnim materijalima i direktno reaguje sa CO_2 za proizvodnju kalcita. Promene zapremine koje prate ovu reakciju mogu pomoći da se popune površine pora, da se poveća gustina proizvoda i poboljša strukturni integritet. Pored toga, neposredna priroda ove reakcije može dovesti do precipitacije kalcijumovih jona koji potiču od karbonata kao što je kalcijum cinkat kada su određene toksične vrste prisutne u rastvoru (Wang i sar., 2018a). Jednačina predstavlja karbonizaciju portlandita:

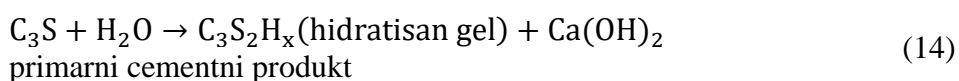


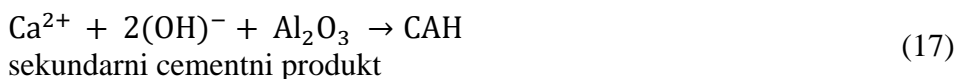
Ugrađivanje otpadnih vrsta u karbonatnu fazu mehanizmom koji uključuje reakcije čvrstog rastvora s kalcitom takođe poboljšava fiksiranje metala. Karbonizacija može da prevaziđe teške efekte retardacije putem ubrzane hidratacije C_3S i rezultuje poboljšanim mehaničkim i hemijskim svojstvima materijala (*Ukwattage i sar., 2015*).

Mehanizam stabilizacije pomoću cementa

Osnovni mehanizam stabilizacije obuhvataju komponente Portland cementa kao što su trikalcijum silikat (C_3S), dikalcijum silikat (C_2S), trikalcijum aluminat (C_3A) i tetrakalcijum aluminoforit (C_4A). Ove četiri komponente su glavne komponente za povećanje čvrstoće tretiranog otpada. Kada porna voda u sedimentu stupi u kontakt sa cementom, reakcija hidratacije cementa se brzo dešava i nastaju primarni cementni proizvodi, odnosno formiraju se hidratizani kalcijum silikati (C_2SH_x , $C_3S_2H_x$), hidratizani kalcijum aluminati (C_3AH_x , C_4AH_x) i hidratizani kreč (*Kiventerä i sar., 2018*).

Prva dva cementna proizvoda su primarni cementni proizvodi, dok se hidrirani kreč deponuje kao zasebna kristalna čvrsta faza. Čestice cementa zajedno vezuju susedna cementna zrna tokom stvrdnjavanja i formiraju očvrtnulu skeletnu matricu koja obuhvata nepromenjene čestice otpada. Osim toga, hidratacija cementa dovodi do porasta pH porne vode koja je uzrokovana disocijacijom hidriranog kreča. Snažne baze reaguju sa silicijumom i aluminijumom u otpadu (koji su inherentno kiseli) koji potiču od minerala gline i amorfnih materijala na površinama čestica gline, na način sličan reakciji između slabe kiseline i jake baze (*Martin i sar., 2017*). Hidratizani silicijum-dioksid i aluminijum-oksidi će zatim postepeno reagovati s jonima kalcijuma oslobođenim usled hidrolize cementa kako bi se formirala nerastvorna jedinjenja (sekundarni cementni proizvodi), koja dovode do očvršćavanja stabilizovanog otpada. Ova sekundarna reakcija je poznata kao pozolanska reakcija. Reakcije koje se javljaju u stabilizaciji sa cementom mogu biti predstavljene u sledećim jednačinama (*Li i sar., 2019a*):





Struktura CSH gela i sposobnost vezivanja teških metala

Glavni proizvod hidratacije silikatne faze, gel kalcijum-silikat-hidrata (CSH) je mešavina slabo kristalizovanih čestica sa različitim morfologijama. Postoje četiri vrste CSH koje se prema morfologiji mogu podeliti na: (1) fibrozne, (2) retikularne mreže, (3) jednaku morfologiju zrna i (4) morfologiju unutrašnjeg proizvoda (*Maddalena i sar., 2019*).

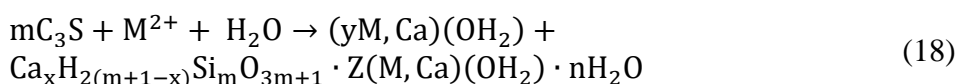
Kalcijum-silikat-hidrat je klasifikovan kao gel visoke (high density-HD) i niske gustine (low density-LD), odnosno, HD i LD CSH, koji se formiraju kao unutrašnji (unutar originalnih granica cementnog zrna) i spoljni proizvodi (u popunjavanju pora). Odnos HD CSH i LD CSH je pod uticajem aditiva, hidratacije i uslova očvršćavanja i ne postoji očigledna razlika u sastavu između HD CSH i LD CSH (*Beaudoin i Odler, 2019*).

CSH gel ima najvećim delom mikroporoznu strukturu, a pore gela stvaraju veliku specifičnu površinu i u velikoj meri kontrolišu sorpciona svojstva. Karbonizacija C_3S rezultuje povećanju kapaciteta zadržavanja katjona teških metala i hidrosilnih jona teških metala zbog velike specifične površine i meta stabilnosti dekalcifikovanog CSH gela i kalcijum karbonata.

Razvijeno je nekoliko modela za adsorpciju kako bi se bolje objasnio unutrašnji mehanizam uključen u S/S procese, npr., model dvostrukog elektrostatičkog sloja (dvoslojni model), model trostrukog elektrostatičkog sloja (troslojni model) i model disperzije naboja. U trostrukom modelu elektrostatičkog sloja, Ca^{2+} joni od inicijalne hidratacije formiraju čvrsto vezani dvosloj sa negativno naelektrisanom CSH površinom. Potom se katjoni teških metala i hidrosilni anjoni usmeravaju ka dvosloju pri čemu se stvara trosloj. U modelu disperzije naboja, joni Ca^{2+} okružuju negativno naelektrisanu CSH površinu i preferentno se adsorbuju tako da formiraju sloj pozitivnog naboja; disperzija drugih kompleksnih jona okružuje površinu. Adsorpcija teških metala inhibira homogenu ili heterogenu nukleaciju i porast proizvoda hidratacije, a u nekim slučajevima poboljšava silikatnu polimerizaciju (*Bullard i sar., 2011*).

Formiranje proizvoda hidratacije i razvoj mikrostrukturnih karakteristika zavisi od procesa u rastvoru, međusobnih reakcija, kao i reakcija čvrste faze (Beaudoin i Odler, 2019). Proizvodi hidratacije Portland cementa čine približno 20-25% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 60-70% CSH i 5-15% drugih faza, uključujući zrna još uvek nehidriranog cementa.

Prosečan odnos Ca/Si za CSH u Portland cementu je približno 1,7, a CSH gel može sadržati Al, Fe i Mg zbog sorpcije ili koprecipitacije (Gartnera i sar., 2017). Manje komponente mogu modifikovati rast kristala supstitucijom u rešetki kalcijum-silikat-hidrata (Beaudoin i Odler, 2019). Skoro sav kalcijum u prirodnim kristalnim fazama kalcijum-silikat-hidrata kao što je tobermorit ($\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$) može se zameniti teškim metalima, npr., kobaltom ili niklom (Maddalena i sar., 2019). Ovi metali mogu, zameniti Ca^{2+} na površini CSH gela. Hrom se može hemijski inkorporirati u sve proizvode hidratacije cementa, primarno zamenjujući i kalcijum i silicijum u CSH gelu. Kada je pH vrednost približno 12,5 tokom hidratacije C_3S u prisustvu teških metala, portlandit precipituje iz rastvora. Ako je prisutna dovoljna količina teških metala, može se desiti precipitacija i koprecipitacija teških metala i kalcijuma formiranjem amorfnih struktura hidroksida. Hidroksidi teških metala mogu zameniti $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u CSH gelu. Predložen je model za ugradnju teških metala u CSH, kao što je prikazano u jednačini (18), a struktura CSH gela može biti u vidu stakla, dok teški metali deluju kao mrežni modifikatori ili mrežni međuproizvodi (Žak i Deja, 2015).



$$\text{m} = 3, 4, 5, 6, 7, 8, \dots; \text{n} > 0; \text{z} > 1$$

Dodavanjem veće količine veziva povećava se snaga vezivanja čestica, usled čega se povećava čvrstoća S/S smeša. U cementu, formiranje kalcijum-silikat-hidrata je uglavnom odgovorno za razvoj čvrstoće i više CSH gela se formira kako se povećava doza veziva. Većina studija o solidifikaciji i stabilizaciji kontaminiranog sedimenta se obično fokusira na snagu i druge parametre performansi u standardnoj starosti sušenja od 28 dana. Međutim, reakcije hidratacije cementa se nastavljaju i nakon standardne starosti sušenja, zbog čega se pritisna čvrstoća povećava sa povećanjem doze veziva i starenja (Kogbara, 2014). Međutim, iako se pritisna čvrstoća povećava sa starenjem sušenja, ona dostiže plato tokom dugog perioda dok se hidratacija cementa završava.

2.9.4.2. Sekundarni stabilizirajući agensi

Sekundarni stabilizirajući agensi uključuju materijale koji nisu individualno efikasni, ali se mogu koristiti u kombinaciji s primarnim vezivima kao što su kreč ili cement (Kogbara, 2014). Ponekad je potreban samo mali procenat cementa ili kreča kao aktivatora, a sekundarni stabilizirajući agens može da sadrži najveći deo veziva usled čega se poboljšava proces stabilizacije.

Neki od najčešćih sekundarnih stabilizatora su granulovana šljaka iz visokih peći (ggbs) koja smanjuje redoks potencijal rastvora i poboljšava izdržljivost S/S otpada u odnosu na konvencionalni cement. Drugi široko korišćeni sekundarni agens za stabilizaciju je leteći pepeo, sintetički pozolan, nastao spaljivanjem uglja. Neke od karakteristika letećeg pepela su: sadržaj nesagoreleg ugljenika na čijoj se površini mogu sorbovati određene zagađujuće materije uključujući organske materije; sposobnost smanjenja potrebe veziva za vodom; pozolanička aktivnost letećeg pepela koja je važna za razvoj snage i smanjenje permeabilnosti S/S materijala u fazama postavljanja i očvršćavanja; i sposobnost da utiče na redoks sredinu (Ma i sar., 2019). U sekundarne stabilizirajuće agense ubrajaju se i prirodni pozolani, organske gline i polimeri.

2.9.4.2.1. Geopolimeri

Poslednjih godina aluminosilikatni geopolimeri su dobili veliku pažnju zbog svojih dobrih fizičkih svojstava kao što su visoka čvrstoća, antikorozijska otpornost na toplotu, dug vek trajanja i visok stepen čvrstoće (Zhang i sar., 2010). U cilju stvaranja aluminosilikatnih geopolimera često se koriste sirovine poput kaolinit gline, metakaolinita, letećeg pepela i pozolana kao što su zeoliti (Yuan i sar., 2016). Metakaolinit se najčešće koristi jer je njegov hemijski sastav jednostavan u poređenju sa drugim zajedničkim prekursorskim materijalima.

Geopolimeri su neorganski polimeri formirani mešanjem čvrstih materijala bogatih aluminosilikatima sa koncentrovanim alkalnim hidroksidom ili alkalnim rastvorom silikata (Zhang i sar., 2010). Geopolimerizaciona reakcija je egzotermna reakcija koja se odvija na atmosferskom pritisku i temperaturi do 100°C i kao rezultat toga dovodi do formiranja kompaktnih, čvrstih materijala karakterističnih po specifičnoj trodimenzionalnoj polimernoj strukturi. Prvi stepen u toj reakciji je formiranje hidroksi kompleksa silicijuma i aluminijuma koji imaju polimerne veze tipa Si-O-Si i Si-O-Al, zatim sledi formiranje

trodimenzionalne alumosilikatne mreže koja sadrži SiO_4 i/ili AlO_4 tetraedare povezane preko zajedničkog jona kiseonika. Poslednja faza u procesu je vezivanje nerastvornih čvrstih čestica u geopolimernu mrežu i očvršćavanje sistema (*Firdous i Stephan, 2019*).

2.9.4.2.2. Leteći pepeo

Leteći pepeo (elektrofilterski pepeo) nastaje sagorevanjem uglja u termoelektranama i toplanama predstavlja otpadni materijal koji se odlaže na deponije - pepelišta u neposrednoj blizini termoelektrana. Prilikom proizvodnje električne struje, posle sagorevanja uglja, najveći deo neorganske materije iz uglja zaostaje kao pepeo. Na dnu peći u manjim količinama zaostaje šljaka, dok se pepeo prikuplja na elektrostatičkim filterima. Zato se i naziva elektrofilterski pepeo, mada je veoma čest i naziv "leteći" pepeo. Pozolanska svojstva letećeg pepela, uključujući i njegov kapacitet vezivanja čini ga korisnim za proizvodnju cementa, građevinskih materijala i betonskih proizvoda.

Leteći pepeo koji zaostaje nakon sagorijevanja uglja ima zadovoljavajući sadržaj silicijuma i aluminijuma, visok udio reaktivne amorfne faze i nizak sadržaj kalcijuma što ga čini pogodnim za uporabu u geopolimernoj tehnologiji (*Sanalkumar i sar., 2019*). Leteći pepeo je inače štetan otpad za čije se zbrinjavanje izdvajaju izuzetno velika sredstva na svetskom nivou, pa je njegova upotreba osim u cementnoj industriji za pripremu geopolimera povoljna i sa ekološkog aspekta.

Tipične komponente letećeg pepela uključuju SiO_2 , Al_2O_3 , CaO i Fe_2O_3 , koje postoje u obliku amorfni i kristalnih oksida ili raznih minerala. Njihov visok procenat omogućava njegovo korišćenje za sintezu zeolita i taloženje silicijuma. Druge važne karakteristike letećeg pepela kao što su veličina čestica, poroznost, kapacitet zadržavanja vode i specifična površina čine ga pogodnim za upotrebu kao adsorbenta (*Hassan i sar., 2019*).

Dominantne mineralne faze su kvarc, kaolinit, ilit i siderit. Kvarc i mulit su glavni kristalni konstituenti letećeg pepela sa niskim sadržajem kalcijuma, dok se leteći pepeo sa visokim sadržajem kalcijuma sastoji od kvarca, trikalcijum-aluminata (C_3A), kalcijum-metasilikata, CaSiO_4 (CS) i kalcijum-sulfoaluminata (C_4AS) (*Sanalkumar i sar., 2019*).

Leteći pepeo se često koristi kao jeftin adsorbent za uklanjanje teških metala. Među tim jonima metala najčešće su istraženi Ni, Cr, Pb, As, Cu, Cd i Hg. Sadržaj kreča (kristalni CaO) u letećem pepelu predstavlja značajan faktor koji utiče na adsorpciju Cr (VI) i Cd (II), odnosno,

efikasnost letećeg pepela kao adsorbenta se poboljšava povećanjem sadržaja kalcijuma (CaO). Takođe, ispitana je selektivna adsorpcija letećeg pepela na različitim jonima metala (Na, K, Mg, Ca, Cu, Cd, Mn, Hg, Cr, Pb, i Fe) (Youcai, 2017). Leteći pepeo i mešavina letećeg pepela i kreča su pogodni za uklanjanje Cu, Ni, Zn, Cd i Pb (Shaheen i sar., 2014).

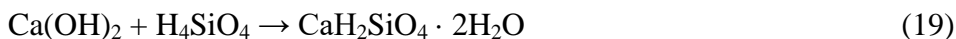
Korišćenje Ca(OH)_2 kao aditiva za sintezu letećeg pepela na bazi geopolimera dovodi do formiranja CSH gela. Adsorpcija, niska permeabilnost, sprečavanje migracije tečnosti i prisustvo mikropora gela su među odlučujućim faktorima koji utiču na visoki potencijal imobilizacije. Pretpostavlja se da je formiranje kalcijum-silikat-hidrata (CSH) odgovorno za poboljšano uklanjanje metala, kao i za smanjenje desorpcije. Dodavanje šljake, koja predstavlja otpad iz procesa ekstrakcije gvožđa iz sirove rude, može poboljšati reaktivnost letećeg pepela tokom geopolimerizacije (Hassan i sar., 2019).

2.9.4.2.3. Pozolani

Prvobitno, izraz "Pozolan" se odnosio na vulkanski pepeo pronađen u blizini grada Pozzuoli u Italiji, kao i u proizvodnji cementnih proizvoda u doba rimskog carstva. Oni obuhvataju širok spektar materijala, prirodnih i veštačkih. Prirodni pozolani uključuju piroklastične stene i razne sedimentne materijale, kao što su škriljci ili dijatomejska zemlja (Firdous i sar., 2018). Veštački pozolani mogu biti proizvedeni termičkom aktivacijom kaolinit gline za dobijanje metakaolinita ili mogu biti dobijeni kao otpad ili nusprodukt od procesa sagorevanja kao što je dobijanje letećeg pepela iz uglja. Cementne karakteristike poznate su kao pozolanska svojstva koja zavise od količine reaktivnog SiO_2 i Al_2O_3 dostupnog u aluminosilikatu. Zbog pozolanskih svojstava prirodni pozolan se široko koristi kao dodatni cementni materijal u industriji Portland cementa.

Zbog visokog sadržaja amorfnog silicijum-dioksida i njegove finoće, ovaj materijal obično reaguje sa krečom u prisustvu vode i formira nova jedinjenja relativno niske rastvorljivosti (Gillot, 2014). Pozolani su postali generički pojam za bilo koje silikatne i/ili aluminozne materijale koji pokazuju slično ponašanje (ASTM, 2012).

Pozolanska reakcija se odvija između kalcijum hidroksida, takođe poznatog kao portlandit (Ca(OH)_2) i silicijumove kiseline (H_4SiO_4 ili Si(OH)_4), pri čemu je proizvod ove reakcije gel kalcijum-silikat-hidrat (CSH):



Pozolanski materijal se sastoji od SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO i SO_3 . Da bi se formirao pozolanski cement, 15-40% pozolanskog materijala se dodaje u Portland cement. Visok sadržaj SiO_2 iz pozolanskog materijala reaguje sa Ca(OH)_2 iz cementa i formira hidratizirani kalcijum-silikatni gel koji je primarni agens stezanja cementa. Silikatna jedinjenja prisutna u cementu se nalaze samo u obliku tri-kalcijum silikata (C_3S) i di-kalcijum silikata (C_2S). Portland cement sadrži određeni procenat C_3S i C_2S koji daje određenu količinu Ca(OH)_2 . Zbog toga, specifična količina letećeg pepela hemijski reaguje sa specifičnom količinom Ca(OH)_2 i formiraju sekundarni CSH gel (*Jamil i sar., 2013*).

2.9.4.2.4. Gline

Poznato je da su prirodne gline proizvodi starenja stena, sačinjene uglavnom od fine strukture minerala, koje imaju osobine plastike pri određenom sadržaju vode koje očvrstnu prilikom sušenja. Pojedina svojstva gline su poznata još od davnina pri čemu je glina veoma rano eksploatisana, naročito gline koje su korišćene za izradu keramike, opeke i crepova. Fulerova zemlja (uglavnom kalcijum montmorilonit) ima svojstva adsorbenta i kapacitet izmene jona, a bentonit (natrijum montmorilonit) se intenzivno koristi da obezbedi potreban stepen plastičnosti (*Rouquerol i sar., 2014*).

Njihove ukupne hemijske kompozicije i teksture variraju na različitim lokalitetima, što zavisi od njihovog geološkog porekla i prisustva organskih i neorganskih primesa. Minerali koji se nalaze u glini su generalno silikati veličine manje od 2 μm . Mala veličina čestica i njihova jedinstvena kristalna struktura daju glini posebna svojstva, uključujući kapacitet izmene katjona, plastično ponašanje pri vlažnim uslovima, katalitičke mogućnosti i bubrenje, kao i nisku permeabilnost (*He i sar., 2019*). Minerali gline su najčešće filosilikati ili slojeviti silikati. Pojam filosilikati se primenjuje na širokoj grupi vodenih silikata sa slojevitom struktura. Bitne komponente filosilikata su 2D strukture tetraedara i oktaedara atoma ili jona kiseonika (*Ndlovu i sar., 2013*). Koordinacioni atom (ili katjon) u centru tetraedra je najvećim delom silicijum, ali takođe mogu biti prisutni Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} ili Fe^{2+} . Pored minerala gline, mogu da sadrže organska jedinjenja, rastvorljive soli, čestice kvarca, pirit, kalcit, druge neglinene minerale i amorfne komponente.

Gline imaju važnu ulogu u životnoj sredini delujući kao prirodni “sakupljači” zagađujućih materija vezivanjem katjona i anjona putem jonske izmene, adsorpcije ili oba procesa. Gline sadrže izmenljive katjone i anjone, a najčešći katjoni i anjoni koji su prisutni na površini glina su Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- . Ovi joni mogu biti zamenjeni drugim jonima relativno lako, bez uticaja na strukturu gline. Velika specifična površina, hemijska i mehanička stabilnost, slojevita struktura i visok kapacitet katjonske izmene (CEC) ukazuju da su gline odlični adsorbentni materijali (*Mana i sar., 2017*).

Čestice gline mogu da adsorbuju anjone, katjone, nejonske i polarne zagađujuće materije iz prirodnih voda. Zagađujuće materije se akumuliraju na površini gline što dovodi do njihove imobilizacije kroz procese jonske izmene ili jon-dipolnih interakcija. Ponekad se polutanti mogu zadržati kroz H-vezivanje, van der Valsove interakcije ili hidrofobnim vezivanjem koje proističu iz jakih ili slabih interakcija. Snaga interakcija određuje se različitim strukturnim i drugim karakteristikama minerala gline (*Mana i sar., 2017*).

Svojstva i klasifikacija gline

Gline su veoma rasprostranjene sedimentne stene, a sastoje se od minerala glina i raznih primesa. Među mineralima glina najvažniji su kaolinit, ilit, montmorilonit i drugi silikati aluminijuma. U glinama može da preovlada jedan od minerala glina i tada su to monomineralne gline, ili je nekoliko minerala zastupljeno u približnim količinama koje se nazivaju polimineralne.

Sitne čestice glina koje su prisutne u prirodi na površini Zemlje sačinjene su uglavnom od silicijum-dioksida, aluminijum-dioksida, vode i stena oštećene vremenskim prilikama (*Zhou i Keeling, 2013*). Glina ima svojstvo da pokaže plastičnost kroz promenljive opsege sadržaja vode, koja može da očvrsne kada se osuši (*Das, 2012*). Glina ravnomerno disperguje i formira talog u kontaktu sa vodom, a njeno mešanje sa vodom dovodi do formiranja smeše u obliku blata koja se potom suši i formira relativno čvrstu smešu.

Upotreba gline kao adsorbenta ima brojne prednosti u odnosu na druge komercijalno dostupne adsorbente u smislu nižih cena, velike dostupnosti u prirodi, velike specifične površine, odličnih adsorpcionih svojstava, netoksičnosti prirode i velikog potencijala za razmenu jona (*Valášková, 2015*). Zbog niske cene gline postoji prednost u korišćenju gline kao adsorbenta. Većina minerala gline su negativno naelektrisane, veoma

efikasne i široko primenljive za adsorpciju katjona metala zbog njihovog visokog kapaciteta izmene katjona, velike specifične površine i obima pora. Sorpcija teških metala od strane minerala gline obuhvata niz kompleksa adsorpcionih mehanizama; direktno vezivanje katjona metala sa površinom minerala gline, površinsko kompleksiranje i razmena jona (*Ndlovu i sar., 2013*).

Glavni elementarni sastav minerala gline

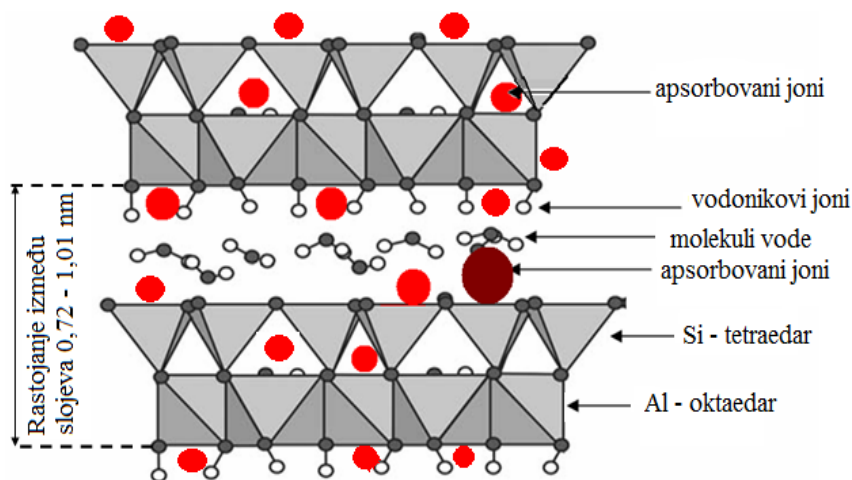
Zajednička karakteristika za sve minerale glina je 2D polimerna ploča koja se sastoji od međusobno povezanog SiO_4 tetraedra. Kod ovih siloksana, O-Si-O, heksagonalne (ili tetraedarske) ploče su izgrađene od tri do četiri dostupna atoma kiseonika na uglovima tetraedra. Preostali rezervni atomi kiseonika su usmereni daleko (nagore ili nadole) od svake ploče (*Valášková, 2015*). Druga važna komponenta je oktaedarska ploča koja je sačinjena od kiseonika i atoma metala, koji su tipično aluminijum ili magnezijum (jer je Al prisutan u većini minerala gline koji se često nazivaju aluminosilikati). Oblast između heksagonalnih i oktaedarskih ploča sastoji se od zajedničkih atoma kiseonika koji se nalaze na vrhu u tetraedru i takođe nekih hidroksilnih grupa (*Mana i sar., 2017*). U jednoj grupi minerala gline, jedna oktaedarska ploča je direktno vezana za jednu silikatnu ploču, dajući vrstu minerala tipa 1:1, odnosno dvoslojnu elementarnu strukturu. U drugoj glavnoj grupi glina, jedna oktaedarska ploča se nalazi između dve silikatne ploče, dajući vrstu minerala tipa 2:1, tj. troslojnu strukturu (*Rouquerol i sar., 2014*).

Pojedinačne čestice minerala gline sastoje se od velikog broja slojeva, koji su u nekim sistemima razdvojeni međuslojnim materijalima. Pojedinačni slojevi se drže zajedno sekundarnim silama (npr. van der Valsovim silama, vezivanjem vodonika ili slabim elektrostatičkim privlačenjem) (*Rouquerol i sar., 2014*).

Kaolinit

Najpoznatiji primer gline tipa 1:1 (dve ploče) je kaolinit. Idealna struktura kaolinita data je na slici 4. Gornje i donje bazalne površine sloja dve ploče su sasvim drugačije, a ponavljanje i udaljenost slojeva, ili c-rastojanje, iznosi oko 0,72 nm, što predstavlja rastojanje između centralnih atoma u dva susedna sloja (*Mbey i sar., 2019*). Ovo je približno isto kao zbir atomskih radijusa i stoga u idealnoj strukturi nema dovoljno prostora za smeštanje bilo kog međuslojnog materijala kao što

je voda. U savršenom dvoslojnom kristalu kaolinita sastav jedinične ćelije je $[Al_2(OH)_4(Si_2O_5)]_2$, ali u većini ovih glina postoje nedostaci delimično zbog izomorfne supstitucije silicijuma od strane aluminijuma i drugih manjih atoma. Višak negativnog naelektrisanja se kompenzuje katjonima smeštenim na spoljašnjoj površini kristalne rešetke (Rouquerol i sar., 2014).



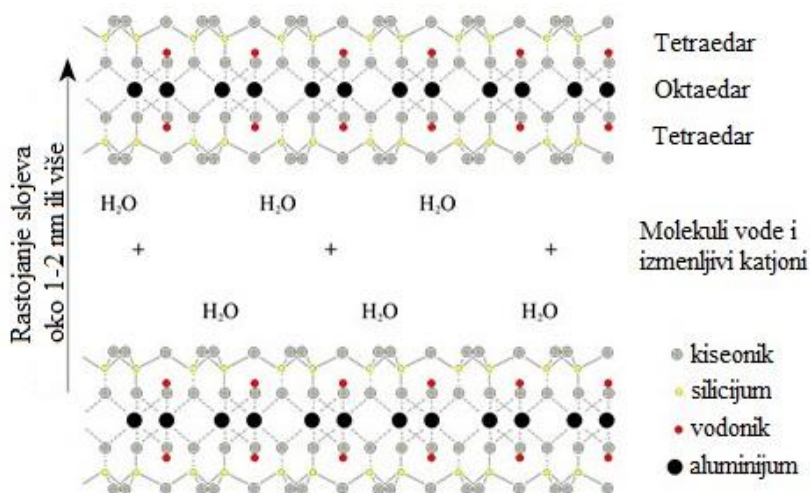
Slika 4. Struktura kaolinita

Kaolinit je čist aluminijumski silikat sa vodom - $Al_2Si_2O_5(OH)$ i joni silicijuma i aluminijuma se u njegovoj kristalnoj rešetki ne zamenjuju, već grade naizmenične slojeve. Vrhovi tetraedara silicijuma i susedni slojevi oktaedarske ploče uređeni su tako da formiraju zajednički sloj (Brigatti i sar., 2013). Rastojanje između ovih slojeva je malo, tako da nije moguće prisustvo stranih jona ili molekuli vode. Zbog toga je kaolinit dosta čist u prirodi i ne bubri u dodiru sa vlagom iz vazduha. Kaolinit nastaje transformacijom alumosilikata pod uticajem hladnih ili toplih rastvora (Mbey i sar., 2019).

Montmorilonit

Montmorilonit je glina tipa 2:1, koja nastaje površinskim raspadanjem alumosilikata ili hidrotermalno na niskim temperaturama. Spada u grupu smektita, a po sastavu je hidratizani alumosilikat - $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$, s tim što deo Al jona (skoro polovina) može da bude zamenjen magnezijumom ili feri-gvožđem (Zhu i sar., 2016). Za razliku od kaolinita, montmorilonit ima troslojnu kristalnu rešetku (slika 5). Između

dva sloja koja su izgrađena od SiO_4 grupa nalazi se sloj u koji su ugrađeni joni Al^{3+} , Mg^{2+} i Fe^{3+} . Rastojanje između dve troslojne lamele je mnogo veće nego kod kaolinita, tako da se između njih mogu ugraditi joni veoma velikih radijusa kao na primer K^+ ili čak molekuli vode. Rezultat ovoga je što montmorilonit poseduje izraženu higroskopsnost i usled upijanja vlage iz vazduha povećava svoju zapreminu i do tri puta. Vezivanje između dva sloja silicijuma je veoma slabo, što omogućava molekulima vode i izmenjivim jonima da se ugrade između slojeva, što dovodi do povećanja kapaciteta bubrenja (Zhao *i sar.*, 2019).



Slika 5. Struktura montmorilonita

Bentonit

Natrijum bentonit je ime za rudu čiji je glavni sastojak natrijum montmorilonit. Bentonit je alumosilikatna glina sačinjena od koloidalnih i plastičnih gлина. Dominatni mineral bentonita je montmorilonit i čini bar 70% njegovog sastava i spada u grupu smektita. U zavisnosti od prirode njihove geneze, bentonit sadrži mnoštvo pomoćnih minerala (Kim *i sar.*, 2017), uglavnom kvarc, feldspat, kalcit i ilit (Boylu *i sar.*, 2010; Sampatakakis *i sar.*, 2013). S obzirom da se sastoji od više minerala, nema hemijsku formulu, pa je uopštena hemijska formula $(\text{Al}, \text{Mg})_2[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{Na}, \text{Ca})_x \cdot n(\text{H}_2\text{O})$.

Karakteristike bentonita zavise od količine smektita i od prisutnih izmenjivih katjona u međuslojnom prostoru (Hanuláková *i sar.*, 2013). Bentonit je dobar adsorbent zahvaljujući svojim strukturnim

karakteristikama, a glavne karakteristike ovih materijala su visok katjonsko izmenjivački kapacitet, kapacitet bubrenja i mala hidraulična provodljivost (*Hanuláková i sar., 2013; Sidhoum i sar., 2013*).

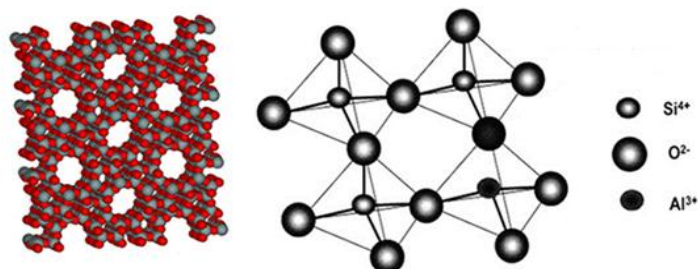
Postoji nekoliko tipova bentonita koji su nazvani na osnovu dominantnog izmenljivog katjona u montmorilonitu; tj, natrijum ili kalcijum vrsta. Izmenom katjona (ulaz natrijuma, izlaz kalcijuma) povećava se rastojanje između slojeva u strukturi bentonita omogućavajući ulazak vode (*Borrelli i sar., 2013*) pri čemu bentonit u dodiru s vodom pokazuje svojstvo gela. U rešetki dolazi do viška negativnog naelektrisanja zbog razmene jona silicijuma, pa se rešetka uravnotežava katjonima Na^+ , K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} u međuslojnom prostoru. Do izmene katjona dolazi zbog slabih veza, pa bentonit ima visok kapacitet katjonske izmene.

2.9.4.2.5. Zeolit

Zeoliti su kristalni, mikroporozni, hidratirani aluminosilikati alkalnih ili zemnoalkalnih metala koji se strukturno sastoje od SiO_4 tetraedara. Empirijska formula za zeolit je $\text{M}_{2/n}\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot y\text{SiO}_2\cdot w\text{H}_2\text{O}$, gde je y 2-200, n je katjonska valenca, a w predstavlja vodu koja se nalazi u intrakristalnim kanalima zeolita (*Flanigen i sar., 2010*). Na slici 6 je prikazana struktura zeolita. Osnovne jedinice za zeolitnu strukturu su tetraedri $[\text{SiO}_4]^{4-}$ i $[\text{AlO}_4]^{5-}$ čiji su ugaoni položaji važni za formiranje različitih otvorenih struktura. Ove jedinice se u prostoru povezuju preko zajedničkih atoma kiseonika. Tetraedri formiraju "kaveze" koji povezuju pore određenih veličina, a u zavisnosti od strukturnog tipa, veličine pora su u opsegu od 0,3-1 nm (*Koohsaryan i Anbia, 2019*).

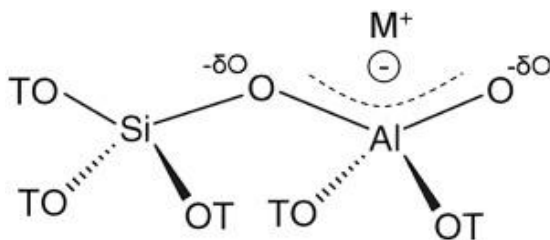
Jon aluminijuma je dovoljno mali da zauzme poziciju u centru tetraedra od četiri atoma kiseonika. Aluminijum zamenjuje silicijum u tetraedarskim lokacijama i kao rezultat toga, $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ ima negativno naelektrisanje. Naelektrisanje je uravnoteženo katjonima (natrijum, kalijum ili kalcijum) koje se nalaze u kanalima i porama zajedno sa molekulima vode. Ovi katjoni se mogu zameniti određenim katjonima u rastvorima kao što su olovo, kadmijum, cink i mangan (*Mudasir i sar., 2016*). Činjenica da su joni koji se mogu zameniti primenom zeolita relativno bezbedni (natrijum, kalcijum i kalijumovi joni) čini ih posebno pogodnim za uklanjanje jona teških metala iz industrijskih otpadnih voda. Budući da se katjoni mogu supstituisati, zeolit ima svojstva katjonske izmene slične kao filosilikati, ali pošto je tetraedarska struktura kod zeolita rigidna i veličina pora je fiksna, manji katjoni mogu da se kreću u porama i izvan pora, dok veći katjoni ne mogu. Stoga, zeolite često

nazivaju "molekulskim sitima" zbog njihovih veoma selektivnih katjonsko izmenjivačkih svojstava (Papa i sar., 2018).



Slika 6. Struktura zeolita

Katjoni su mobilni i generalno podvrgnuti razmeni jona, a molekuli vode mogu biti uklonjeni reverzibilno, primenom toplote i prolaskom kroz mikropore i šupljine koje sačinjavaju 50% zapremine kristala (Johnson i sar., 2014). Zbog elektrostatičkih sila nije moguće formiranje Al-O-Al veza. Usled slabih elektrostatičkih interakcija sa alumosilikatnom rešetkom ovi katjoni su mobilni, pa se u kontaktu sa rastvorom lako vrši izmena jona iz rastvora što zeolitima pruža svojstvo jonoizmenjivača. U kanalima i šupljinama su smešteni i molekuli vode koji se mogu reverzibilno desorbovati što zeolitima daje osobine slične sredstvima za sušenje. Bazičnosti jonske izmene zeolita leži u činjenici da prisustvo aluminatnih anjona $[AlO_4]^-$ u zeolitnoj strukturi zahteva stabilizaciju takvog negativnog naelektrisanja sa katjonima (Almeida i sar., 2012), koje su na slici 7 predstavljene kao M^+ .



Slika 7. Stabilizacija zeolita sa katjonima (van Bokhoven i Danilina, 2010)

Struktura zeolita je slična kavezu koja je pogodna za razmenu jona. Međutim, izmena katjona i adsorpcija CO_2 su kompleksni procesi zbog porozne strukture zeolitnih čestica, unutrašnjih i spoljašnjih površina,

minerološke heterogenosti, kristalnih ivica i drugih površinskih nesavršenosti (*Alshaaer i sar., 2015*). Mešanje sa amorfnim geopolimernim matriksom može poboljšati adsorpcioni potencijal zahvaljujući selektivnosti adsorpcije geopolimera prema CO₂ (*Minelli i sar., 2016*) i metalnim jonima (*Cheng i sar., 2012*).

Različiti zeoliti imaju različite kristalne strukture koje proizilaze iz varijacija u sastavu, distribucije i uređivanju Si-O-Al ili Si-O-Si veza u njihovom strukturnom okviru (*Sastre i sar., 2010*). Razlike postoje i u Si/Al odnosu unutar samog zeolita i među različitim vrstama zeolita koji rezultuju varijacijama u položaju, količini i raspodeli gustine negativnog naboja u strukturalnim okvirima, kavezima ili porama različitih prečnika, prirode ili u odsustvu vode za hidrataciju ili drugih liganda, kao i prisustvo i položaj katjona (*Su i sar., 2012*). Katjoni teških metala kao što su Cs, Ag, Cd, Pb, Zn, Ba, Sr, Cu, Hg, Co i Cr imaju afinitet da se vežu u zeolitnu strukturu, iako njihova selektivnost za razmenu zavisi od molekulske veličine katjona, njihove relativne koncentracije u medijumu povezanim sa procesom i molskog Si/Al odnosa zeolitne strukture (*Jha i Singh, 2011*).

2.10. Primenjeni laboratorijski testovi

2.10.1. Pseudo-ukupni sadržaj metala

Ukupni sadržaj metala u sedimentu odražava geološko poreklo i loši su pokazatelji mobilnosti ili biodostupnosti. Odgovarajuća procena zagađenja na sadržaj metala može se uraditi merenjem pseudo-ukupnog sadržaja metala primenom digestije jakim kiselinom ili carskom vodom (*Relić i sar., 2011*). Pseudo-ukupan sadržaj metala daje procenu potencijalno rastvorljivog ili mobilnog sadržaja metala, odnosno maksimalni sadržaj elemenata koji se mogu potencijalno mobilizovati. Izluženi metali nisu deo silikatne matrice i inkorporirani su u sediment iz vodenog rastvora procesima kao što su adsorpcija i organska kompleksacija.

2.10.2. Laboratorijski testovi izluživanja

Izluživanje je definisano kao oslobađanje sastojaka iz čvrstog materijala u vodenu fazu usled kontakta sa vodom. Testovi izluživanja se koriste za praćenje koncentracija zagađujućih materija koje su prisutne u čvrstom materijalu pod određenim laboratorijskim uslovima u cilju ispitivanja

njihove moguće mobilnosti (Kosson i sar., 2014). Podaci prikupljeni testovima izluživanja nisu direktno reprezentativni za izluživanje na terenu, ali pružaju korisne informacije za procenu uticaja izluživanja iz materijala prilikom njegovog upravljanja na terenu, oponašajući spoljašnje uslove. Izluživanje u vodenu fazu se može utvrditi konstitutivnom podelom tečnosti i čvrste materije (uključujući rastvorljivosti, adsorpciju čvrste faze, vodene komplekse, itd.), fizičkim osobinama materijala koje ograničavaju transport, uslovima u kojima se postiže ravnoteža i osobinama kontaktne tečnosti.

Čvrsti materijali od interesa mogu biti zemljišta ili sedimenti, otpad (gradski, industrijski, građevinski ili nuklearni materijal), tretirani otpad (npr. otpad stabilizovan cementom, proizvodi iz različitih fizičkih/hemijskih/toplotnih postupaka), sekundarni materijali koji mogu da imaju korisnu upotrebu (npr. šljaka, leteći pepeo u obliku uglja) ili građevinski materijali (Tiwari i sar., 2015). Izvor i sudbina vode (i bilo kakvih oslobođenih sastojaka) mogu uključivati podzemne, površinske vode ili sakupljene procedne vode.

U kontekstu životne sredine, izluživanje predstavlja oslobađanje hemijskih vrsta ili jedinjenja iz čvrstog materijala u kontaktu sa vodom. U životnoj sredini, voda može biti rezultat infiltracije kišnice kroz tlo ili direktni kontakt materijala sa podzemnim ili površinskim vodama. Zagađujuće materije koji se izluže u vodu imaju potencijal da kontaminiraju tlo ili da dospeju u podzemne ili površinske vode. Dva procesa koja uzrokuju oslobađanje zagađujućih materija iz čvrstog materijala u vodu su:

1. Hemijski procesi (rastvaranje minerala, adsorpcija, dostupnost);
2. Procesu fizičkog transporta (advekcija, površinsko ispiranje i difuzija).

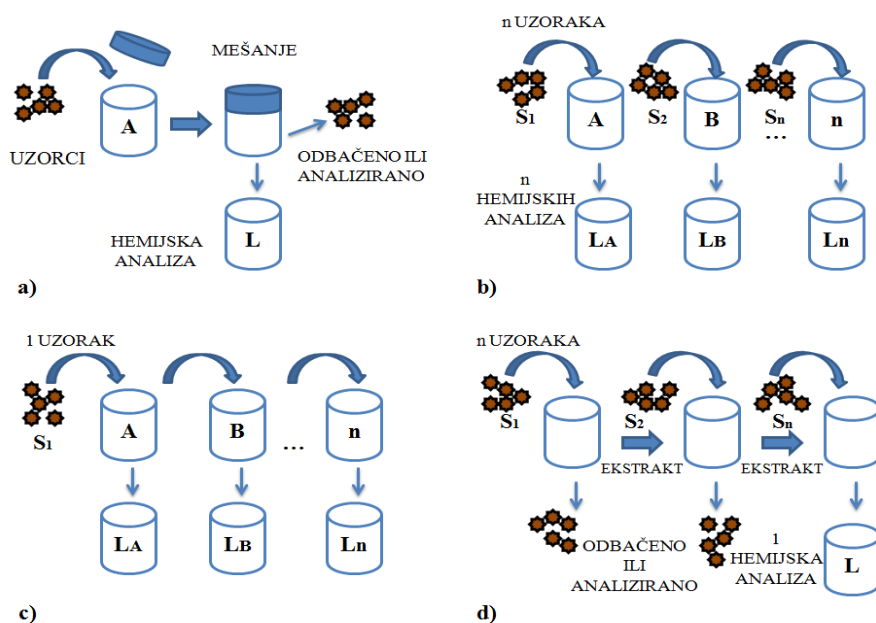
U praksi, obično kombinacija hemijskih i fizičkih procesa dovodi do oslobađanja zagađujućih materija u vodenu fazu. Brzina i stepen oslobađanja neorganskih zagađujućih materija iz čvrstih materijala kontrolišu se kombinacijom fizičkih i hemijskih procesa koji zavise od svojstava čvrstog materijala, uslova izloženosti životne sredine ili scenarija i specifičnih zagađujućih materija sadržanih u materijalu.

Tokom proteklih nekoliko decenija razvijen je i sproveden veliki asortiman testova za izluživanje (Townsend i sar., 2016). Testovi izluživanja se mogu podeliti na nekoliko kategorija:

- Statički difuzioni testovi (tank testovi),
- Dinamički difuzioni testovi (modifikovani tank testovi),
- Batch (statički) testovi izluživanja za drobljeni materijal,
- Perkolacioni testovi uzvodnog protoka (testovi u kolonama),
- Batch (statički) testovi izluživanja za monolitne uzorke, i
- Testovi izluživanja monolita sa magnetnom agitacijom

Serijski ekstrakcionih testova uključuju uvođenje otpadnog materijala (usitnjenog do određene veličine) u bočicu ili drugu zatvorenu posudu, potom se otpad dovede u rastvor za ekstrakciju (kao što je dejonizovana voda) i vrši mešanje nakon čega se mere koncentracije za zagađujuće materije koji imaju potencijalno negativne uticaje. Tank testovi su podskupovi testova za izluživanje koji uključuju potapanje monolitnog ili kompaktnog uzorka granulovanog otpada u rezervoar. Za razliku od većine testova za izluživanje, tank test ne rotira posudu za izluživanje, već se vrši difuzija hemikalija iz materijala tokom vremena. Tank testovi obično procenjuju oslobađanje zagađujućih materija iz materijala u monolitnom obliku ili kao kompaktni granularni uzorak (kako bi se predstavili fizički uslovi koji bi se javljali u stvarnim uslovima) i kao takvi mogu pružiti važne podatke o oslobađanju elementarne mase iz otpadnog proizvoda kao funkcija vremena i pomoć u identifikaciji mehanizama oslobađanja zagađujućih materija (*Tiwari i sar., 2015*). Na slici 8 su šematski prikazani laboratorijski testovi izluživanja koji uključuju:

- a) Šaržni ekstrakcioni test sa mešanjem - testovi sa jednom (*eng. single*) ekstrakcijom (jedan uzorak, jedno sredstvo za izluživanje)
- b) Paralelni šaržni test - paralelne ekstrakcije (n uzoraka, n rastvora za izluživanje)
- c) Sekvencijalni hemijski ekstrakcioni test - sekvencijalne ekstrakcije (jedan uzorak, n rastvora za izluživanje)
- d) Koncentracioni test u fazama - „*Build – up*“ ekstrakcije (n uzoraka, jedan rastvor za izluživanje)



Slika 8. Šematski prikaz laboratorijskih ekstrakcionih testova izluživanja

Najčešće primenjivani testovi izluživanja su: TCLP test (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, USEPA Metod 1311, 2003), SPLP test (Synthetic Precipitation Leaching Procedure, USEPA Metod 1312, 2003), WET test (California Waste Extraction Test, Townsend i sar., 2003), MEP test (Multiple Extraction Procedure, USEPA metod 1320). Testovi izluživanja se tipično koriste za jednu od dve namene: klasifikaciju i tretman opasnog otpada ili za procenu upotrebe ili odlaganja otpada.

Testovi u kolonama su još jedan tip testova za izluživanje koji se koriste za proučavanje procesa izluživanja iz otpadnog materijala. Test uključuje kontinualni protok kroz otpadni materijal postavljen u kolonu. Za razliku od laboratorijskih testova za izluživanje, koji se izvode pod kontrolisanim uslovima (npr. pH, odnos tečno/čvrsto, vreme kontakta), test u kolonama je dizajniran da simulira stvarne uslove na terenu. Testovi u kolonama se često koriste kako bi se ispitala sudbina i kretanje pesticida, soli, nutrijenata i teških metala u životnoj sredini (Townsend i sar., 2016). Primenuju se za proveru laboratorijskih testova za izluživanje i za bolje predviđanje oslobađanja zagađujućih materija u okolinu. Ovi testovi su skuplji od tradicionalnih testova izluživanja, a eksperimentalni uslovi mogu biti teški za kontrolu.

2.10.3. Sekvencijalna ekstrakcija

Ukupan sadržaj metala daje korisne informacije o ukupnom statusu zagađenja, ali nije dovoljno da se proceni ponašanje metala i potencijalna biodostupnost (*Lin i sar., 2016*). Remobilizacija elemenata zavisi od hemijskih formi u kojima su vezani za sediment i stoga različito reaguju kada se promene uslovi okoline. Analiza sekvencijalne ekstrakcije je tehnika razvijena za sveukupnu procenu specijacije i verovatne mobilnosti elemenata u sedimentima. Shodno tome, pored merenja njihove ukupne koncentracije, određivanje geohemijskog frakcionisanja metala u sedimentima je podjednako važno u proceni njihove potencijalne toksičnosti i opasnosti za ekosisteme. Geohemijsko istraživanje sedimenata je ključno za dobijanje informacija o potencijalnim rizicima zagađujućih materija koji negativno utiču na vodene organizme, što postaje primarno pitanje za upravljanje vodenim ekosistemima.

U cilju procene mobilnosti i ponašanja elemenata u tragovima u zemljištu, sedimentima, muljevima i otpadnim proizvodima, procedure sekvencijalne ekstrakcije su široko razvijene za frakcionisanje elemenata u tragovima na osnovu upotrebe selektivnih reagenasa za uzastopno rastvaranje različitih mineralnih frakcija. Ovim tehnikama mogu se dobiti korisne informacije o uslovima pod kojima se metali mogu osloboditi u životnu sredinu. Mogući problemi usled primene sekvencijalne ekstrakcije procedure mogu nastati kada se javlja (1) ponovna adsorpcija, u kojoj se oslobođeni element tokom ekstrakcionog koraka ponovo adsorbuje u nerastvornu fazu, (2) ponovno taloženje, kada je oslobođeni element u interakciji sa nečistoćama od reagensa za ekstrakciju (3) nepotpuna selektivnost reagensa za ekstrakciju ili (4) nepotpuno rastvaranje predviđene mineralne frakcije (*Lee i sar., 2017*). U cilju uspostavljanja opšte ekstrakcione procedure, Community Bureau of Reference pokrenuo je istraživački program koji je rezultovao standardizovanom sekvencijalnom ekstrakcionom procedurom u tri faze koju su poboljšali Rauret i sar. (1999).

Potencijalna mobilnost, hemijske interakcije, biodostupnost i toksičnost metala obično zavise od njihovih hemijskih frakcija (*Akhbarizadeh i sar., 2017; Lee i sar., 2017*). Teški metali mogu biti zastupljeni u izmenljivoj, reducibilnoj, oksidabilnoj i rezidualnoj frakciji (*Liang i sar., 2017; Kang i sar., 2017*). Izmenljiva frakcija se smatra visoko aktivnom i potencijalno biološki dostupnom, dok je rezidualna frakcija relativno stabilna. Procenat metala u izmenljivoj (prvoj) frakciji može da ukaže na

moćni rizik metala u ovoj fazi na akvatične sisteme prema kodu procene rizika (RAC). Ukoliko je procenat metala u izmenljivoj frakciji manji od 1% onda metali nemaju rizik po akvatične sisteme, ako je procenat u opsegu 1-10% imaju nizak rizik, 11-30% umeren rizik, 31-50% visok rizik i preko 50% veoma visok rizik (Jain, 2004). Druge frakcije su delimično aktivne ili čvrsto vezane u zavisnosti od kombinacije fizičko-hemijskih osobina sedimenta (Palleiro i sar., 2016). Prethodna istraživanja sugerišu da fizičko-hemijske osobine sedimenta, kao što je tekstura sedimenta, sadržaj ukupnog organskog ugljenika, oksidi Fe-Mn i pH vrednost mogu uticati na hemijske frakcije i hemijsko ponašanje metala (Martinez-Santos i sar., 2015; Ma i sar., 2016; Liang i sar., 2017).

Nerezidualni (izmenljivi (rastvoreni) metalni kompleksi, metali vezani za karbonate, metali vezani za oksihidrokside Fe i Mn i metali vezani za organsku materiju i sulfide) u sedimentima se smatraju dobrim pokazateljem biodostupnosti. Organska materija i vodeni oksidi Fe i Mn su važne faze vezivanja metala u sedimentima (Chakraborty i sar., 2014) i mogu značajno uticati na njihovu biodostupnost. Rezidualni metalni kompleksi (metali unutar strukture sedimenta i minerala) smatraju se inertnim i nepristupačnim delom metala za biotu.

Danas je procedura sekvencijalne ekstrakcije Community Bureau of Reference (BCR) široko primenjena na zemljišta i vodene sedimente sa ciljem ispitivanja karakteristika njihovih hemijskih faza asocijacije. Uprkos eksperimentalnoj nesigurnosti sa svim trenutno dostupnim metodama za fracionisanje metala u čvrstoj fazi, oni su verovatno najkorisniji alat za predviđanje dugoročnih štetnih efekata kontaminiranog čvrstog materijala. Veliki broj analitičkih i bioanalitičkih hemijskih tehnika se primenjuju kako bi se procenili rezultati sekvencijalne ekstrakcije i zatim potvrdili obrasci distribucije metala u profilima tla. Ova istraživanja nam mogu pomoći da razumemo geohemijske procese koji regulišu mobilnost metala i potencijalni ekološki značaj. Pored toga, povratna informacija o mikrokosmosu zemljišta i sedimenta o ekotoksičnosti metala je veoma koristan pokazatelj za procenu opasnosti i toksičnosti metala u životnoj sredini.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Cilj istraživanja

Cilj istraživanja je bio da se ispita uticaj starenja sedimenta stabilizovanog i solidifikovanog različitim imobilizacionim agensima. Shodno tome ispitana je dugoročna stabilnost i postojanost dobijenih monolitnih smeša u pogledu izluživanja teških metala kao i promene u mineraloškim i strukturnim karakteristikama. Ispitivanje starenja sedimenta, sva neophodna merenja i karakterizacija na dobijenim matriksima, izvršeni su uz pomoć uzoraka sedimenta koji su tretirani S/S tehnikom 2009. godine, prilikom izrade doktorske disertacije doc. dr Milene Dalmacije. Nakon sedam godina uzorci sedimenta su pripremljeni i tretirani istom tehnikom, čime je omogućeno praćenje dinamike starenja smeša i ispitivanje efikasnosti tretmana i karakteristika monolita u funkciji vremena.

1. U tu svrhu primenjena je sekvencijalna ekstrakciona procedura, testovi izluživanja (ekstrakcije u jednom koraku) i test toksičnosti na marinskim bakterijama *Vibrio Fischeri* u cilju određivanja potencijalne toksičnosti, mobilnosti i biodostupnosti teških metala po okolinu u netretiranom i tretiranom sedimentu u različitim vremenskim periodima starenja i zrenja ispitivanih smeša.
2. Osim izluživanja ispitane su i mikrostrukturne karakteristike matriksa u istim vremenskim periodima primenom različitih instrumentalnih metoda, u kontrolisanim laboratorijskim uslovima, koje utiču na promenu sadržaja metala, njihovu mobilnost, transformacije i biodostupnost.

3.2. Plan istraživanja

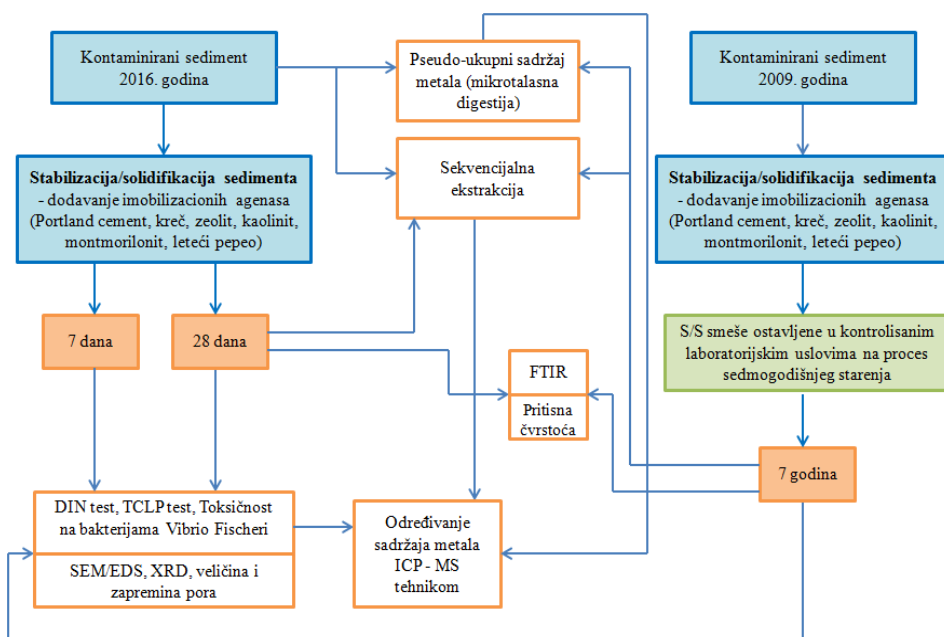
Plan istraživanja prikazan je šematski na slici 9, i može se podeliti u nekoliko komponenti.

- 1) Ispitivanje početne karakterizacije i procena rizika netretiranog sedimenta Velikog bačkog kanala primenom pseudo-ukupnog sadržaja metala.
- 2) U netretiranom uzorku sedimenta je urađena sekvencijalna ekstrakcija sa ciljem da se utvrdi biodostupnost teških metala pre primene tretmana stabilizacije i solidifikacije.
- 3) Pseudo-ukupni sadržaj metala je primenjen u monolitnim smešama nakon 7 godina starenja sa ciljem ispitivanja procene rizika tretiranog sedimenta različitim imobilizacionim agensima.
- 4) Primenom sekvencijalne ekstrakcije ispitana je mobilnost i biodostupnost metala u monolitnim matriksima nakon 28 dana i 7 godina starenja S/S smeša.
- 5) Efikasnost S/S tretmana sa aspekta toksičnosti određena je nakon 7 dana, 28 dana i 7 godina starenja uzoraka korišćenjem standardnih DIN i TCLP testova.
- 6) Akutni test toksičnosti na bakterijama *Vibrio Fischeri* utvrdio je inhibiciju koja je doprinela u sagledavanju procene rizika po mikroorganizme u netretiranom sediment, kao i nakon 7 dana, 28 dana i 7 godina starenja S/S smeša.
- 7) U cilju utvrđivanja mikrostukturnih karakteristika sedimenta nakon primenjenog tretmana solidifikacije/stabilizacije u tri različita vremenska perioda zrenja (7, 28 dana i nakon 7 godina) primenjena je rendgenska difrakciona analiza (XRD) koja je značajno doprinela ispitivanju kristalne strukture S/S smeša sedimenta i detekciji mineralnog sastava. Kvalitativna i kvantitativna distribucija metala i drugih elemenata od interesa ispitana je pomoću elektronskog mikroskopa sa energodisperzivnim detektorom sa X-zrakom (SEM/EDS). Formiranje određenih funkcionalnih grupa u S/S smešama u vremenskom periodu od 28 dana i 7 godina određene su primenom spektrometara sa infracrvenom Furijeovom transformacijom (FTIR).

U tabeli 6 su prikazane sve analize koje su korišćene u cilju ispitivanja izluživanja i mehanizama vezivanja teških metala u odedenim vremenskim periodima starenja i zrenja monolitnih smeša, dok je na slici 9 predstavljen šematski prikaz plana istraživanja.

Tabela 6. Primenjene analize za ispitivanje uticaja starenja S/S smeša

Analize	Vreme		
	7 dana	28 dana	7 godina
Pseudo-ukupni sadržaj metala	–	–	+
Sekvencijalna ekstrakcija	–	+	+
DIN test	+	+	+
TCLP test	+	+	+
Toksičnost na bakterijama <i>Vibrio Fischeri</i>	+	+	+
SEM/EDS	+	+	+
XRD	+	+	+
FTIR	–	+	+
Pritisna čvrstoća	–	+	+
Veličina i zapremina pora	+	+	+

**Slika 9.** Šematski prikaz plana istraživanja

3.3. Materijali i procedure primenjene u eksperimentu

Veliki bački kanal

Ispitivanje efikasnosti primene remedijacione tehnike stabilizacije i solidifikacije je rađeno na sedimentu iz Velikog bačkog kanala koji je deo sistema Dunav-Tisa-Dunav u kom se nalazi velika količina mulja koja je zagađena teškim metalima, derivatima nafte i patogenim bakterijama. Do zagađenja kanala je došlo u drugoj polovini 20. veka zbog intenzivne poljoprivredne proizvodnje, povećane industrijalizacije i ispuštanja neprečišćenih otpadnih voda, pri čemu se akumuliralo oko 400 000 m³ sedimenta kontaminiranog teškim metalima. Pored toga sve industrijske i komunalne otpadne vode se ulivaju u kanal bez prethodne obrade više od 30 godina. S obzirom da je kanal deo DTD sistema on predstavlja problem za Tisu i Dunav, jer deo zagađenja oticanjem dospeva u ove dve reke. Veći deo sedimenta iz kanala treba da se podvrgne tretmanu remedijacije, a samo jedna trećina sedimenta može da se deponuje bez tretmana. Potrebno je primeniti poseban tretman sanacije zbog visokih koncentracija prioriternih supstanci u sedimentu, posebno teških metala (*Krčmar i sar., 2017*).

Fizičko-hemijska karakterizacija sedimenta podrazumevala je uzorkovanje površinskog taloga (0 do 0,50 m) na 9 profila (slika 10).



Slika 10. Mapa lokacija na kojima su izvršena uzorkovanja sedimenta

Za uzimanje neporemećenog uzoraka sedimenta, korišćen je Eijkelkamp-ov “core sampler” sa svake lokacije, prema standardnoj metodi za uzorkovanje ISO 5667-12:1995. Sakupljeni uzorci pomešani su u jedan reprezentativno kompozitni uzorak kritične sekcije. Kompozitni uzorak zapakovan je u plastičnu posudu (za analizu teških metala), zatim skladišten i transportovan u laboratoriju na temperaturi od 4°C do momenta pripreme uzoraka za analizu.

3.4. Imobilizacioni agensi korišćeni za solidifikaciju/stabilizaciju

U svrhu imobilizacije teških metala u monolitnim uzorcima primenjeni su različiti imobilizacioni agensi kao što su kaolinit (K), montmorilonit (M), zeolit (Z), leteći pepeo (F), kreč (L) i Portland cement (C). U tabeli 7 je prikazan sastav primenjenih imobilizacionih agenasa koji su korišćeni u tretmanu stabilizacije i solidifikacije. Isti imobilizacioni agensi su primenjeni u S/S smešama iz istraživanja sprovedenih 2009. godine, nakon čega su monolitne smeše ostavljeni na proces starenja sa ciljem da se utvrdi uticaj višegodišnjeg starenja i zrenja solidifikovanog i

stabilizovanog sedimenta čuvanog u kontrolisanim laboratorijskim uslovima na mobilnost metala i strukturne karakteristike monolitnih smeša. Kontrolisani laboratorijski uslovi su podrazumevali čuvanje uzorka u zatvorenim inertnim plastičnim kutijama na stalnoj sobnoj temperaturi.

Tabela 7. Sastav imobilizacionih agenasa primenjenih u tretmanu stabilizacije/solidifikacije (Dalmacija, 2010)

Imobilizacioni agens	Sastav imobilizacionog agenasa (% maseni)
Kaolinit	SiO ₂ (45,9), Al ₂ O ₃ (37,2), Fe ₂ O ₃ (3,34), MgO (1,40), CaO (0,25), K ₂ O (0,14), Na ₂ O (0,10), gubitak žarenjem (13,3)
Montmorilonit	SiO ₂ (58,9), Al ₂ O ₃ (22,7), Fe ₂ O ₃ (4,83), MgO (1,40), CaO (1,85), K ₂ O (0,24), Na ₂ O (0,12), gubitak žarenjem (10,6)
Zeolit	SiO ₂ (66,9), Al ₂ O ₃ (13,5), Fe ₂ O ₃ (0,98), MgO (0,69), CaO (3,85), K ₂ O (0,54), Na ₂ O (0,37), SO ₃ (1,18) i gubitak žarenjem (11,4).
Portland cement	SiO ₂ (23,4), Al ₂ O ₃ (6,12), Fe ₂ O ₃ (3,21), MgO (1,01), CaO (63,2), K ₂ O (0,54), Na ₂ O (0,12), SO ₃ (1,18) i gubitak žarenjem (1,4).
Kreč	CaO (99)
Leteći pepeo (iz Termoelektrane Kolubara)	SiO ₂ (39,4), Al ₂ O ₃ (20,1), Fe ₂ O ₃ (4,95), MgO (4,01), CaO (23,2), K ₂ O (0,64), Na ₂ O (2,12), SO ₃ (1,88).

3.4.1. Priprema sedimenta za tretman solidifikacije/stabilizacije

Sediment je osušen na 105°C, nakon čega je pomešan u određenim količinama i kombinacijama sa imobilizacionim agensima. Prilikom formiranja monolita dodat je optimalni sadržaj vode, vršena je homogenizacija smeša koje su kompaktirane u skladu sa ASTM D1557-00 metodom, obezbeđujući pritisak od 2700 kN m/m³. Nakon formiranja monolita, u obliku kocaka dimenzija 3±0,3cm x 3±0,3cm x 3±0,3cm, uzorci su stavljeni u plastične vrećice da odstoje 7 dana i 28 dana na temperaturi od 20°C. Odabrana vremena predstavljaju različite periode sušenja samih uzoraka i odvijanja pozolanskih reakcija. Period od 7 dana predstavlja sam početak procesa, dok period od 28 dana predstavlja vreme postizanja hemijske ravnoteže. Šematski prikaz S/S smeša je prikazan u tabeli 8.

Tabela 8. Sastav S/S smeša sedimenta i imobilizacionih agenasa

Smeše	K	M	Z	L	C	F	S
	masa (g)						
K20	6	-	-	-	-	-	24
Z5	-	-	1,5	-	-	-	28,5
C5	-	-	-	-	1,5	-	28,5
L10	-	-	-	3	-	-	27
F30	-	-	-	-	-	9	21
K30L10	9	-	-	3	-	-	18
M30L10	-	9	-	3	-	-	18
Z20L10	-	-	6	3	-	-	21
F20L10	-	-	-	3	-	6	21
K5F30	1,5	-	-	-	-	9	19,5

K-kaolinit; M-montmorilonit; Z-zeolit; L-kreč; C-Portland cement; F-leteći pepeo; S-sediment

3.5. Materijali i procedure za ispitivanja sedimenta

3.5.1. Sadržaj suve i organske materije

Određivanje sadržaja suve i organske materije se vrši u skladu sa standardnom metodom SRPS EN 12880:2007. Uzorci sedimenta se suše u sušnici na $105 \pm 5^\circ\text{C}$ do konstantne mase. Za izračunavanje suvog ostatka i sadržaja vode uzima se razlika između mase pre i posle procesa sušenja. Nakon sušenja uzorci mulja se žare na $550^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$. Razlika u masi pre i posle žarenja koristi se za izračunavanje gubitka žarenjem.

3.5.2. Određivanje granulometrijskog sastava sedimenta

Određivanje raspodele čestica prema veličini u sedimentu - granulometrijski sastav vrši se prema metodi ISO 11277:2009. Glavni cilj ovog standarda je određivanje dovoljne količine frakcije uzorka za konstrukciju pouzdane krive raspodele čestica prema veličini. Određivanje raspodele čestica prema veličini zasniva se na kombinaciji prosejavanja i sedimentacije uzorka. Frakcije veće od 0,063 mm se određuju kombinacijom suvog i mokrog sejanja, dok se frakcije manje od 0,063 mm određuju sedimentacijom primenom pipet metode.

3.5.3. Pseudo-ukupni sadržaj metala

Pseudo-ukupni sadržaj metala u sedimentu je određen u osušenom uzorku vršenjem digestije po metodi EPA 3051a (USEPA 3051a, 2007) mikrotalasnom digestijom (Milestone, star E), a zatim su uzorci analizirani ICP-MS tehnikom (Perkin Elmer Sciek Elan 5000) u skladu sa USEPA metodom 6020B (USEPA 6020b, 2014). Ova metode je primenjena na netretiranom uzorku sedimenta, kao i nakon 7 godina starenja S/S smeša. Praktične granice kvantitacije (PQL) određivanja metala u sedimentu (mg kg^{-1}) su prikazane u tabeli 9, a sve vrednosti su izražene u odnosu na suhu materiju.

Tabela 9. Praktične granice kvantitacije (PQL) određivanja metala u sedimentu

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

3.5.4. Indeks geoakumulacije i potencijalni faktor ekološkog rizika

U ovom radu korišćen je indeks geoakumulacije (I_{geo}) u cilju procene rizika na biotu usled mogućeg odlaganja tretiranog sedimenta tehnologijom stabilizacije/solidifikacije (S/S) u životnu sredinu. Pomenuti indeksi izračunati su na osnovu pseudo ukupnih koncentracija metala u početnom (netretiranom) sedimentu i u smešama nakon 7 godina od primene S/S tretmana.

Indeks geoakumulacije (I_{geo}) je prvobitno definisan od strane Müller-a (1979) i predstavlja alat za procenu zagađenja teškim metalima u sedimentu. Takodje I_{geo} se definiše kao kvantitativna mera stepena kontaminacije sedimenata (*Förstner i sar., 1990*) i izračunava se sledećom jednačinom:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1,5 \cdot B_n} \right]$$

- gde je C_n izmerena koncentracija n-elementa u sedimentu,

- Bn “background” vrednost zasnovana na koncentracijama metala u netretiranim sedimentima,
- vrednost 1,5 predstavlja korekcionni faktor.

Klasifikacija kontaminacije sedimenta, primenom indeksa geoakumulacije sastoji se od sedam klasa (0 do 6) koje predstavljaju raspon kontaminacije od nezagađenih do izuzetno kontaminiranih sedimenta (tabela 10) (Müller, 1979).

Tabela 10. Klasifikacija kontaminacije sedimenta primenom Indeksa geoakumulacije (Müller, 1979)

I_{geo}	Klasa	Intezitet kontaminacije
0	0	Nezagađeno
0-1	1	Nezagađeno do umereno kontaminiran
1-2	2	Umereno kontaminiran
2-3	3	Umereno do jako kontaminiran
3-4	4	Jako kontaminiran
4-5	5	Snažno do ekstremnokontaminiran
>5	6	Izuzetno kontaminiran

3.5.5. Testovi izluživanja

Standardni nemački test izluživanja - DIN 38414-4 S⁴

Uzorci za nemački standardni test izluživanja (DIN 38414-4) 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). Ovaj test izluživanja odgovara EN 12457 testu, koji je propisan Odlukom Saveta Evropske unije (2003/03/EC), kao standardni test izluživanja pri utvrđivanju opštih karakteristika otpadnih materijala i muljeva. Nacionalna legislative, odnosno Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS“, br. 56/2010) takođe koristi ovaj test za utvrđivanje opasnih karakteristika otpada, kao i za klasifikaciju otpada namenjenog odlaganju.

Tabela 11. Granične vrednosti za ispitivanje otpada i procednih voda iz deponija inertnog, neopasnog ili opasnog otpada („Sl. glasnik RS“, br. 56/2010)

Metal	Deponija inertnog otpada	Deponija neopasnog otpada	Deponija opasnog otpada
	L/S = 10 l/kg		
Hrom	0,5	10	70
Nikl	0,4	10	40
Bakar	2	50	100
Cink	4	50	200
Olovo	0,5	10	50
Kadmijum	0,04	1	5
Arsen	0,5	2	25

TCLP test izluživanja

Za izvođenje ovog testa neophodno je odrediti adekvatan ekstrakcioni fluid prema TCLP proceduri (USEPA, 2003), a korišćeni su uzorci sa frakcijom čestica manjih od 1 cm. Odmeri se 5 g usitnjenog uzorka 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 uzorka. Ukoliko je pH uzorka ≤ 5 koristi se ekstrakcioni fluid #1 (5,7 ml glacijalne sirćetne kiseline i 64,3 ml 1 N NaOH u 1 l vode; pH=4,93±0,05), a ako je pH >5, u erlenmajer se doda 3,5 ml 1N HCl i zagreva na vodenom kupatilu na temperaturi od 50°C tokom 10 minuta. Nakon 10 minuta, uzorak se ohladi na sobnoj temperaturi i ponovo meri pH vrednost. Ukoliko je pH ≤ 5 koristi se ekstrakcioni fluid #1, a ukoliko je pH >5 primenjuje se ekstrakcioni fluid #2 (5,7 ml glacijalne sirćetne kiseline razblaženo u 1 l vode; pH=2,88±0,05).

Odnos osušenog uzoraka (2 g) i ekstrakcionog fluida je 1:20. Uzorci se postavljaju u stakleni sud na kontinualnu mešalicu 18h na sobnoj temperaturi, a nakon ekstrakcije, rastvor se profiltrira kroz 0,45 μm membranski filter, i konzerviše sa azotnom kiselinom nakon čega se analizira na sadržaj metala AAS ili ICP - MS tehnikom.

Granične vrednosti su propisane Pravilnikom o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS“, br. 56/2010), koji je u saglasnosti sa odredbom 40 CFR §261.24 (U.S. Federal Register), Zakonom o zaštiti i obnavljanju resursa (Resource Conservation and Recovery Act). U tabeli 12 su date granične vrednosti pomoću kojih se klasifikuje otpad.

Tabela 12. Granične vrednosti za metale regulisane Pravilnikom o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („*Sl. glasnik RS*“, br. 56/2010)

Metal	Granična vrednost (mg/l)
Hrom	5
Nikl	20
Bakar	25
Cink	250
Olovo	5
Kadmijum	1
Arsen	5

3.5.6. Test toksičnosti primenom bakterija *Vibrio Fischeri*

Za izvođenje testa toksičnosti odmeri se 0,5 g usitnjenog uzorka sedimenta i doda 50 ml rastvora NaCl (20 g/l NaCl). Nakon toga se podešava pH vrednost smeše u opsegu od 6 - 8,5 pomoću 1M rastvora NaOH ili HCl. Pored toga, meri se koncentracija rastvorenog kiseonika koja treba da bude > 3 mgO₂/l. Ukoliko ne dostiže date vrednosti pristupa se produvanju uzorka. Da bi se pristupilo vršenju testa potrebno je pripremiti suspenziju bakterija *Vibrio Fischeri* tako što se temperira ampula sa suspenzijom bakterija na 20°C u vodenom kupatilu, 10 minuta. Nakon pripreme se dodaje pripremljenim uzorcima određena količina suspenzije bakterija i vrši snimanje. Svaki uzorak se snima u duplikatu, zajedno sa kontrolama i standardima. Standard po kome se radi test toksičnosti je BS ISO 21338:2010 - Water quality - kinetic determination of the inhibitory effects of sediment, other solids and coloured samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (kinetic luminiscent bacteria test).

3.5.7. Sekvencijalna ekstrakcija

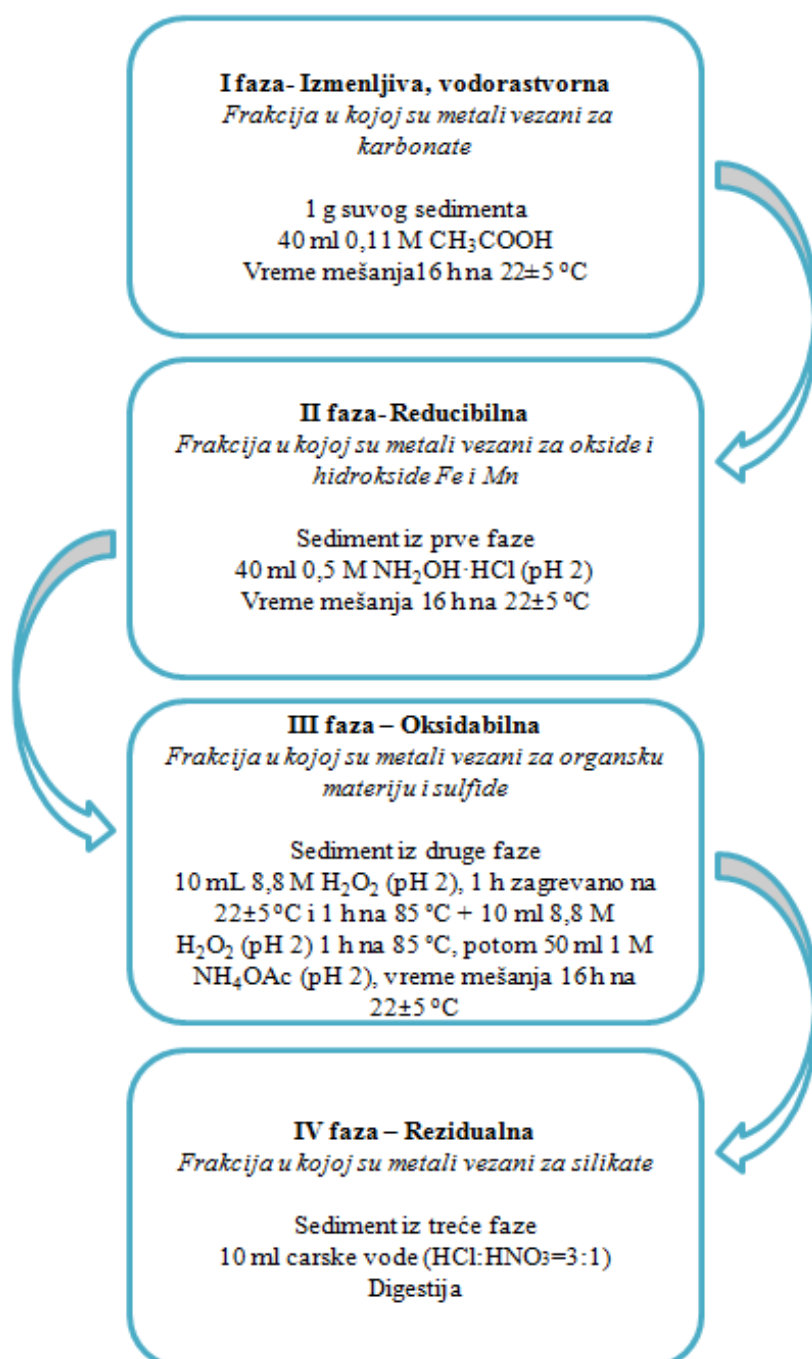
BCR (Community Bureau of Reference) konvencionalna sekvencijalna ekstrakciona procedura (*Sahukuillo i sar., 1999, Rauret i sar., 1999; Trajković, 2014*) je korišćena kako bi se ispitala biodostupnost teških metala, odnosno raspodela teških metala po frakcijama u netretiranom uzorku sedimenta i S/S smešama nakon 28 dana i 7 godina starenja, koje su korišćene za ispitivanje mogućnosti primene solidifikacije i stabilizacije kao remedijacionog tretmana. Šema procedure prikazana je na slici 11. Procedura se sastoji od četiri koraka:

Korak 1. U prvoj fazi sekvencijalne ekstrakcije odmeri se 1g suvog uzorka i pomeša sa 40 ml sirćetne kiseline 0,11 mol/l u sud od 100 ml i vrši se ekstrakcija 16h na $22\pm 5^{\circ}\text{C}$. Nakon toga uzorci se centrifugiraju, dekantuje se supernatant i koristi za analizu.

Korak 2. Sediment iz faze 1 se koristi u drugoj fazi tako što se u uzorak dodaje 40 ml hidroksilamin hidrohlorida 0,5 mol/l i ekstrahuje 16h na $22\pm 5^{\circ}\text{C}$. Potom se vrši centrifugiranje, dekantuje se supernatant i vrši analiza na sadržaj metala. Uzorci iz ove faze se koriste u fazi 3.

Korak 3. Doda se 10 ml vodonik-peroksida (8,8 mol/l), vrši se digestija na sobnoj temperaturi 1h uz povremeno mućkanje. Nastavi se uparavanje 1h na vodenom kupatilu na temperaturi od $85\pm 2^{\circ}\text{C}$ do 3 ml. Doda se 10 ml vodonik-peroksida (8,8 mol/l), nastavi digestija 1h na vodenom kupatilu na temperaturi od $85\pm 2^{\circ}\text{C}$, i potom uparava do zapremine od 1 ml. Doda se 50 ml amonijum acetata 1 mol/l i vrši ekstrakcija 16h na $22\pm 5^{\circ}\text{C}$. Uzorak se centrifugira, dekantuje supernatant i koristiti za analizu.

Korak 4. Uzorci iz treće faze se podvrgavaju digestiji sa carskom vodom (9 ml HCl i 3 ml HNO_3) nakon čega se uzorci filtriraju i analiziraju na sadržaj metala.



Slika 11. Konvencionalna sekvencijalna ekstrakciona procedura

3.6. Mikrostrukturna karakterizacija solidifikovanih/stabilizovanih uzoraka

3.6.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energodisperzivnom rendgenskom spektrometrijom

EDS metoda je veoma efikasna za identifikaciju elemenata u uzorcima i primenjuje se u kombinaciji sa skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). EDS detektor meri broj emitovanih X-zraka u zavisnosti od energije. Obzirom da je energija X-zraka karakteristika elementa iz koga je X-zrak emitovan, spektar energije koji je dobijen u zavisnosti od relativnog broja detektovanih X-zraka se koristi za kvalitativnu i kvantitativnu analizu elemenata prisutnih u ispitivanom uzorku. Sastav materijala se izražava u atomskim i masenim procentima. Za SEM/EDS analizu uzorci su osušeni, nakon čega su cele zapremine monolita usitnjene u fini prah. Praškasti uzorak se nanese na karbonsku traku i vrši snimanje. SEM analiza uzoraka je rađena na QUANTAX 70 EDS System - Hitachi Tabletop Microscope TM3000 - Bruker, Nemačka. Slike S/S proizvoda su uvećane 1000 puta korišćenjem SEM analize kombinovane sa rendgenskom spektrometrijom (EDS) za određivanje kvalitativnog i kvantitativnog sastava smeše. Primenjena je spot analiza u kojoj su prikazani spektri pomoću kretanja tačke u realnom vremenu, omogućavajući jednostavnu vizualizaciju elemenata od interesa. Primenjeno je mapiranje elemenata u kojoj detektor velike brzine (30 mm^2) omogućava mapiranje slika. Kombinuje se sa spot analizom kako bi se dobile detaljnije informacije o uzorku.

SEM/EDS analiza će takođe ukazati na sadržaj Ca, Si, Al i omogućiće proračun njihovih odnosa, što će ukazati na promene sastava površine S/S smeša. Površina solidifikata se smatra najvažnijim delom materijala, jer je upravo ona u kontaktu sa okolinom i potencijalnim rastvorom za izluživanje.

3.6.2. Rendgenska difrakciona analiza

Rendgenska difrakcija je popularna analitička tehnika koja se koristi za analizu molekularnih i kristalnih struktura, kvalitativnu identifikaciju različitih jedinjenja, kvantitativnu rezoluciju hemijskih vrsta, merenje stepena kristalnosti, ispitivanje izomornih supstitucija, faznih prelaza, veličina čestica itd. (*Baron, 2016*). Kada se x-zrak reflektuje na bilo koji kristal, dolazi do formiranja brojnih difrakcionih slika koje odražavaju

fizičko-hemijske karakteristike kristalnih struktura. Osnovni cilj rendgenske difrakcije je određivanje kristalne strukture, prvenstveno na osnovi difrakcione slike kristala. Kristali su orijentisani prema snopu rendgenskih zraka za koje se pojavljuju difrakcioni maksimumi. Detektor se dovodi u odgovarajući položaj koji meri intenzitete i smerove u prostoru difrakcionih maksimuma. Pomoću rendgenske difrakcije se mogu razlikovati amorfne supstance od kristalnih, odnosno, moguće je utvrditi udeo amorfne supstance u smeši.

Za analizu rendgenske difrakcije cela zapremina monolita je usitnjena, a određena količina uzorka je nanešena na staklenu ploču, dimenzija 20 x 20 mm i udubljenjem od 0,5 mm. Analize su sprovedene na automatskom difraktometru u prahu Rigaku MiniFlex 600, Bragg - Brentano geometrija sa sekundarnim grafitnim monohromatorom. Snimanje je rađeno u step mode režimu, sa vremenom zaustavljanja 2 s. Zračenje je vršeno putem bakarnih anoda, sa naponom od 40 kV i struje od 15 mA. Semi-kvantitativna XRD analiza i veličina kristalita, prema Scherrer-ovoj metodi, izvršene su korišćenjem HighScore Plus softvera (PANalytical, the Netherlands).

3.6.3. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija se zasniva na tome da molekuli apsorbuju na specifičnim (rezonantnim) frekvencijama, odnosno na frekvencijama apsorbovane radijacije koje su jednake frekvenciji veze ili grupe koja vibrira, koje su karakteristika njihove strukture. Tehnika infracrvene spektroskopije sa Furijeovom (Fourier) transformacijom koristi upadno zračenje široke spektralne oblasti (polihromatsko zračenje). Posle interakcije sa uzorkom u reflektovanom spektru je smanjen intenzitet na onim talasnim dužinama koje uzorak apsorbuje. Ovaj instrument ne daje spektar nego interferogram, koji se naknadnom obradom (Furijevom transformacijom) prevodi u oblik spektra.

FTIR analize izvršene su na aparatu Thermo-Nicolet Nexus 670 FTIR sa standardnim DTGS detektorom i Happ-Genzel apodizatorom. Svaki uzorak snimljen je u rezoluciji od 4 cm^{-1} korišćenjem KBr pellet metode od $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ spektralnog opsega. Monolitni uzorci su usitnjeni zajedno sa KBr u prah, koji je pre upotrebe osušen na 110°C . Maseni odnos uzorka prema KBr-u iznosi oko 0,1 do 2,0%, a broj skenova bio je 60.

3.6.4. Veličina i zapremina pora

Brunauer-Emmett-Teller (BET) specifična površina, zapremina pora i veličina pora su određene na osnovu adsorptivno-desorptivne analize uz upotrebu azota na 77K dobijenih na Autosorb iQ Surface Area analizatoru (Quantachrome Instruments, USA). S/S smeše, netretirani sediment i primenjeni imobilizacioni agensi su podvrgnuti sušenju na 110°C tokom 5 sati pre nego što su pokrenute izoterme. Zapremina mezopore izvedena je iz izotermi desorpcije pomoću BJH (Barrett-Joyner-Halenda) modela. Zapremine mikropora dodatno su izračunate pomoću t-testa i Horvath-Kawazoe (HK) metode. Ukupna zapremina pora i prosečni radijus pora izvedeni su iz količine pare adsorbovane pod relativnim pritiskom bliskim jedinici, pretpostavljajući da su pore zatim napunjene tečnim adsorbatom. Za analizu raspodele veličine pora korišćena je teorija pod nazivom Non-Local Density Functional Theory (NLDFT).

3.6.5. Pritisna čvrstoća

Da bi se potvrdila primenljivost dizajniranih smeša otpada, mehaničke performanse dobijenih monolita merene su u vidu pritisne čvrstoće koja je određena upotrebom penetrometra koji meri penetracioni otpor neporemećenih uzoraka u kPa. Rezultati su interpretirani prema Patel i Pandey, 2012; del Valle-Zermeño i sar., 2013, i ASTM Standardu C129 i ASTM Standardu C90.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Karakterizacija sedimenta

Uzorci sedimenta Velikog bačkog kanala uzeti su na 10 profila, na deonici od ustave do triangla. Sakupljeni uzorci pomešani su u jedan reprezentativno kompozitni uzork u kojem je urađena karakterizacija, odnosno granulometrijski sastav. Sadržaj organske materije u uzorcima se kretao u opsegu od 8,2-29,7%, dok je procenat suve materije imao opseg 22-63%. Mineralni deo frakcije manji od 2 μm je bio u opsegu od 1,5-6,3% suve mase sedimenta, dok je procenat frakcije od 2-63 μm u opsegu 27,1-39,5% suve mase sedimenta. Veliki procenat mineralne frakcije u ispitanom sedimentu ukazuje na veliku adsorpcionu sposobnost i veliku specifičnu površinu, usled čega ovakav sediment ima sposobnost akumulacije velike količine zagađujućih materija.

Određivanje sadržaja gline (čestice $<2 \mu\text{m}$) i organske materije u sedimentu je vršena i zbog korekcije graničnih vrednosti na sadržaj metala u cilju određivanja klase sedimenta prema Uredbi o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje („Službeni glasnik RS“ br. 50/2012). Prema ovoj Uredbi date su granične vrednosti za standardni sediment sa 25% gline i 10% organske materije.

4.2. Pseudo-ukupni sadržaj metala

Pseudo-ukupne koncentracije teških metala i arsena u početnom uzorku sedimenta (tabela 13) smanjivale su se sledećim redosledom: $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{As} > \text{Cd}$, iako to ne odražava njihovu relativnu mobilnost. Na osnovu Uredbe o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje ("Službeni glasnik RS" br. 50/2012) u netretiranom sedimentu, koncentracije teških metala (Cr, Cu, Cd, Pb, Zn, Ni) i As su iznad remedijacionih vrednosti. Na osnovu dobijenih vrednosti svi metali prelaze remedijacione vrednosti i pripadaju 4(4+) klasi što znači da je sediment ekstremno zagađen. Ovakav sediment zahteva obaveznu remedijaciju ili čuvanje izmuljenog sedimenta u kontrolisanim uslovima uz adekvatne mere zaštite u cilju sprečavanja širenja zagađujućih materija u okolinu. Mobilnost, toksičnost ili biodostupnost metala varira u zavisnosti za koju fazu u sediment su metali vezani (Kim i sar., 2011).

Tabela 13. Pseudo-ukupni sadržaj teških metala i arsena u netretiranom sedimentu

Metali	mg/kg				Klasifikacija po parametru
	Merena vrednost	Korigovana vrednost	Ciljna vrednost	Remedijaciona vrednost	
Cr	510,96	564,22	100	380	4+
Ni	215,63	249,24	35	45	4
Cu	293,67	294,75	36	90	4+
Zn	979,27	1034,0	140	720	4+
Cd	15,10	14,01	0,8	12	4+
Pb	727,20	729,09	85	530	4+
As	75,36	75,59	29	55	4+

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

Pseudo-ukupni sadržaj teških metala i arsena u S/S smešama nakon 7 godina starenja korišćen je dalje za izračunavanje indeksa geoakumulacije i provere poslednje faze sekvencijalne ekstrakcije. Takođe poređenjem sa izluženim koncentracijama metala, nakon primenjenih testova izluživanja, može se odrediti procenat izluženih metala.

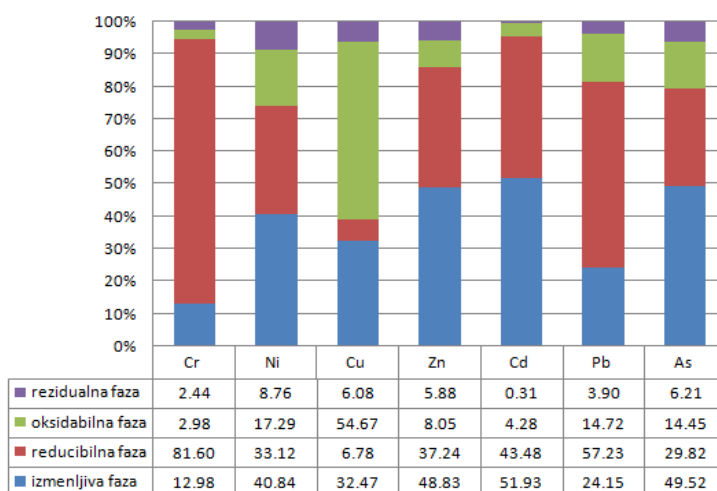
Tabela 14. Pseudo-ukupni sadržaj teških metala i arsena u S/S smešama nakon 7 godina starenja

Uzorci	mg/kg						
	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	As
Z5	484,92	202,52	276,70	928,31	13,35	688,84	70,59
L10	457,83	191,07	261,42	878,34	11,59	652,48	64,82
C5	483,21	203,41	275,64	927,42	12,15	686,12	69,59
K20	406,57	170,38	231,44	781,66	10,08	580,76	58,29
F30	391,12	241,74	219,82	719,94	11,39	513,02	60,92
M30L10	305,11	124,29	174,30	582,46	8,01	433,41	41,59
K5F30	364,41	232,46	205,14	670,98	9,63	478,66	56,15
K30L10	303,68	126,38	173,20	584,56	7,06	431,32	42,22
F20L10	377,23	210,54	214,82	707,79	10,78	512,36	56,53
Z20L10	355,27	151,36	203,57	682,46	8,57	506,04	51,75

Primena pseudo-ukupnih koncentracija metala u sedimentu za određivanje toksičnosti i sposobnosti bioakumulacije ne daju informacije o njihovom mogućem poreklu, niti o načinu vezivanja metala u sedimentu. Ponekad povišene koncentracije metala ne moraju da ukazuju na povišenu toksičnost i ispoljavanje toksičnih efekata ukoliko su metali geohemijskog porekla, dok niske koncentracije metala mogu da ispolje toksične efekte ukoliko su prisutni fizičko-hemijski uslovi u kojima metali postaju mobilniji. U cilju ispitivanja toksičnosti metala primenjuje se sekvencijalna ekstrakcija za određivanje vezivanja metala u sedimentu, kao i za nivo mobilnosti i biodostupnosti metala u sedimentu.

4.3. Sekvencijalna ekstrakcija netretiranog sedimenta

U netretiranom uzorku sedimenta urađena je sekvencijalna ekstrakcija (slika 12) sa ciljem da se utvrdi potencijalni rizik sedimenta po okolinu i vezivanje metala za određene frakcije sedimenta. Mobilnost, toksičnost, odnosno biodostupnost metala u sedimentu varira u zavisnosti od toga za koju su fazu metali vezani u sedimentu.



Slika 12. Sekvencijalna ekstrakcija netretiranog sedimenta

Može se uočiti sledeće smanjenje mobilnosti metala: $Cd > As > Zn > Ni > Cu > Pb > Cr$. Procenat ekstrahovanih, lakše mobilnih metala u ovoj fazi ekstrakcije kreću se od 12,98% za Cr do 51,93% za Cd od ukupne koncentracije metala. U netretiranom sedimentu Ni, Zn, Cd i As se u najvećem procentu nalaze u rastvorenoj fazi, odnosno vezani su za

karbonate, a samim tim su i najlakše dostupni. Raspodela metala u ostalim frakcijama prema njihovom procentualnom udelu na osnovu sekvencijalne ekstrakcije je sledeća:

Cr > Pb > Cd > Zn > Ni > As > Cu u reducibilnoj frakciji,

Cu > Ni > Pb > As > Zn > Cd > Cr u oksidabilnoj frakciji,

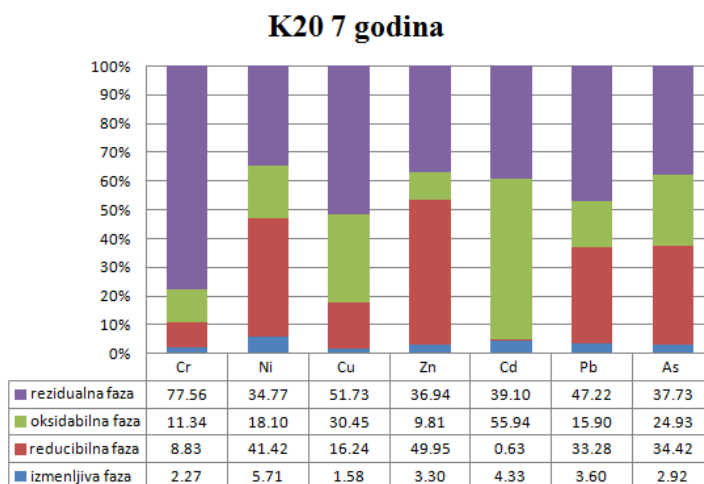
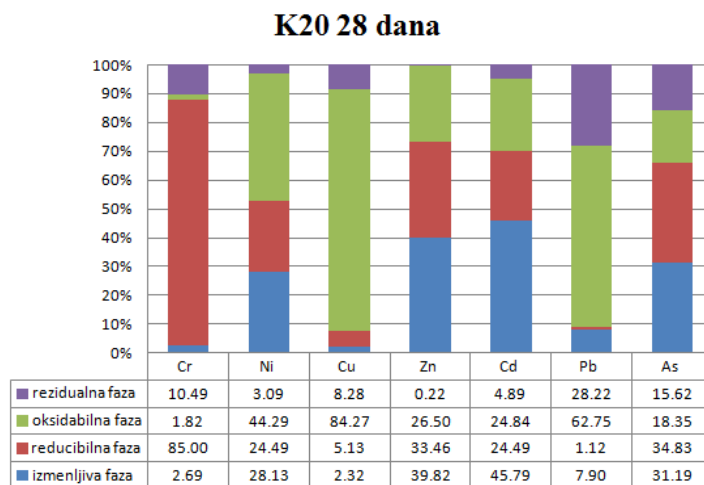
Ni > As > Cu > Zn > Pb > Cr > Cd u rezidualnoj frakciji.

U početnom uzorku sedimenta, na osnovu koda procene rizika (RAC), kadmijum predstavlja veoma visok rizik po akvatične sisteme; arsen, cink, bakar i nikel pokazuju visok rizik, dok hrom i olovo predstavljaju umeren rizik u karbonatnoj frakciji. Bakar pokazuje najveći afinitet vezivanja za treću, oksidabilnu fazu, odnosno u najvećem procentu se nalazi vezan za organsku materiju i sulfide (54,67%), što se može objasniti visokom konstantom stabilnosti kompleksa koje bakar gradi sa organskim jedinjenjima, što je u skladu sa literaturnim podacima (*Consani et al., 2019*). Hrom i olovo su u visokom procentu vezani u reducibilnoj fazi (43,48% i 57,23% respektivno) što znači da Fe i Mn oksidi imaju ključnu ulogu u procesima hroma i olova, a oksidi Fe i Mn uzrokuju da ova frakcija bude relativno stabilna.

4.4. Sekvencijalna ekstrakcija S/S smeša

Na osnovu rezultata sekvencijalne ekstrakcije (slika 13) koja je primenjena nakon 28 dana i nakon 7 godina od primenjenog S/S tretmana u smeši sedimenta sa 20% kaolinita (K20) najveći procenat Cr, Cu, Pb i As je u rezidualnoj frakciji nakon 7 godina. To znači da se veliki deo metala vezao za silikate i samim tim su postali manje mobilni u odnosu na period od 28 dana. Od svih analiziranih metala, Cd se u najvećem procentu nalazi u izmenljivoj fazi (45,79%) (*Wen et al., 2016*) u odnosu na druge metale čime pokazuje najveću mobilnost nakon 28 dana starenja. Nakon 7 godina starenja procenat Cd se smanjio u rastvorenoj fazi (4,33%), a povećao se u oksidabilnoj fazi (55,94%) odnosno ovaj metal formira organske komplekse i sulfide, i kao takav je inkorporiran u monolitnoj smeši nakon 7 godina. Najveći sadržaj nikla i cinka je u reducibilnoj fazi, vezani za okside i hidrokside Fe i Mn nakon sedmogodišnjeg perioda. Oksidi mangana i gvožđa se smatraju važnim za vezivanje nikla u sedimentu (*Rinklebe i sar., 2017*), a poznato je da Ni

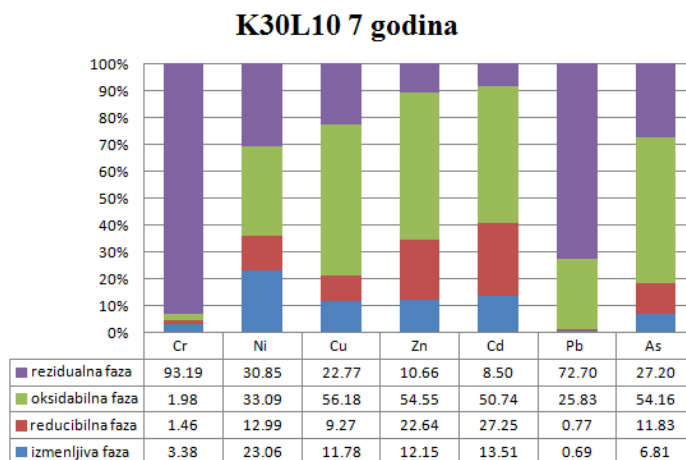
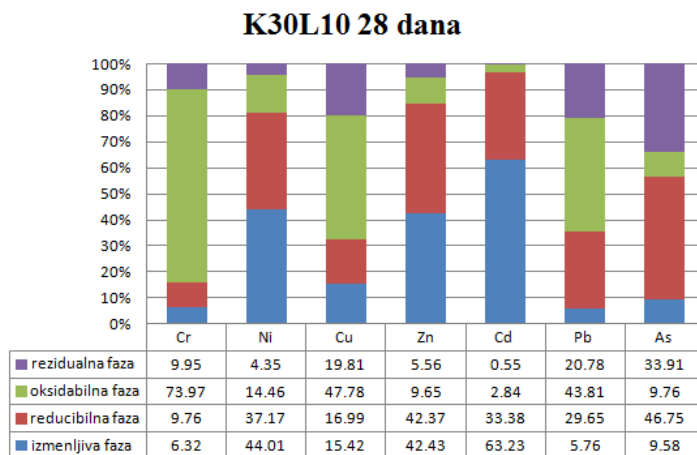
može lako koprecipitovati ili se adsorbovati na okside, pri čemu se Fe^{2+} i Mn^{2+} mogu zameniti sa niklom (*Friedrich i Catalano, 2012*). Na osnovu koda procene rizika (RAC) koji pruža bolju interpretaciju odnosa između biodostupne frakcije i mobilnosti minerala (*Liu et al., 2016*), svi metali pokazuju nizak rizik nakon 7 godina starenja smeše, a mobilnost metala u smeši opada sledećim nizom: $\text{Cu} > \text{Cr} > \text{As} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Ni}$.



Slika 13. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije smeše sedimenta sa 20% kaolinita (K20) nakon 28 dana i 7 godina starenja

Geohemija metala u tragovima u sedimentu može da utiče na njihovu transportnu dinamiku, kao i na njihovu potencijalnu dostupnost vodenim

organizmima (*Heltai i sar., 2018*). Slika 14 prikazuje procenat metala povezanih sa četiri geohemijske faze u smeši sedimenta sa kaolinitom i krečom kao imobilizacionim agensima. Nakon 28 dana nikl, cink i kadmijum su bili najzastupljeniji u izmenljivoj frakciji (Ni 44,01%; Zn 42,43% i Cd 63,23%), predstavljajući najmobilnije metale u smeši. Dugogodišnjim starenjem monolitne smeše njihov procenat se smanjio u prvoj fazi, a povećao se u trećoj, oksidabilnoj frakciji (Ni 33,09%; Zn 54,55% i Cd 50,74%) u kojoj su metali povezani sa organskim komponentama sedimenta, a imobilizacija metala zavisi od karakteristika organske materije i oksidacionih uslova sredine. Pod oksidacionim uslovima u prirodnim vodama, organska materija se može degradirati, što dovodi do oslobađanja rastvorljivih metala, pa u ovoj frakciji metali nisu u potpunosti inkorporirani u smeši. Osim u oksidabilnoj frakciji, nikl je zastupljen u podjednakom procentu u rezidualnoj frakciji (30,85%) nakon 7 godina starenja, smanjujući mobilnost usled vezivanja za silikate. Arsen je nakon 28 dana imao najveći procentualni udeo u reducibilnoj frakciji (46,75%), vezan za hidr(oksido) Fe i Mn, a uklanjanje ovih sekundarnih oksida prisutnih kao prevlake na mineralnim površinama ili kao fine diskretne čestice, može da se odvija bilo kojim mehanizmom ili kombinacijom sledećih mehanizama: koprecipitacija, adsorpcija, formiranje površinskog kompleksa, jonska izmena i penetracija rešetke (*Alan i Kara, 2019*). Starenjem smeše procenat arsena se povećao u trećoj, oksidabilnoj frakciji u kojoj se As inkorporirao u prisutne organske materije i sulfide. Procentualni udeo hroma i olova nakon 28 dana je bio najveći u oksidabilnoj frakciji (Cr 73,97%; Pb 43,81%), a nakon 7 godina su bili najzastupljeniji u rezidualnoj frakciji (Cr 93,19%; 72,70% Pb) koja sadrži primarne i sekundarne minerale, koji mogu imobilisati metale u njihovoj kristalnoj strukturi. Ne očekuje se da će se ovi metali osloboditi u životnu sredinu pod uslovima koji se normalno susreću u prirodi. Prema kodu procene rizika nakon 7 godina zrenja smeše olovo nema rizik; hrom i arsen imaju nizak rizik; bakar, cink, kadmijum i nikl ispoljavaju umeren rizik po životnu sredinu, a mobilnost metala opada sledećim nizom: Pb > Cr > As > Cu > Zn > Cd > Ni.

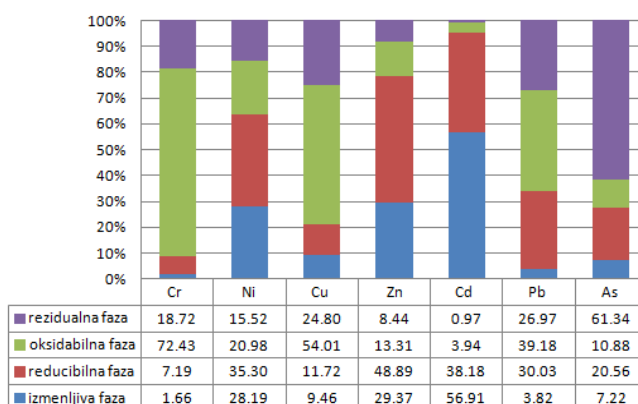


Slika 14. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije smeše sedimenta sa 30% kaolinita i 10% kreča (K30L10) nakon 28 dana i 7 godina starenja

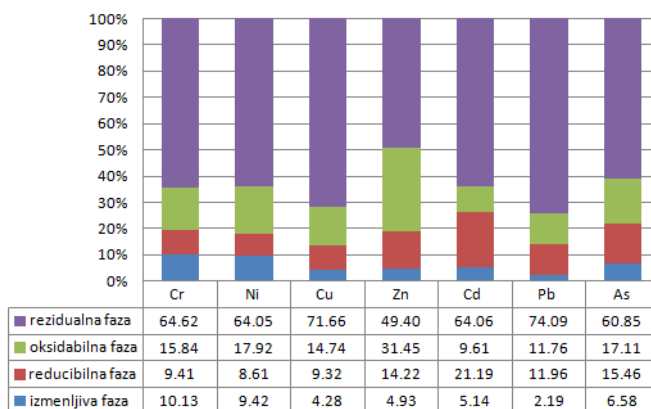
Na slici 15 je prikazana raspodela metala po frakcijama nakon sekvencijalne ekstrakcije u smeši sedimenta sa 30% letećeg pepela. Kada se uporede dobijene vrednosti nakon 28 dana i 7 godina starenja smeše uočava se visok procenat kadmijuma u izmenljivoj frakciji (56,91%) nakon 28 dana predstavljajući najmobilniji metal u smeši u datom period. Procenat kadmijuma se smanjio nakon 7 godina u prvoj, karbonatnoj frakciji na 5,14%, a povećao se u četvrtoj, rezidualnoj frakciji (64,06%) što ga čini praktično nedostupnim za akvatični živi svet. Svi metali u ovoj smeši su u najvećem procentu prisutni u rezidualnoj frakciji, a njihov procenat iznosi više od 50% nakon

dugogodišnjeg zrenja. Procenat svih metala se smanjio u karbonatnoj frakciji nakon 7 godina izuzev hroma čiji se procenat povećao sa 1,66% nakon 28 dana na 10,13% nakon 7 godina. Na osnovu koda procene rizika (RAC) pomoću kojeg može da se predvidi opasnost vezana za mobilnost teških metala prisutnih u labilnom obliku u prirodnom sistemu (*Chabukdhara i Nema, 2012*), olovo, bakar, cink, kadmijum, arsen i nikel ispoljavaju nizak rizik po akvatične sisteme, dok udeo izmenljive frakcije hroma sugerise da hrom može uzrokovati umeren rizik po okolinu. Mobilnost metala u smeši nakon 7 godina starenja iste opada sledećim nizom: Cr > Ni > As > Cd > Zn > Cu > Pb.

F30 28 dana

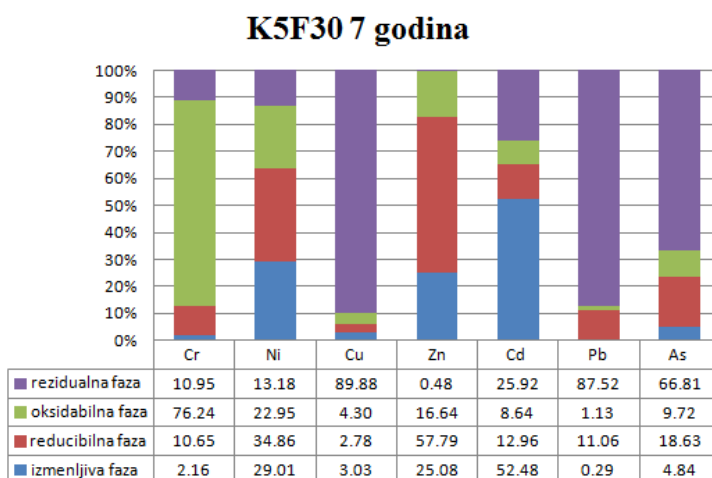
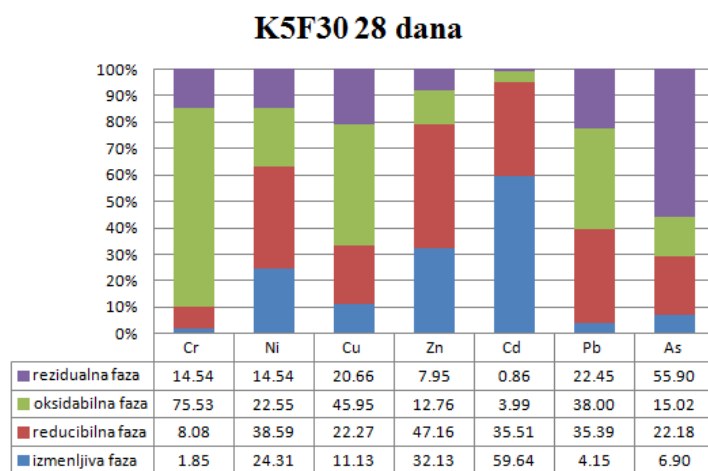


F30 7 godina



Slika 15. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije smeše sedimenta sa 30% letećeg pepela (F30) nakon 28 dana i 7 godina starenja

Na osnovu rezultata sekvencijane ekstrakcije u smeši sedimenta sa 5% kaolinita i 30% letećeg pepela (slika 16) utvrđeno je da je udeo kadmijuma najveći u izmenljivoj frakciji (vezan za karbonate) nakon 28 dana (59,64%), a nakon 7 godina se njegov procenat nije značajno smanjio (52,48%). Dominantnost izmenljive frakcije Cd pokazuje antropogeno poreklo i visoku mobilnost između vodene i čvrste (sedimentne) faze pod odgovarajućim fizičko-hemijskim uslovima. Metali u ovoj fazi imaju veoma visoku mobilnost i mogu postati lako dostupni biljkama i potom drugim živim organizmima kroz lanac ishrane. Procentualni udeo arsena, olova i bakra je najveći u četvrtoj, rezidualnoj frakciji u kojoj su pomenuti metali vezani za silikate i na taj način su inkorporirani u monolitnom uzorku nakon 7 godina. Cink je u oba vremenska perioda najzastupljeniji u reducibilnoj frakciji u kojoj se metal veže za gvožđe i mangan (i ponekad aluminijum) okside koji bi se oslobodio ako bi čvrsta matrica bila podložna anoksičnim (redukcionim) uslovima (*Okoro i sar., 2012*). Oksidi često deluju kao veoma dobro vezivo između čestica i formiraju premaze na mineralnim površinama, posebno u tlu. Procentualni udeo hroma je sličan nakon 28 dana i 7 godina, a najzastupljeniji je u oksidabilnoj (trećoj) frakciji koji može biti kompleksiran ili peptiziran prirodnim organskim supstancama. Metal se može vezati za funkcionalne grupe kao što su karboksilne, fenolne, alkoholne, karbonilne i metoksilne (*Rodgers i sar., 2015*). Sadržaj nikla je zastupljen u sve četiri frakcije u oba vremenska perioda, a nakon 7 godina starenja smeše je iznosio 29,01% u izmenljivoj, 34,86% u reducibilnoj, 22,95% u oksidabilnoj i 13,18% u rezidualnoj frakciji. Nikl nije efikasno imobilisan u ovoj smeši i može doći do njegovog izluživanja usled promena fizičko-hemijskih uslova sredine. Na osnovu koda procene rizika olovo nema rizik; hrom, bakar i arsen imaju nizak rizik; cink i nikl ispoljavaju umeren rizik, dok kadmijum ima visok rizik po okolinu. Mobilnost metala nakon 7 godina starenja smeše opada sledećim nizom: Pb > Cr > Cu > As > Zn > Ni > Cd.

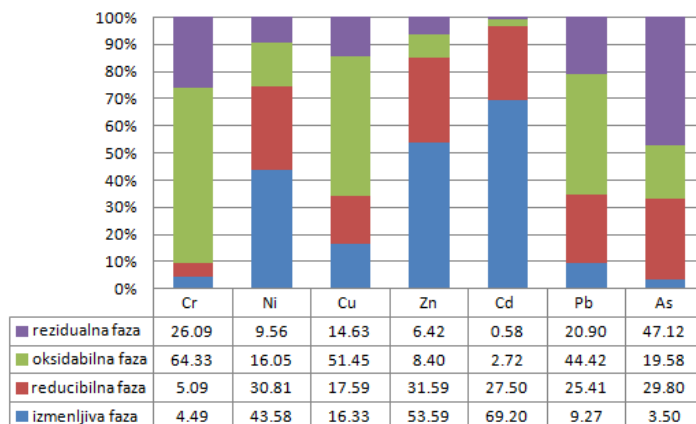


Slika 16. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije smeše sedimenta sa 5% kaolinita i 30% letećeg pepela (K5F30) nakon 28 dana i 7 godina starenja

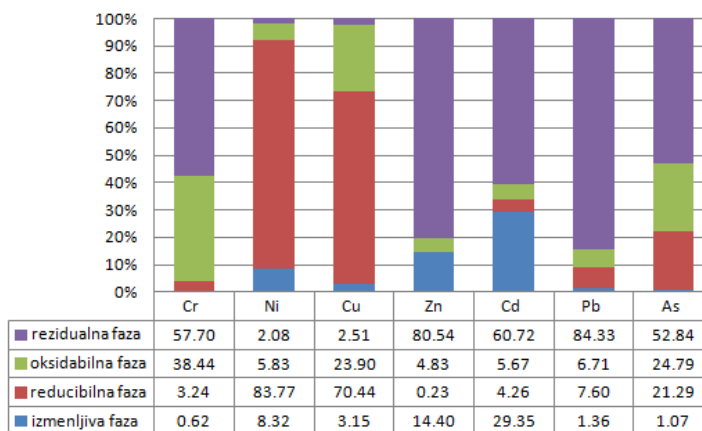
Slika 17 prikazuje raspodelu metala prema frakcijama u smeši sedimenta sa letećim pepelom i krečom nakon 28 dana i 7 godina zrenja monolitne smeše. U periodu od 28 dana uočen je visok udeo nikla, cinka i kadmijuma (43,58%, 54% i 69,20% respektivno) u karbonatnoj frakciji koji se smanjio posle višegodišnjeg starenja na Ni (8,32%), Zn (14,40%) i Cd (29,35%). U ovom vremenskom periodu hrom, cink, kadmijum, olovo i arsen su najzastupniji u rezidualnoj frakciji u kojoj su metali okludovani u slojevima kristalne rešetke silikata i dobro kristalizovanih

oksidnih minerala i smatra se najstabilnijom, manje reaktivnom i manje biodostupnom frakcijom (*Osakwe i sar., 2015*).

F20L10 28 dana



F20L10 7 godina

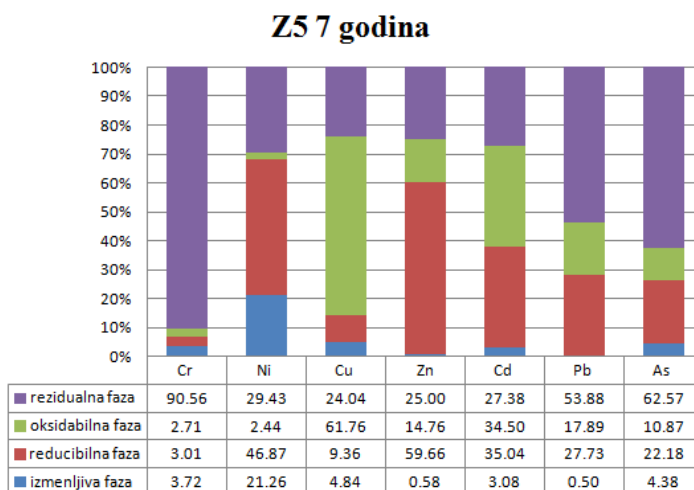
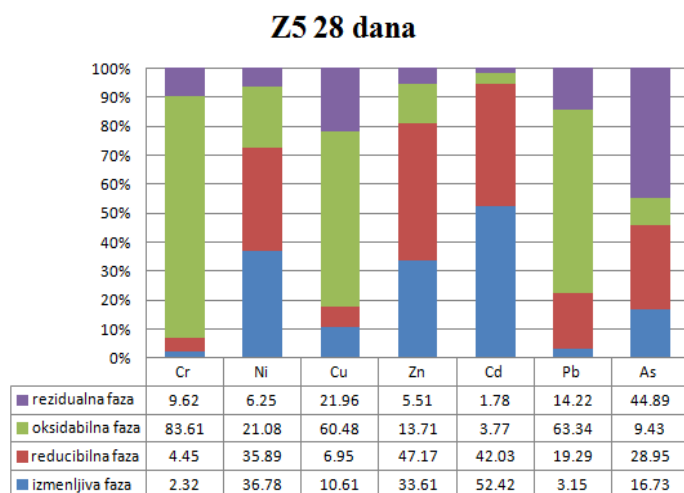


Slika 17. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije smeše sedimenta sa 20% letećeg pepela i 10% kreča (F20L10) nakon 28 dana i 7 godina starenja

Očekuje se da metali koji se nalaze u ovoj frakciji ne budu oslobođeni u rastvor pod uslovima koji se susreću u prirodi. Ona služi kao vrlo koristan vodič u proceni dugoročnog potencijalnog rizika teških metala u okolini (*Okoro i sar., 2012*). Što je manji procenat metala koji se nalazi u ovoj frakciji, to je veći rizik od izluživanja metala u životnu sredinu, stoga nikl i bakar mogu predstavljati najveći potencijalni rizik za životnu sredinu u ovoj smeši, jer je njihov udeo u rezidualnoj frakciji 2,08% za

Ni i 2,51% za Cu nakon 7 godina starenja. Ova dva metala su najzastupljenija u reducibilnoj frakciji, što ukazuje na to da oksidi gvožđa i mangana imaju značajnu ulogu u vezivanju nikla i bakra. Značajna količina nikla (83,77%) i bakra (70,44%) prisutna u Fe-Mn oksidnoj fazi pripisuje se sorpciji Ni i Cu na oksidima mangana i gvožđa (Osakwe i sar., 2015). Prema kodu procene rizika (RAC) hrom nema rizik po okolinu; arsen, olovo, bakar i nikel imaju nizak rizik; dok cink i kadmijum predstavljaju umeren rizik po akvatične sisteme. Mobilnost metala nakon 7 godina starenja smeše opada sledećim redosledom: Cr > As > Pb > Cu > Ni > Zn > Cd.

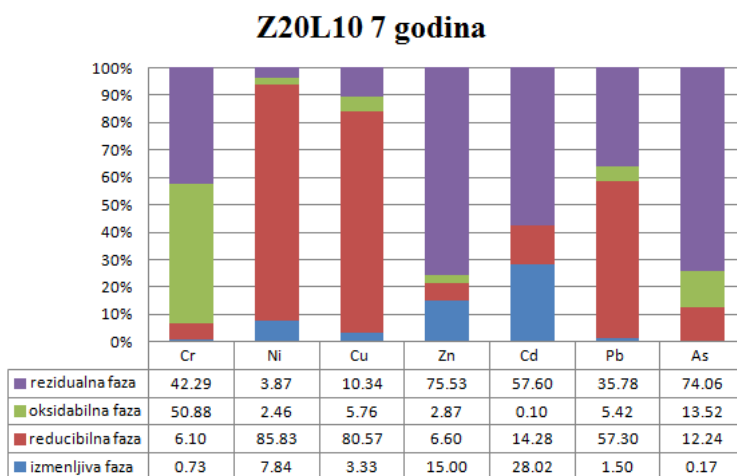
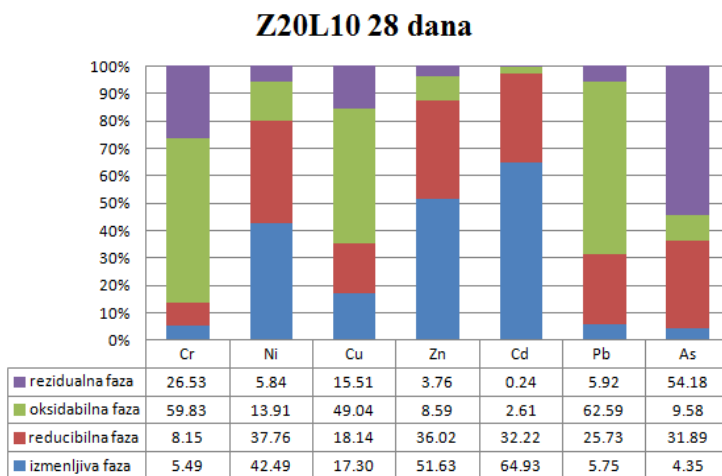
U smeši sedimenta sa zeolitom (Z5) (slika 18) nakon 28 dana starenja procenat kadmijum je 52,42% u izmenljivoj frakciji, pri čemu je on pokazao najveći stepen mobilnosti u ovoj smeši. Osim u izmenljivoj frakciji, veliki procenat je prisutan u reducibilnoj fazi (42,03%). Nakon 7 godina starenja njegov procenat se smanjio u izmenljivoj frakciji na 3,08%, a povećao se u rezidualnoj (27,38%) i oksidabilnoj (34,50%) frakciji. Procenat kadmijuma u reducibilnoj frakciji iznosi 35,04%, i na osnovu procentualnog sadržaja kadmijuma nakon dugogodišnjeg starenja ovaj metal nije u potpunosti imobilisan i može da se izluži usled promene oksido-redukcionih uslova sredine. Osim kadmijuma i cink i nikel su u najvećem procentu prisutni u reducibilnoj frakciji (59,66% i 46,87% respektivno) nakon 7 godina starenja. Hrom, olovo i arsen su u najvećem procentu prisutni u rezidualnoj frakciji, odnosno ovi metali su vezani za silikate čime potvrđuju geohemijsko poreklo u smeši nakon dugogodišnjeg starenja iste. Najbolji stabilizacioni efekat zeolita uočen je kod Cr koji je prisutan 90,56% u rezidualnoj frakciji. Stoga dodavanje zeolita može najefikasnije smanjiti bioraspoloživost i ekotoksičnost hroma. Bakar ima sličan procentualni udeo u smeši nakon 28 dana i nakon 7 godina zrenja smeše, a najveći procenat je prisutan u oksidabilnoj frakciji (61,76%), gradeći organske komplekse i sulfide. Ove promene specijacije metala sugerišu da je dodavanje zeolita dovelo do ublažavanja direktne toksičnosti i smanjenja potencijalnog rizika po životnu sredinu (Wen i sar., 2016). Procena rizika na osnovu procenta metala u izmenljivoj i karbonatnoj frakciji sedimenta u odnosu na ukupnu koncentraciju metala u sediment potvrđuje da Zn i Pb nemaju rizik; Cr, Cu, Cd i As imaju nizak rizik po okolinu, dok Ni predstavlja umeren rizik po akvatične sisteme nakon 7 godina zrenja smeše, a mobilnost metala u smeši opada u sledećem nizu: Ni > Cu > As > Cr > Cd > Pb > Zn.



Slika 18. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije smeše sedimenta sa 5% cementa (Z5) nakon 28 dana i 7 godina starenja

Na slici 19 prikazani su rezultati sekvencijalne ekstrakcije sa ciljem da se dobiju informacije, distribucija, specijacija i izvori teških metala u smeši sedimenta sa zeolitom i krečom nakon 28 dana i 7 godina starenja iste. Nakon 28 dana kadmijum, cink i nikla su bili u najvećem procentu u izmenljivoj frakciji (Cd 64,93%; Zn 51,63% i Ni 42,49%), odnosno vezani za karbonate, pa su ovi metali lako dostupni u vodenoj fazi. Procentat metala se smanjio u izmenljivoj frakciji (Cd 28,02%; Zn 15% i Ni 7,84%) nakon 7 godina. Procentualni udeo svih metala u izmenljivoj

frakciji se smanjio čime je dokazana povećana imobilizacija metala nakon sedmogodišnjeg zrenja u odnosu na kratak vremenski period.

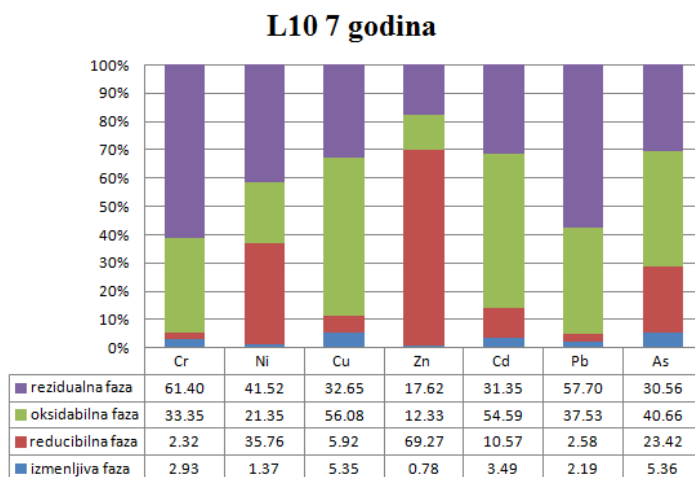
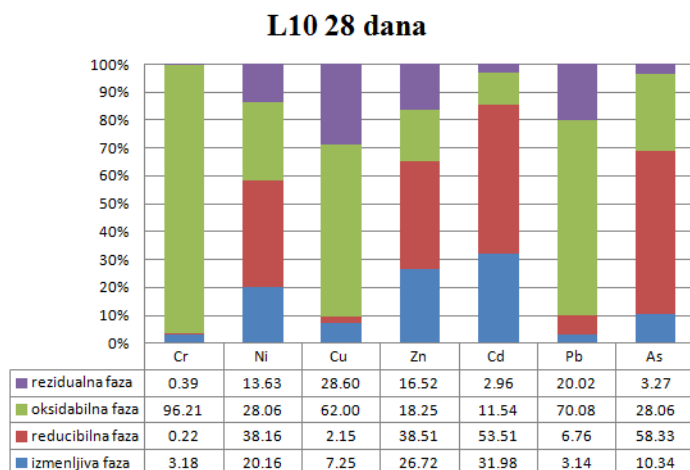


Slika 19. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije smeše sedimenta sa 20% zeolita i 10% kreča (Z20L10) nakon 28 dana i 7 godina starenja

Procenat arsena, kadmijuma i cinka je najveći u rezidualnoj frakciji (74,06%, 57,60% i 75,53% respektivno), koja se odnosi na geogene izvore metala u tlu (npr. uključujući primarne silikate) koji se moraju rastvoriti da bi se dobila takozvana "rezidualna" ili hemijski inertna frakcija metala (Pandey i sar., 2014). Ova frakcija se obično nalazi u kristalnoj silikatnoj matrici minerala i predstavlja relativno nepokretnu frakciju metala u tlu. Procentualni udeo hroma je najveći u oksidabilnoj

(50,88%) i reducibilnoj (42,29%) frakciji, dok je u izmenljivoj frakciji njegov procenat samo 0,73%, pa je ovaj metal veoma dobro imobilisan nakon 7 godina. Frakcijska raspodela nikla, bakra i olova ukazuje da je najveći deo vezan za reducibilnu frakciju, što potvrđuje njihovu tendenciju da se adsorbuju na oksidima Fe i Mn. Na osnovu koda procene rizika arsen i hrom ne predstavljaju rizik; olovo, bakar i nikl imaju nizak rizik, a cink i kadmijum predstavljaju umeren rizik po životnu sredinu. Mobilnost metala nakon sedmogodišnjeg starenja se smanjuje sledećim redosledom: $Cd > Zn > Ni > Cu > Pb > Cr > As$.

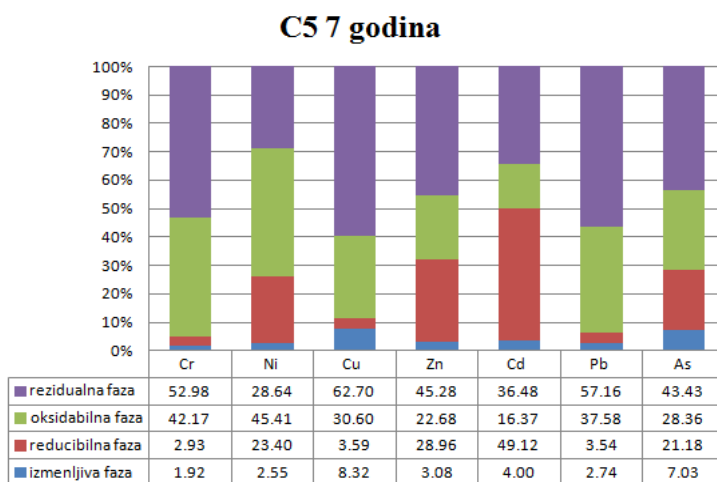
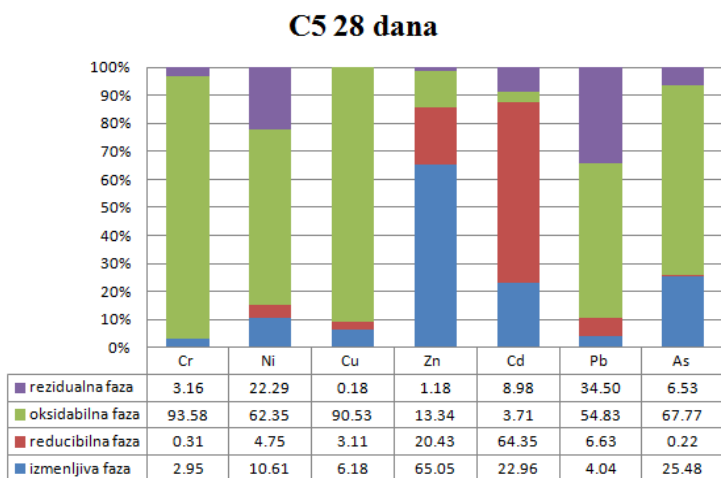
Nakon 7 godina u monolitnoj smeši sedimenta sa 10% kreča (L10) povećao se procenat svih metala u rezidualnoj fazi u odnosu na dobijene rezultate nakon 28 dana od primenjenog S/S tretmana (slika 20). Cr, Ni i Pb su u najvećem procentu u rezidualnoj fazi, odnosno ovi metali se zadržavaju unutar kristalnih rešetki minerala i unutrašnjih kristalizovanih oksida. Rezultati pokazuju da organska materija ima jači geohemijski afinitet prema Cu, Cd i As što dovodi do formiranja organskih kompleksa i većeg procenta ovih metala u oksidabilnoj frakciji (Liang *et al.*, 2018). Degradacija organske materije pod uslovima oksidacije može dovesti do oslobađanja metala vezanih za ove organske komponente (Qi *et al.*, 2014), pa teški metali vezani za organsku materiju i sulfide imaju potencijal da se izluže pod uslovima oksidacije. Prilikom poređenja rezultata nakon 28 dana i nakon 7 godina za Cu, Cd i As, procenat rezidualne frakcije značajno se povećao nakon 7 godina starenja. To znači da ovi metali osim što su prisutni u oksidabilnoj frakciji, ugrađeni su u velikom procentu u silikate koji potvrđuju njihovu povećanu imobilizaciju. Nakon dugogodišnjeg starenja, arsen je u najvećem procentu prisutan u oksidabilnoj fazi (40,66%), što potvrđuje tendenciju arsena da se adsorbuje ili koprecipituje na metalnim sulfidima i generalno ima visok afinitet za druga jedinjenja sumpora. Cink je sa 69,27% vezan za okside i hidrokside Fe i Mn, odnosno za reducibilnu frakciju i na osnovu toga se može zaključiti da predstavlja umereno mobilni metal, koji bi se mogao osloboditi u akvatičnu sredinu usled promene redukcionih uslova. Cink formira slabo rastvorna jedinjenja sa hidroksidom, čiji je procenat značajno povećan u odnosu na period od 28 dana zrenja S/S smeše. Prema kodu procene rizika svi metali osim As pokazuju nizak rizik, dok As pokazuje umeren rizik po akvatične sisteme nakon 7 godina starenja L10 smeše. Mobilnost metala nakon 7 godina starenja smeše se smanjuje sledećim nizom: $Zn > Ni > Pb > Cr > Cd > Cu > As$.



Slika 20. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije smeše sedimenta sa 10% kreča (L10) nakon 28 dana i 7 godina starenja

Nakon 28 dana u smeši sedimenta sa 5% cementa (C5) (slika 21) najveći procenat većine metala (Cr, Ni, Cu, Pb, As) je u oksidabilnoj fazi, a veoma mali procenat u rezidualnoj fazi izuzev Pb (34,50%) i Ni (22,29%). Procenat cinka nakon 28 dana starenja je najveći u izmenljivoj fazi (65,05%), a nakon 7 godina se procenat smanjio na 3,08%. Nakon sedmogodišnjeg starenja smeše najveći procenat Zn je u rezidualnoj frakciji (45,28%) i kao takav ima malu verovatnoću da dospe u pornu vodu. Osim cinka i Cr, Cu, Zn, Pb i As se u najvećem procentu nalaze u rezidualnoj fazi, a Ni (45,41%) u oksidabilnoj fazi nakon 7 godina. S obzirom da je Ni u najvećem procentu prisutan u organskoj frakciji u oba

vremenska perioda (28 dana i 7 godina) metal je inkorporiran u stabilne humusne supstance visoke molekulske mase, koje oslobađaju malu količinu metala u dužem vremenskom periodu.



Slika 21. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije smeše sedimenta sa 5% cementa (C5) nakon 28 dana i 7 godina starenja

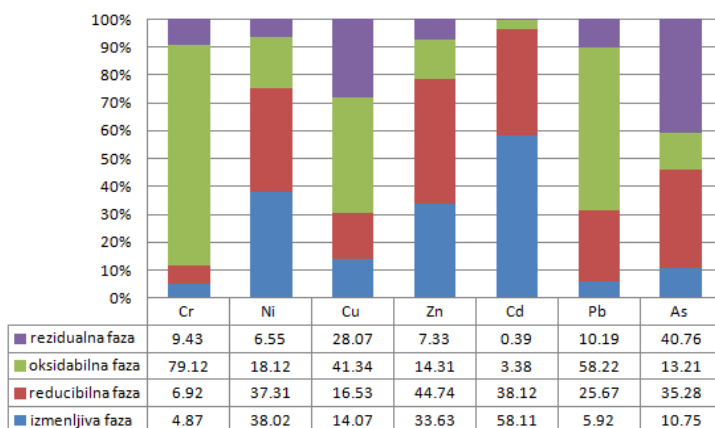
Procenat Ni se smanjio sa 62,35% nakon 28 dana na 45,41% nakon 7 godina u oksidabilnoj fazi, a povećao se njegov procenat u reducibilnoj i rezidualnoj frakciji nakon 7 godina čime se potvrđuje njegova imobilizacija nakon sedmogodišnjeg perioda. Kadmijum se nakon dugogodišnjeg starenja najviše nalazi u reducibilnoj fazi (49,12%) vezan za okside i hidrokside Fe i Mn, ali se procenat ovog metala povećao i u

rezidualnoj fazi (36,48%). Prisustvo kadmijuma u reducibilnoj fazi nakon 7 godina starenja potvrđuje stvaranje jedinjenja niske rastvorljivosti sa hidroksidima, pri čemu je kadmijum hemijski fiksiran alkalnom precipitacijom (*Ashrafi i sar., 2015*). Rezultati potvrđuju da se procenat metala povećao u rezidualnoj fazi nakon 7 godina i ova smeša pokazuje nizak rizik za sve metale na osnovu koda procene rizika, dok se mobilnost metala u tragovima i arsena smanjuje sledećim redosledom: Cr > Ni > Pb > Zn > Cd > As > Cu.

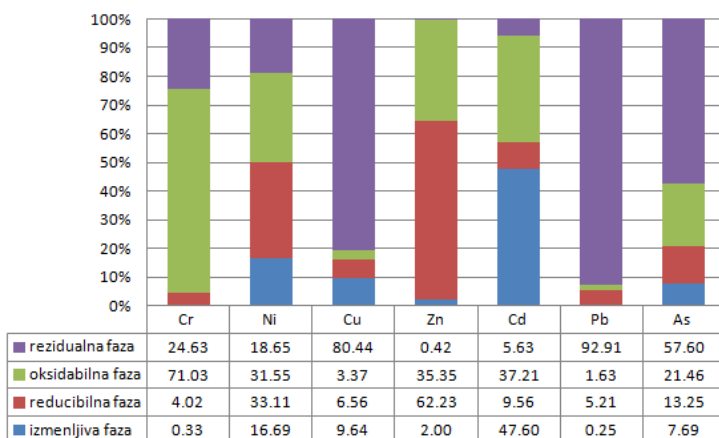
U monolitnoj smeši sedimenta sa montmorilonitom i krečom (slika 22) uočava se smanjenje procentualnog udela svih metala u izmenljivoj frakciji nakon 7 godina. Ipak procenat Cd u izmenljivoj frakciji iako se smanjio nakon dugogodišnjeg starenja i dalje je visok (47,60%) i predstavlja najmobilniji metal u smeši. Osim u izmenljivoj frakciji, u većem procentu je zastupljen u oksidabilnoj frakciji (37,21%), vezan za organsku materiju i sulfide. Izmenljiva frakcija je najmobilnija i dostupna je organizmima, dok se metali u reducibilnoj i oksidabilnoj frakciji mogu rastvoriti u zavisnosti od fizičkih i hemijskih parametara, kao što su sadržaj kiseonika, redoks potencijal, jonska izmena, salinitet i bakterijska aktivnost. Procenat hroma je najveći u oksidabilnoj frakciji koji podleže procesu kompleksiranja sa organskim ligandima. Primarni izvor kojim se metali povezuju sa organskim materijalima kao što su živi organizmi i detritus je proces bioakumulacije ili kompleksacije (*Okoro i sar., 2012*). Pretpostavlja se da metali vezani za ovu frakciju ostaju imobilisani duži period, ali mogu biti oslobođeni procesom razgradnje. Metali vezani za organsku materiju mogu se smatrati potencijalno aktivnim ili snažno vezanim, u zavisnosti od fizičkih svojstava zemljišta/sedimenta (*Kabirineja i sar., 2014*). Nikl i cink su najzastupljeniji u reducibilnoj frakciji (Ni 33,11% i Zn 62,23%), vezani za okside/oksihidrokside Fe i Mn koji se uglavnom odgovorni za koncentraciju elemenata u ovoj fazi. Amorfni oksihidroksidi gvožđa i mangana snažno sorbiraju elemente u tragovima, u početku u izamenljivim oblicima, ali se sve više vremenom transformišu u manje mobilne, specifično adsorbovane oblike. Nikl je zastupljen u sve četiri frakcije, a najveći procenat je u reducibilnoj i oksidabilnoj frakciji, pa njegova imobilizacija zavisi od oksido-redukcionih uslova sredine. Procentualni udeo bakra, olova i arsena su najveći u rezidualnoj frakciji (80,44%; 92,91% i 57,60% respektivno) nakon 7 godina starenja smeše. Kada se prve tri frakcije uklone, rezidualna čvrsta materija treba da sadrži uglavnom primarne i sekundarne minerale, koji mogu vezati metale u tragovima u njihovoj

kristalnoj strukturi i ne očekuje se da će se ti metali osloboditi u životnu sredinu. Prema kodu procene rizika hrom i olovo nemaju rizik po životnu sredinu; cink, arsen i bakar imaju nizak; nikel predstavlja umeren rizik, dok kadmijum ima visok rizik po akvatične sisteme. Mobilnost metala nakon 7 godina opada sledećim nizom: Cd > Ni > Cu > As > Zn > Cr > Pb.

M30L10 28 dana

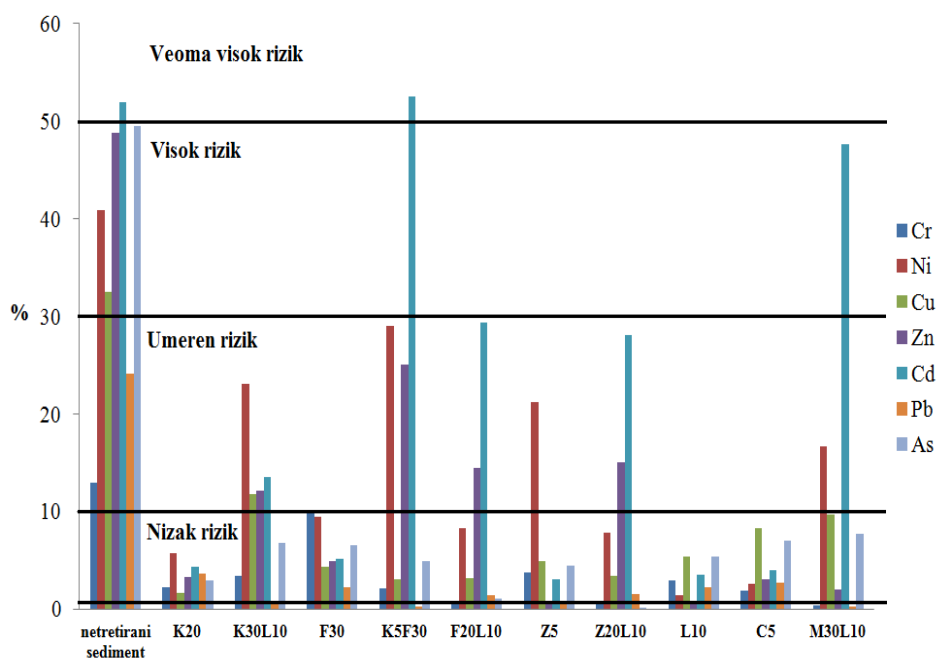


M30L10 7 godina



Slika 22. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije smeše sedimenta sa 30% montmorilonitom i 10% kreča (M30L10) nakon 28 dana i 7 godina starenja

U sekvencijalnoj ekstrakciji, različiti metali pokazuju različitu distribuciju u monolitnim S/S smešama. Procena rizika na osnovu procentualnog udela metala u najmobilnijoj, izmenljivoj frakciji u odnosu na ukupni sadržaj metala u smešama nakon 7 godina starenja istih ukazuje na visok procenat kadmijuma u smešama K5F30 i M30L10 predstavljajući veoma visok i visok rizik po životnu sredinu (slika 23). Najmanji procentualni udeo svih metala u izmenljivoj frakciji imaju smeše K20, F30, L10 i C5 što ukazuje na dobru imobilizaciju metala i nizak rizik po akvatične sisteme nakon 7 godina starenja. Kod ostalih smeša umeren rizik po akvatične sisteme ispoljava bar jedan metal. U odnosu na netretirani sediment u kojem nikl, cink, kadmijum i arsen imaju visok rizik, a hrom i olovo imaju umeren rizik po životnu sredinu, smanjenje izluživanja metala u monolitnim smešama je značajno što ukazuje na efikasan proces stabilizacije i solidifikacije.



Slika 23. Procena rizika na osnovu procenta metala u izmenljivoj frakciji sedimenta u odnosu na ukupnu koncentraciju metala u netretiranom sedimentu i smešama nakon 7 godina starenja

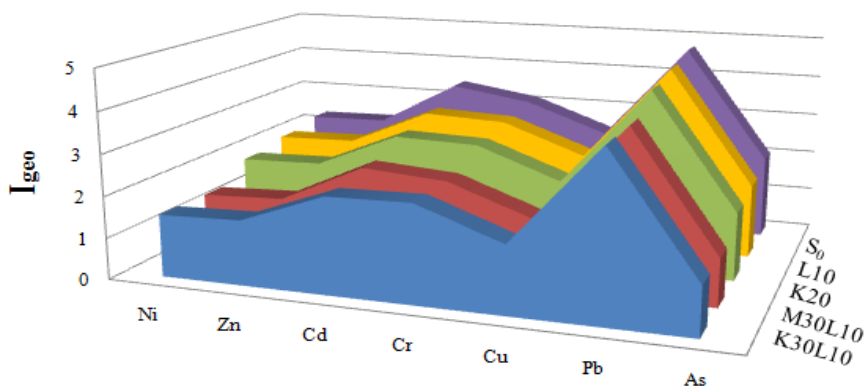
4.5. Indeks geoakumulacije

Efikasnost imobilizacije teških metala u S/S smešama okarakterisana je primenom indeksa geo-akumulacije (I_{geo}) na osnovu rezultata pseudo-ukupnog sadržaja metala u monolitnim smešama nakon 7 godina starenja. Pomenuti indeks značajno je doprineo u karakterizaciji tretiranog sedimenta i proceni nivoa zagađenja. Na slikama 24, 25 i 26 predstavljen je uporedni prikaz I_{geo} u smešama sa primenjenim imobilizacionim agensima nakon 7 godina starenja monolitnih smeša u kojima su svi primenjeni agensi pokazali visok potencijal imobilizacije teških metala u odnosu na početni (netretirani) sediment.

Iako se indeks geoakumulacije koristi za utvrđivanje rizika netretiranog zemljišta i sedimenta, u ovom radu je prikazom odnosa nivoa sadržaja toksičnih metala i arsena u samim smešama (nivo rizika) i stvarnih izluženim koncentracija ukazano na efikasnost imobilizacije istih.

Na slici 24 prikazani su indeksi geo-akumulacije za sediment koji je tretiran kaolinitom (K20), krečom (L10), kaolinitom i krečom (K30L10), montmorilonitom i krečom (M30L10) u odnosu na početni uzorak S_0 . Sve pomenute smeše pokazale su trend smanjenja teških metala i arsena u odnosu na netretirani uzorak. Monoliti sa kaolinitom i krečom (K30L10) i montmorilonitom i krečom (M30L10) imaju najveći kapacitet vezivanja metala (efikasnost vezivanja metala kreće se u rasponu od 16% do 42%) u odnosu na ostale smeše. Na osnovu vrednosti indeksa geo-akumulacije Ni ($I_{geo} = 1,51$ K30L10; $I_{geo} = 1,49$ M30L10), Zn ($I_{geo} = 1,57$ K30L10; $I_{geo} = 1,57$ M30L10), Cu ($I_{geo} = 1,63$ K30L10; $I_{geo} = 1,64$ M30L10) i As ($I_{geo} = 1,17$ K30L10; $I_{geo} = 1,15$ M30L10), pomenute dve smeše pokazuju približnu efikasnost vezivanja i karakterišu sediment kao nezagađen do umereno zagađen. Umereno do jako zagađenje je karakteristično za sadržaj Cd ($I_{geo} = 2,32$ K30L10; $I_{geo} = 2,51$ M30L10) i Cr ($I_{geo} = 2,36$ K30L10; $I_{geo} = 2,51$ M30L10). Najmanji kapacitet vezivanja pokazuje sediment tretiran sa krečom (L10), sa procentom vezivanja od 3 % do 11 % što ukazuje na jako zagađenu monolitnu smešu. U ostalim smešama I_{geo} indeks u proseku klasifikuje monolite od umereno do umereno-jako zagađene. Za sve pomenute smeše zajednička karakteristika je visok sadržaj Pb u smešama K30L10 ($I_{geo} = 3,97$), M30L10 ($I_{geo} = 3,97$), K20 ($I_{geo} = 4,40$), L10 ($I_{geo} = 4,56$) što sugerise na četvrtu i petu klasu odnosno od intenzivnog do veoma velikog zagađenja, a to može predstavljati značajan rizik pri odlaganju ovakvog materijala u životnu sredinu. Procena rizika uključuje i razmatranje rezultata sekvencijalne ekstrakcije koji potvrđuju da je olovo procentualno više zastupljeno u rezidualnoj

frakciji, odnosno dominantno se vezuje za silikate čime se smanjuje njegova potencijalna mobilnosti.

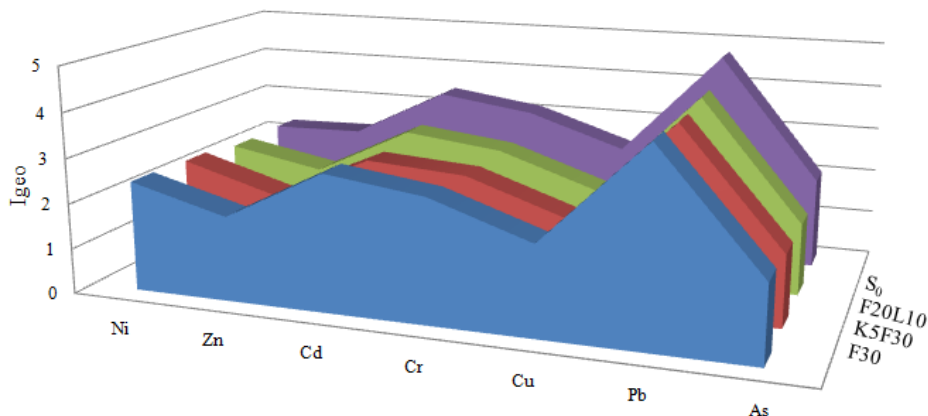


	Ni	Zn	Cd	Cr	Cu	Pb	As
■ K30L10	1.51	1.57	2.32	2.36	1.63	3.97	1.17
■ M30L10	1.49	1.57	2.51	2.36	1.64	3.97	1.15
■ K20	1.94	1.99	2.84	2.78	2.05	4.4	1.64
■ L10	2.11	2.16	3.04	2.95	2.23	4.56	1.79
■ S0	2.28	2.32	3.42	3.11	2.40	4.72	2.01

Slika 24. Indeks geo-akumulacije (I_{geo}) u tretiranim smešama sedimenta sa kaolinitom i krečom (K30L10), montmorilonitom i krečom (M30L10), kaolinitom (K20) i krečom (L10) u odnosu na netretirani sediment S_0

Odnos indeksa geo-akumulacije u smešama sedimenta sa letećim pepelom (F30), letećim pepelom i kaolinitom (K5F30) i letećim pepelom i krečom (F30L10) u odnosu na netretirani sediment prikazan je na slici 25. Na osnovu dobijenih vrednosti indeksa geo-akumulacije ove tri smeše karakteriše približno jednaka efikasnost uklanjanja teških metala u rasponu od 19 do 24%. U svim pomenutim smešama metali sa indeksom akumulacije u rasponu od $I_{geo}=2,25-2,44$ (Ni), $I_{geo}=2,77-3,01$ (Cd), $I_{geo}=2,62-2,72$ (Cr) klasifikuju se u klasu 3 odnosno umereno do jako zagađene. U smešama (F30 i F20L10) Ni, Cd i Cr vezani su za silikate i samim tim manje dostupni, dok u smeši sedimenta sa letećim pepelom i kaolinitom mobilnost pomenuta tri metala opada sledećim redosledom: $Cr > Ni > Cd$. Dominantan trend smanjenja zagađenja karakterističan je za Zn, Cu i As u svim smešama sa prosečnom efikasnošću uklanjanja od 20 %. Ovi metali pripadaju klasi 2, što smeše klasifikuje kao umereno zagađene. U monolitima F30 i K5F30 indeks akumulacije nikla $I_{geo}=2,39-2,44$ ukazuje na blagu produkciju metala zbog prisustva letecege

pepela koji sadrži primese metala. Takođe u svim smešama, karakteristične su visoke vrednosti indeksa geo-akumulacije Pb F30 ($I_{geo}=4,22$), K5F30 ($I_{geo}=4,12$), F20L10 ($I_{geo}=4,21$) što upućuju na monolite sa velikim zagađenjem. Međutim, olovo u smešama je u velikom procentu vezano za silikate što ga čini manje dostupnim u životnoj sredini.

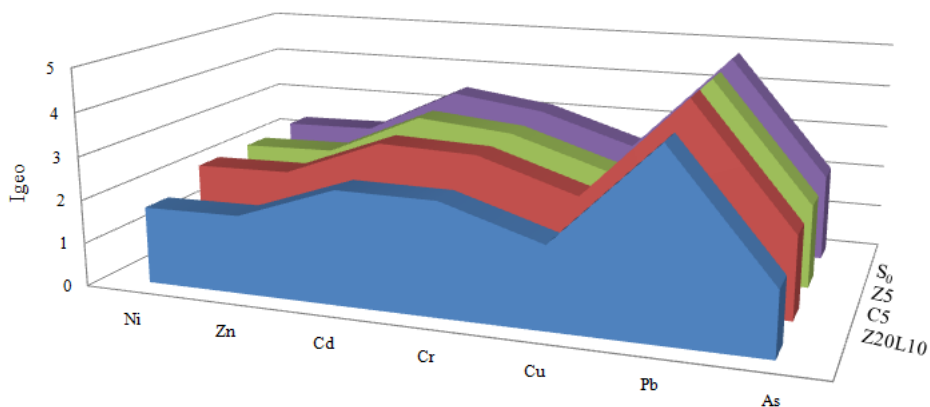


	Ni	Zn	Cd	Cr	Cu	Pb	As
■ F30	2.44	1.87	3.01	2.72	1.98	4.22	1.7
■ K5F30	2.39	1.77	2.77	2.62	1.88	4.12	1.58
■ F20L10	2.25	1.85	2.93	2.67	1.94	4.21	1.59
■ S0	2.28	2.32	3.42	3.11	2.40	4.72	2.01

Slika 25. Indeks geo-akumulacije (I_{geo}) u tretiranim smešama sedimenta sa letećim pepelom (F30), kaolinom i letećim pepelom (K5F30), letećim pepelom i krečom (F30L10) u odnosu na netretirani sediment S_0

Uzajamni prikaz indeksa geo-akumulacije u smešama sedimenta sa zeolitom i krečom (Z20L10), cementom (C5) i zeolitom (Z5) u odnosu na početni uzorak S_0 prikazan je na slici 26. Smeše sedimenta sa cementom (C5) i zeolitom (Z5) imaju najmanji afinitet imobilizacije teških metala nakon 7 godina od primenjenog S/S tretmana. Prosečna vrednost efikasnosti uklanjanja metala iznosi 4 %. U odnosu na prethodne dve pomenute smeše kombinacija zeolita sa krečom (Z20L10) pokazuje znatno veći kapacitet vezivanja metala sa prosečnom vrednošću od 21 %. Konstatovano je smanjenje zagađenja za jednu klasu za metale: Ni ($I_{geo}=1,77$ (klasa 2)), Zn ($I_{geo}=1,80$ (klasa 2)), Cd ($I_{geo}=2,60$ (klasa 3)), Cr ($I_{geo}=2,58$ (klasa 3)), Cu ($I_{geo}=1,87$ (klasa 2)), As ($I_{geo}=1,46$ (klasa 2)) i

Pb ($I_{geo}=4,20$ (klasa 5)) što karakteriše smeše od umereno do jako zagađenih. Prema indeksu geo-akumulacije veliko zagađenje olovom je karakteristično za sve pomenute smeše nakon 7 godina starenja, ali je Pb čvrsto vezan za silikate u rezidualnoj frakciji.



	Ni	Zn	Cd	Cr	Cu	Pb	As
Z20L10	1.77	1.8	2.6	2.58	1.87	4.2	1.46
C5	2.2	2.24	3.11	3.03	2.3	4.64	1.89
Z5	2.19	2.24	3.24	3.03	2.31	4.64	1.91
S0	2.28	2.32	3.42	3.11	2.40	4.72	2.01

Slika 26. Indeks geo-akumulacije (I_{geo}) u tretiranim smešama sedimenta sa zeolitom i krečom (Z20L10), cementom (C5) i zeolitom (Z5) u odnosu na netretirani sediment S_0

4.6. Određivanje inhibitornog efekta na S/S smešama

Toksičnost netretiranog sedimenta i S/S smeša je izražena kao procenat inhibicije bioluminiscencije (%) koja je merena nakon 30 minuta. Na osnovu dobijenih rezultata testa toksičnosti na bakterijama *Vibrio fischeri* netretirani uzorak sedimenta je imao procenat inhibicije 87,34% (tabela 15), dok se najmanji procenat inhibicije uočava u smeši sedimenta i cementa (C5) koji iznosi 8,53% nakon 7 godina starenja (tabela 16).

Tabela 15. Test toksičnost netretiranog sedimenta primenom bakterija *Vibrio fischeri*

Uzorak	Inhibicija bioluminiscencije (%)
Netretirani sediment	87,34

Sediment tretiran kaolinitom (K20%) takođe ima nisku inhibiciju (12,66%), čime se potvrđuje imobilizaciona efikasnost kaolinita u S/S tretmanu, jer metali nakon dugogodišnjeg starenja ne ispoljavaju toksične efekte po žive organizme. U monolitnim smešama K20, F30 i K5F30 je veći procenat inhibicije nakon 28 dana u odnosu na 7 dana što se može objasniti neuspostavljanjem hemijske ravnoteže u monolitnim smešama u tom vremenskom periodu. Ostale smeše prate opadajući trend inhibicije čiji procenti nisu veći od 50% nakon 7 godina zrenja. Smeša sedimenta sa 30% montmorilonita i 10% kreča (M30L10) ima najveću inhibiciju nakon 7 godina, dok se u smeši sedimenta sa 5% kaolinita i 30% letećeg pepela (K5F30) procenat inhibicije bioluminiscencije smanjio nakon 28 dana u odnosu na 7 dana, a potom se njegov procenat povećao nakon 7 godina na 47,89%. Svi procenti inhibicije nakon dugogodišnjeg starenja monolitnih smeša su manji u odnosu na netretirani sediment, čime se potvrđuje efikasnost tretmana solidifikacije i stabilizacije u većoj ili manjoj meri, kao i smanjenje toksičnosti monolitnih smeša na žive organizme nakon 7 godina u odnosu na netretirani sediment i smeše na početku S/S procesa.

Tabela 16. Test toksičnosti monolitnih smeša nakon 7, 28 dana i 7 godina starenja primenom bakterija *Vibrio fischeri*

Uzorci	Inhibicija bioluminiscencije (%)		
	7 dana	28 dana	7 godina
K20	31,36	47,48	12,66
K30L10	42,15	39,12	32,66
F30	49,42	66,07	36,34
K5F30	65,87	42,27	47,89
F20L10	47,90	69,93	40,86
Z5	63,84	33,90	28,05
Z20L10	52,06	49,63	44,65
L10	54,10	53,17	24,61
C5	47,57	40,01	8,53
M30L10	37,33	38,37	41,15

4.7. Testovi izluživanja

4.7.1. DIN 3841-4 S₄ test

Rezultati DIN testa interpretirani su korišćenjem nacionalne regulative za testiranje i klasifikaciju otpada na inertan, neopasan i opasan („Sl. glasnik RS“, br. 56/2010), kao i na osnovu vrednosti koje za otpad propisuje Evropska Unija (2003/33/EC) i LAGA kriterijuma koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (LAGA, 1986).

Na osnovu LAGA kriterija (LAGA, 1996) koje je propisala Nemačka državna radna grupa za otpad (LAGA, 1996), može se zaključiti da koncentracije Cr, Cu, Zn, As, Cd i Pb ne prelaze propisane vrednosti u smeši sedimenta sa 20% kaolinita (K20) nakon 7 godina starenja smeše, dok koncentracija Ni neznatno prelazi dozvoljenu koncentraciju. Što se tiče kriterijuma propisanih od strane Evropske unije (2003/33/EC, 2003), kao i srpskog zakonodavstva, Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS“, br. 56/2010), otpad koji se tretira kaolinitom je klasifikovani kao inertan za Cr, Cu, Zn, As i Pb (Tabela 17, A* vrednosti) i neopasan otpad za nikel i kadmijum nakon 7 godina od primenjenog S/S tretmana (Tabela 17, B* vrednosti). Ova smeša ne ispoljava toksične efekte i može se bezbedno odlagati, jer se smatra neopasnim otpadom na osnovu navedenih kriterijuma.

Monolitna smeša K30L10 pokazuje opadajući trend koncentracija sa povećanjem vremenskog perioda za većinu metala, a na osnovu LAGA kriterijuma Cr, Zn, As, Cd i Pb zadovoljavaju granične vrednosti, dok Ni i Cu prelaze propisane vrednosti. Na osnovu kriterijuma propisanih od strane Evropske unije (2003/33/EC, 2003), kao i prema Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS“, br. 56/2010), sediment koji se tretira kaolinitom i krečom je klasifikovani kao inertan za Cr, Zn, As, Cd i Pb (tabela 17, A* vrednosti) i neopasan otpad za Ni i Cu nakon 7 godina starenja smeše (tabela 15, B* vrednosti). Kao i predhodna smeša (K20) i ova smeša se smatra neopasnim otpadom, ali pokazuje manju imobilizaciju u pogledu izluživanja bakra u odnosu na smešu sedimenta sa 20% kaolinita.

U smeši sedimenta sa 30% letećeg pepela koncentracije svih metala zadovoljavaju LAGA kriterijume nakon sedmogodišnjeg starenja iste. Prema kriterijumima Evropske unije i srpskog zakonodavstva („Sl. glasnik RS“, br. 56/2010) smeša je klasifikovana kao inertan otpad sa aspekta Ni, Cu, Zn, As, Cd i Pb (tabela 17, A* vrednosti). Izlužena koncentracija hroma se povećala nakon dugogodišnjeg starenja sa 0,25

mg/kg na 0,6 mg/kg zbog čega je monolitna smeša okarakterisana kao neopasan otpad, a ne kao inertan nakon 7 godina.

Tabela 17. Izluživanje metala iz S/S smeša (K20, K30L10, F30, K5F30, F20L10) prema DIN 3841-4 S4 testu

Uzorci	Izlužene koncentracije metala (mg/kg)						
	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
K20 7D	0,52	2,37	3,51	2,36	0,36	0,35	1,15
K20 28D	0,08	1,88	2,24	2,83	0,41	0,07	0,09
K20 7G	0,07	1,26	1,49	1,54	0,03	0,08	0,06
K30L10 7D	0,76	8,60	17,07	0,73	0,26	0,07	0,49
K30L10 28D	0,56	4,94	6,01	1,38	0,007	0,06	0,30
K30L10 7G	0,36	2,85	5,87	0,23	0,001	0,001	0,04
F30 7D	0,25	1,42	3,72	0,66	1,43	0,06	1,55
F30 28D	0,26	0,71	1,97	0,80	0,05	0,07	0,83
F30 7G	0,60	0,60	1,10	0,05	0,007	0,003	0,01
K5F30 7D	0,28	3,77	4,17	0,79	1,53	0,17	0,20
K5F30 28D	0,26	0,56	3,27	0,82	0,07	0,06	0,17
K5F30 7G	0,19	0,48	1,32	0,54	0,02	0,02	1,30
F20L10 7D	0,73	8,47	18,36	0,93	0,45	0,06	0,27
F20L10 28D	0,47	7,32	10,96	0,23	0,013	0,006	0,39
F20L10 7G	0,07	7,27	1,614	0,14	0,0006	0,003	0,03
LAGA Z2* values	1,00	1,00	2,00	4,00	0,05	1,00	0,50
A*	0,50	0,40	2,00	4,00	0,50	0,04	0,50
B*	10,0-70,0	10,0-40,0	50,0-100	50,0-200	1,00-5,00	10,0-50,0	2,00-25,0

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), ("Sl. glasnik RS", br. 56/2010);

Z2* - gornja preporučljiva vrednost korišćenja (LAGA, 1996; 2003/33/EC)

Smeša sedimenta sa 5% kaolinita i 30% letećeg pepela zadovoljava LAGA kriterijume koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (LAGA, 1986) za sve metale izuzev olova. Na osnovu kriterijuma propisanih od strane Evropske unije (2003/33/EC, 2003) i Pravilnika o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS“, br.

56/2010) ova smeša se smatra inertnim otpadom prema izluženim koncentracijama Cr, Cu, Zn, As i Cd, dok prema koncentracijama Ni i Pb predstavlja neopasan otpad.

U monolitnoj smeši sedimenta sa 20% letećeg pepela i 10% kreča niki ispoljava veću tendenciju ka izluživanju u sva tri vremenska perioda u odnosu na ostale pomenute smeše, dok su izlužene koncentracije bakra nakon 7 i 28 dana bile veće, a potom se koncentracija smanjila na 1,61 mg/kg nakon 7 godina. Ovim se potvrđuje efikasnost imobilizacije Cu u smeši nakon dužeg vremenskog perioda. Prema LAGA kriterijumu koncentracije svih metala osim Ni zadovoljavaju kriterijume nakon 7 godina starenja, a na osnovu kriterijuma od strane Evropske Unije (2003/33/EC, 2003) i srpskog zakonodavstva („Sl. glasnik RS“, br. 56/2010) smeša se smatra inertnim otpadom prema koncentracijama Cr, Cu, Zn, As, Cd i Pb, a prema izluženoj koncentraciji Ni predstavlja neopasan otpad.

Poređenjem izluženih koncentracija sa pseudo-ukupnim sadržajem metala S/S smeša, zaključuje se da je veoma mali procenat metala izlužen. Procenat izluženih metala kretao se u opsegu od 0,01-15 %. Tokom vremena procenat izluženih metala se smanjivao za sve metale i za sve smeše i nakon sedam godina nije prelazio 5 %.

Izlužene koncentracije metala u monolitnoj smeši sedimenta sa 5% zeolita (Z5) ne prelaze granične vrednosti ni za jedan metal nakon 7 godina zrenja prema LAGA kriterijumima (tabela 18). Na osnovu kriterijumima Evropske Unije i srpskog zakonodavstva (2003/33/EC, 2003; „Sl. glasnik RS“, br. 56/2010) ova smeša je klasifikovana kao inertan otpad za koncentracije Cr, Cu, Zn, As, Cd i Pb (tabela 18, A* vrednosti) i kao neopasan otpad za Ni nakon 7 godina starenja smeše (tabela 18, B* vrednosti).

Rezultati DIN 3841-4 S4 testa primenjenog na S/S smeši sedimenta sa 20% zeolita i 10% kreča ukazuju da su koncentracije Ni i Cu veće u odnosu na koncentracije ostalih metala u smeši iako je uočeno smanjenje koncentracija nakon 7 godina starenja smeše. Kriterijumi Evropske Unije i srpski propisi (2003/33/EC, 2003; „Sl. glasnik RS“, br. 56/2010) karakterišu smešu kao neopasan otpad za Ni i Cu, a prema koncentracijama Cr, Zn, As, Cd i Pb se smatra inertnim otpadom. Prema LAGA kriterijumu Ni i Cu prekoračuju dozvoljene vrednosti, a ostali metali ispunjavaju pomenute kriterijume.

Smeša sedimenta sa 10% kreča (L10) zadovoljava LAGA kriterijume (LAGA, 1996) za Cr, Ni, Zn, Cd i Pb, dok su koncentracije Cu i As

prekoračile dozvoljene koncentracije nakon 7 godina starenja smeše. Legistative Evropske unije i Srbije (2003/33/EC, 2003; „Sl. glasnik RS“, br. 56/2010) klasifikuju smešu L10 kao inertan otpad za Cr, Zn, As, Cd i Pb, a kao neopasan otpad u slučaju Ni i Cu. Smanjenje mobilnosti metala u smeši L10 može se objasniti odvijanjem pozolanske reakcije između minerala prisutnih u sedimentu, kalcijuma iz kreča i vode, čime se dobijaju jedinjenja sa osobinama cementa kao što su kalcijum silikat hidratizani gel i kalcijum-aluminat hidrat (*Maubec i sar., 2017*). Ova pozolanska reakcija formira čvrst, vodonepropusni gel koji ima sposobnost imobilizacije elemenata u tragovima.

Nakon 7 godina starenja sedimenta sa 5% cementa (C5), arsen i bakar su imali veću tendenciju ka izluživanju i prelaze granične vrednosti prema LAGA kriterijumu (LAGA, 1996), dok se koncentracije ostalih metala nalaze u dozvoljenim graničnim vrednostima. Kriterijumi Evropske Unije i srpski propisi (2003/33/EC, 2003; „Sl. glasnik RS“, br. 56/2010) klasifikuju smešu C5 nakon 7 godina od primene S/S tretmana kao inertan otpad na osnovu koncentracija Cr, Zn, As, Cd i Pb i kao neopasan otpad prema izluženim koncentracijama Ni i Cu. Izlužene koncentracije metala su efikasno imobilisane usled stvaranja pozolanskih reakcija i proizvoda hidratacije, verovatno kroz koprecipitaciju i površinske interakcije (npr. sorpcija i jonska izmena) (*Wang i sar., 2018b*).

U monolitnoj smeši sedimenta sa 30% montmorilonita i 10% kreča na osnovu LAGA kriterijuma koncentracije svih metala su ispod maksimalno dozvoljenih vrednosti, pri čemu ova smeša zadovoljava LAGA kriterijume. Prema Legistativi Evropske unije i Republike Srbije (2003/33/EC, 2003; „Sl. glasnik RS“, br. 56/2010) smeša je okarakterisana kao inertan otpad na osnovu koncentracija Cr, Cu, Zn, As, Cd i Pb, dok se prema izluženoj koncentraciji Ni smatra neopasnim otpadom.

Sumiranjem rezultata DIN testa koji simulira realne uslove u prirodi, primenom dejonizovane vode kao sredstvo za izluživanje nijedna monolitna smeša ne predstavlja opasan otpad prema kriterijuma propisanih od strane Evropske unije (2003/33/EC, 2003) i na osnovu Pravilnika o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS“, br. 56/2010) nakon sedmogodišnjeg starenja, pa se takav otpad može odlagati na adekvatne deponije, a da ne ugroze životnu sredinu jer ne ispoljavaju toksične efekte.

Tabela 18. Izluživanje metala iz S/S smeša (Z5, Z20L10, L10, C5, M30L10) prema DIN 3841-4 S4 testu

Uzorci	Izlužene koncentracije metala (mg/kg)						
	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Z5 7D	0,26	3,68	2,80	1,65	1,11	0,07	0,53
Z5 28D	0,29	1,04	2,05	1,00	0,13	0,06	0,70
Z5 7G	0,18	0,74	1,76	1,35	0,006	0,005	0,16
Z20L10 7D	4,10	11,78	28,67	1,70	10,56	0,10	0,94
Z20L10 28D	2,57	10,92	20,56	2,80	8,06	0,09	0,88
Z20L10 7G	0,07	9,04	10,69	0,23	0,01	0,04	0,20
L10 7D	1,52	12,43	23,41	2,35	0,74	0,01	0,11
L10 28D	0,73	5,54	3,43	0,61	0,92	0,002	0,05
L10 7G	0,10	0,59	2,13	0,15	0,17	0,004	0,02
C5 7D	1,04	6,65	16,6	4,70	1,95	0,01	0,06
C5 28D	1,17	4,12	11,2	0,80	1,24	0,01	0,06
C5 7G	0,12	0,91	6,15	0,27	0,45	0,004	0,02
M30L10 7D	0,77	3,77	22,17	0,46	0,32	0,001	0,67
M30L10 28D	0,29	2,17	3,87	0,86	0,32	0,006	0,02
M30L10 7G	0,12	0,63	0,40	0,32	0,003	0,003	0,03
LAGA Z2* values	1,00	1,00	2,00	4,00	0,05	1,00	0,50
A*	0,50	0,40	2,00	4,00	0,50	0,04	0,50
B*	10,0-70,0	10,0-40,0	50,0-100	50,0-200	1,00-5,00	10,0-50,0	2,00-25,0

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), ("Sl. glasnik RS", br. 56/2010);

Z2* - gornja preporučljiva vrednost korišćenja (LAGA, 1996; 2003/33/EC)

4.7.2. TCLP test

TCLP test se koristi za određivanje mobilnost organskih i neorganskih analita prisutnih u tečnom, čvrstom i multifaznom otpadu. Ovaj test uključuje simulaciju izluživanje kroz deponiju i ispitivanje koliko otpad ispoljava štetne efekte na životnu sredinu. U tabelama 19 i 20 su prikazani rezultata TCLP testa za sve smeše u tri vremenska perioda (7, 28 dana i 7 godina starenja). U većini smeša je uočeno linearno

smanjenje izluženih koncentracija metala i arsena sa vremenom koje ne prelaze granične vrednosti prema Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS“, br. 56/2010). Stoga, može se zaključiti da nijedna monolitna smeša ne poseduju toksične karakteristike i takav otpad se smatra neopasnim i bezbednim za odlaganje u pogledu izluženih koncentracija Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd i As. Ovim je potvrđena efikasnost tretmana stabilizacije i solidifikacije nakon 7 godina od primenjenog S/S tretmana praćenjem izluženih koncentracija metala i arsena u smešama nakon primene agresivnijeg sredstva za izluživanje u odnosu na DIN test, a vrednosti su znatno ispod propisanih graničnih vrednosti. Imobilizacioni agensi korišćeni u eksperimentu su pokazali visoku efikasnost imobilizacije metala i arsena u sva tri vremenska perioda.

Tabela 19. Izluživanje metala iz S/S smeša (K20, K30L10, F30, K5F30, F20L10) prema TCLP testu

Uzorci	Izlužene koncentracije metala (mg/l)						
	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
K20 7D	0,34	7,91	0,91	37,01	0,13	0,58	4,09
K20 28D	0,10	4,32	0,78	7,40	0,13	0,13	0,82
K20 7G	0,01	1,45	0,14	4,36	0,08	0,03	0,11
K30L10 7D	0,20	2,90	1,55	4,19	0,06	0,11	0,12
K30L10 28D	0,03	1,14	0,09	4,11	0,01	0,09	0,01
K30L10 7G	0,09	1,43	0,18	2,77	0,02	0,02	0,07
F30 7D	0,23	3,39	0,70	13,02	0,16	0,22	0,71
F30 28D	0,02	3,08	0,07	6,45	0,15	0,05	0,09
F30 7G	0,06	0,48	0,41	0,81	0,09	0,03	0,02
K5F30 7D	0,08	2,73	0,84	6,61	0,17	0,03	0,03
K5F30 28D	0,02	0,47	0,12	0,78	0,14	0,05	0,27
K5F30 7G	0,01	0,51	0,11	0,85	0,16	0,05	0,01
F20L10 7D	0,01	2,28	1,78	5,01	0,04	0,02	0,26
F20L10 28D	0,02	1,01	0,12	1,62	0,03	0,07	0,09
F20L10 7G	0,006	1,32	0,24	2,70	0,03	0,09	0,08
Granične vrednosti	5,00	20,0	25,0	250	5,00	1,00	5,00

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

Poređenjem izluženih koncentracija sa pseudo-ukupnim sadržajem metala S/S smeša, zaključuje se da je, i pri ovom testu, veoma mali procenat metala izlužen. Procenat izluženih metala nakon sedam godina starenja smeša kretao se u opsegu od 0,001 - 6,22 %.

Tabela 20. Izluživanje metala iz S/S smeša (Z5, Z20L10, L10, C5, M30L10) prema TCLP testu

Uzorci	Izlužene koncentracije metala (mg/l)						
	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Z5 7D	0,06	2,49	0,75	11,14	0,13	0,23	0,65
Z5 28D	0,04	4,46	0,25	7,89	0,04	0,17	0,45
Z5 7G	0,04	1,98	0,13	6,22	0,02	0,03	0,004
Z20L10 7D	0,05	2,65	1,99	5,62	0,02	0,02	0,30
Z20L10 28D	0,04	0,87	0,41	0,92	0,01	0,02	0,54
Z20L10 7G	0,03	0,79	0,29	0,99	0,03	0,03	0,006
L10 7D	0,06	3,21	0,85	8,12	0,04	0,24	0,39
L10 28D	0,04	0,54	0,59	0,61	0,05	0,04	0,26
L10 7G	0,03	0,17	0,39	0,44	0,009	0,001	0,02
C5 7D	0,16	3,88	0,64	11,9	0,19	0,33	0,50
C5 28D	0,06	1,50	0,47	1,36	0,13	0,06	0,23
C5 7G	0,001	0,17	0,33	0,66	0,06	0,001	0,04
M30L10 7D	0,05	2,49	1,19	2,82	0,08	0,02	0,26
M30L10 28D	0,02	0,81	0,05	1,58	0,04	0,08	0,06
M30L10 7G	0,02	0,15	0,11	0,13	0,04	0,01	0,01
Granične vrednosti	5,00	20,0	25,0	250	5,00	1,00	5,00

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

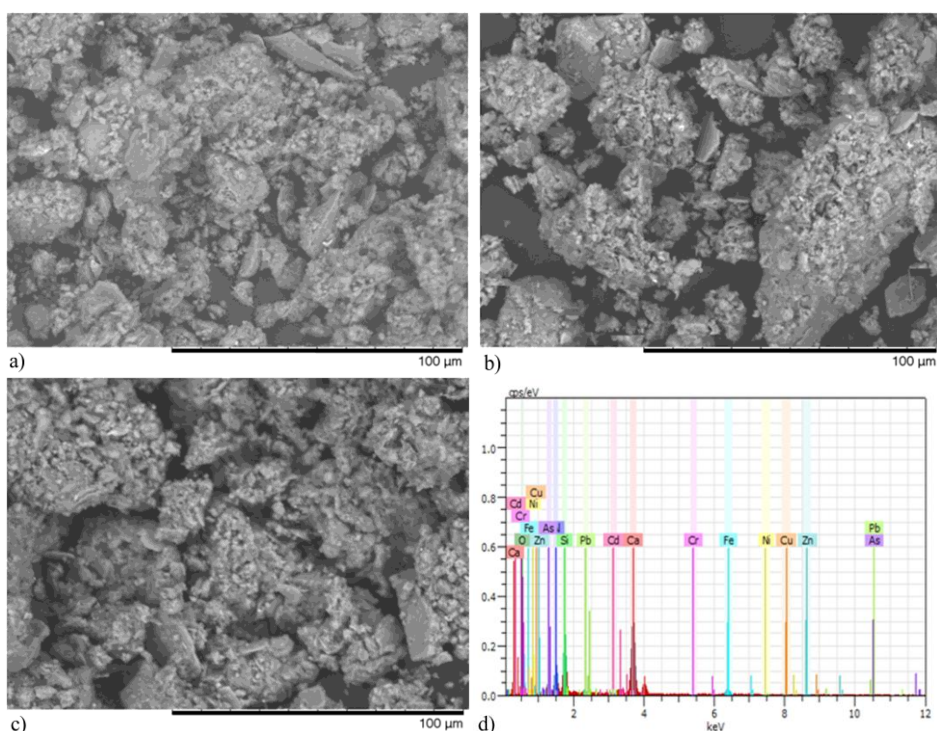
4.8. Ispitivanje mikrostrukturnih karakteristika monolitnih smeša

4.8.1. SEM/EDS analiza smeše sedimenta i kreča

Za ispitivanje mikrostrukturnih karakteristika smeše sedimenta sa 10% kreča nakon 7, 28 dana i 7 godina starenja korišćena je SEM/EDS tehnika u kojoj je uočeno nekoliko agregatnih čestica različitih veličina i oblika (slika 27). Prisustvo šupljina i obrazac umrežavanja agregiranih čestica u matrici sedimenta je primećen u periodu sušenja od 28 dana (slika 27(b)) koji ukazuje na potrošnju kreča u kratkotrajnoj reakciji i nedostupnost dovoljne količine kreča za odvijanje pozolanske reakcije za proizvodnju cementnih jedinjenja, što dovodi do stvaranja slobodnog prostora i manjeg vezivanja između čestica (*Kumar Jha i Sivapullaiiah, 2015*). Tanki heksagonalni kristali portlandita imaju sposobnost da popune mikroskopske pore u S/S smeši u kratkom (7 i 28 dana) i dužem (7 godina) vremenskom period. Formiranje većih agregata uočeno je u uzorcima nakon 7 i 28 dana, a krupna zrna kvarca bila su prisutna u svim vremenskim periodima. Nakon 7 godina utvrđena je homogenija tekstura s razvojem mnogih vlaknastih spojeva što dovodi do formiranja gusto zapakovane i zbijene strukture, sa prisustvom malih belih mrlja, koje odražavaju potrošnju cementnog gela amorfne strukture i vezivanje čestica. Neizreagovane čestice cementa su delimično prisutne u CSH gelu, što je potvrđeno i XRD analizom (slika 28).

SEM analiza je dopunjena kvantitativnom EDS analizom. Spot analiza na $E = 15$ kV izvršena je u odabranim oblastima lociranim pomoću EDS mapiranja na slici 27d). U tabeli 21 su prikazani atomski procenti odabranih elemenata prisutnih u određenim oblastima nakon 7 dana, 28 dana i 7 godina od primene tretmana solidifikacije/stabilizacije.

Hemijski sastav tretiranog sedimenta sa krečom u različitim periodima sušenja je određen pomoću energodisperzivne spektroskopije x-zracima (EDS) na površini čestica. Da bi se greška svela na minimum, analiza se sprovodila 2-3 puta na identičnim uzorcima i srednja vrednost svake analize uzima se kao konačna vrednost hemijskog sastava.



Slika 27. SEM analiza smeše sedimenta sa 10% kreča (L10) nakon a) 7 dana, b) 28 dana, c) 7 godina, d) EDS analiza nakon 7 godina

Prisustvo aluminijuma, silicijuma i kalcijuma u uzorcima potvrđuju moguće stvaranje cementnih jedinjenja odvijanjem pozolanskih reakcija. Odnosi Ca/Si, Si/Al i Al/Ca na česticama će otkriti promene u sastavu površina čestica usled oblaganja novih minerala nastalih u reakcijama između sedimenta i kreča.

Tabela 21. SEM/EDS analiza smeše L10 korišćenjem spot analize u odabranim oblastima uzoraka u određenim vremenskim periodima

Smeša	Elementi i atomski odnosi (%)					
	Ca	Si	Al	Ca/Si	Si/Al	Al/Ca
L10						
7 dana	19,8	8,91	10,9	2,22	3,23	0,14
28 dana	10,8	12,0	11,9	0,91	1,62	0,68
7 godina	10,9	11,9	5,61	0,91	2,13	0,51

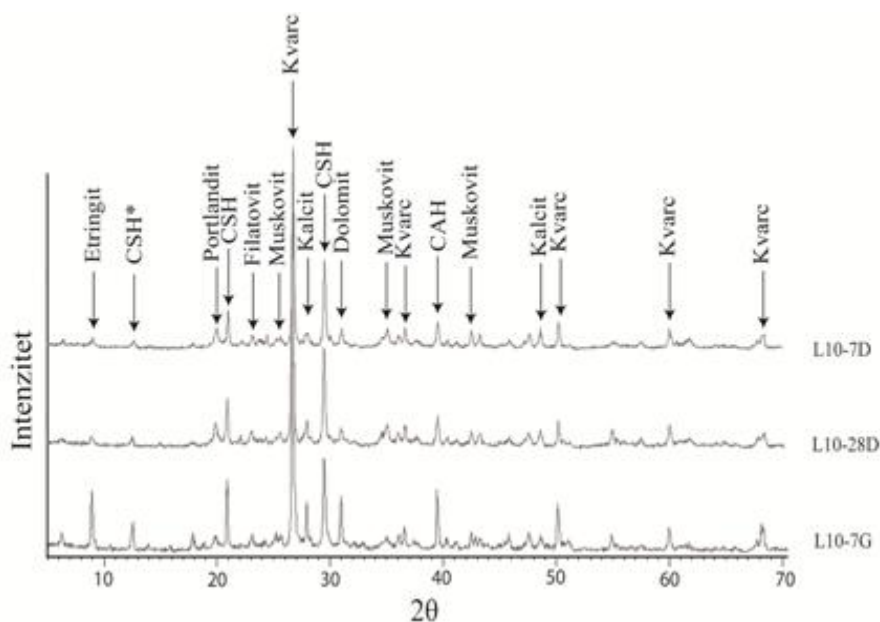
EDS analiza pokazuje kako se sadržaj kalcijuma, silicijuma i aluminijuma na površini smeše sedimenta menja tokom vremena. Uzorci sa niskim odnosima Ca/Si su bogatiji silicijumom, dok su uzorci sa višim

odnosima Ca/Si bogati kalcijumom. Kada je odnos Ca/Si između 1,8 i 2,34 to odgovara prisustvu CSH gela sa precipitiranim portlanditom između zrna. Odnosi Al/Ca i Ca/Si se smanjuju i povećavaju sa periodom sušenja. Povećanje odnosa Ca/Si i smanjenje odnosa Al/Ca sa periodom sušenja može se pripisati formiranju proizvoda nastalih pozolanskim reakcijama (CSH, CAH i CASH). Povećanje odnosa Al/Ca i smanjenje Ca/Si odnosa u uzorcima nakon 7 godina starenja pripisuje se završnoj fazi formiranja i efikasnosti cementnih jedinjenja.

Atomski odnos Ca/Si u smeši sedimenta sa 10% kreča nakon 7 dana iznosi 2,22 što ukazuje da je smeša bogata sadržajem Ca^{2+} u tom vremenskom period. Smeša bogata kalcijumom se može povezati sa hidratizovanim česticama $\text{Ca}(\text{OH})_2$ koje okružuju taložne agregate i očekuje se da će kalcijum biti podvrgnut difuziji u ovim agregatima (Wang i sar., 2017). Odnos Ca/Si se smanjio nakon 28 dana i 7 godina na 0,91%. Smanjenje Ca/Si odnosa može doprineti smanjenju otpornosti smeše, a izluživanje kalcijuma je proces degradacije koji se sastoji od progresivnog rastvaranja smeše kao posledica migracije kalcijumovih jona u agresivnijim rastvorima. Na osnovu TCLP testa u kom je primenjena sirćetna kiselina kao rastvor za izluživanje nije došlo do značajnog izluživanja nijednog metala i sve su koncentracije su bile ispod graničnih vrednosti nakon 7 godina starenja smeše.

4.8.2. XRD analiza smeše sedimenta i kreča

Proučavanje mineralnih promena i formiranje novih reakcionih jedinjenja u sedimentu sa dodatkom 10% kreča u različitim periodima sušenja, izvršeno je XRD analizom, kao što je prikazano na slici 28. Identifikovani minerali su kvarc, muskovit, dolomit, filatovit, ilit, kalcit, etringit i portlandit. Oštriji pikovi opaženi su nakon 7 godina starenja monolitne smeše, što ukazuje na povećanu kristalizaciju. Prisustvo portlandita je detektovano u uzorku već nakon 7 dana S/S tretmana. Analiza rendgenske difrakcije pokazala je formiranje pozolanskog proizvoda u sva tri vremenska perioda, a glavni identifikovani proizvodi su kalcijum-silikat-hidrat (CSH), kalcijum-aluminat-hidrat (CAH) i kalcijum-silikat-hidroksid (CSH*). Intenzitet ovih vrhova se povećava sa povećanjem vremena sušenja, što ukazuje da pozolanske reakcije nisu završene nakon 7 godina starenja smeše (Vitale i sar., 2017). Utvrđeno je da vrhovi amorfne faze (CSH, CAH i CHS) nakon dužeg perioda sušenja imaju važnu ulogu u formiranju zbijene i kompaktne strukture smeše, što rezultuje povećanjem čvrstoće iste (Kumar Jha i Sivapullaiiah, 2015).



Slika 28. Rendgenska difrakciona analiza smeše sedimenta sa 10% kreča nakon 7, 28 dana i 7 godina starenja

Na osnovu semikvantitativne analize dobijeni su procentualni udeli detektovanih mineral u smeši u tri vremenska perioda starenja (7, 28 dana i 7 godina) monolita (tabela 22). U periodu od 7 i 28 dana procentualni udeli se nisu značajnije menjali kod većine komponenti, dok je nakon dugogodišnjeg zrenja došlo do promena u procentima pojedinih minerala. Velika zastupljenost kvarca u monolitnoj smeši u sva tri vremenska perioda potvrđuje da je kvarc najotporniji mineral na atmosferske uticaje koji se samo razlaže na manje fragmente pa postoji varijacija u njegovoj količini. Procentualni udeo kvarca se povećavao sa vremenom zrenja monolita, a nakon 7 godina on iznosi 27,2% i predstavlja dominantni mineral u smeši. Osim kvarca, povećao se sadržaj etringita, CSH*, dolomite, CAH i CSH nakon sedmogodišnjeg starenja S/S smeše. Povećanje procentualnih udela amorfne faze ukazuju na odvijanje pozolanskih reakcija i nakon 7 godina od primenjenog S/S tretmana. U ovom vremenskom periodu se smanjio procenat filatovita, muskovita, kalcita i portlandita. Procenat portlandita dobijenog tokom procesa hidratacije se smanjuje, jer jedan deo portlandita reaguje sa Al_2O_3 i

sulfatima formirajući jedinjenja poput etringita (*Dembovska i sar., 2017*) koji je detektovan XRD analizom.

Tabela 22. Semikvantitativna analiza primenom rendgenske difrakcije za L10 smešu

Komponente	7 dana	28 dana	7 godina
	%		
Etringit	4,3	4,1	6,2
Filatovit	18,1	15,4	10,7
Muskovit	17,8	15,9	13,3
Kvarc	21,2	21,6	27,2
Portlandit	6,5	6,9	3,7
CSH*	9,1	9,3	10,4
Dolomit	4,6	3,8	5,6
CAH	5,8	7,1	8,6
CSH	3,1	5,7	7,5
Kalcit	9,5	10,2	6,8

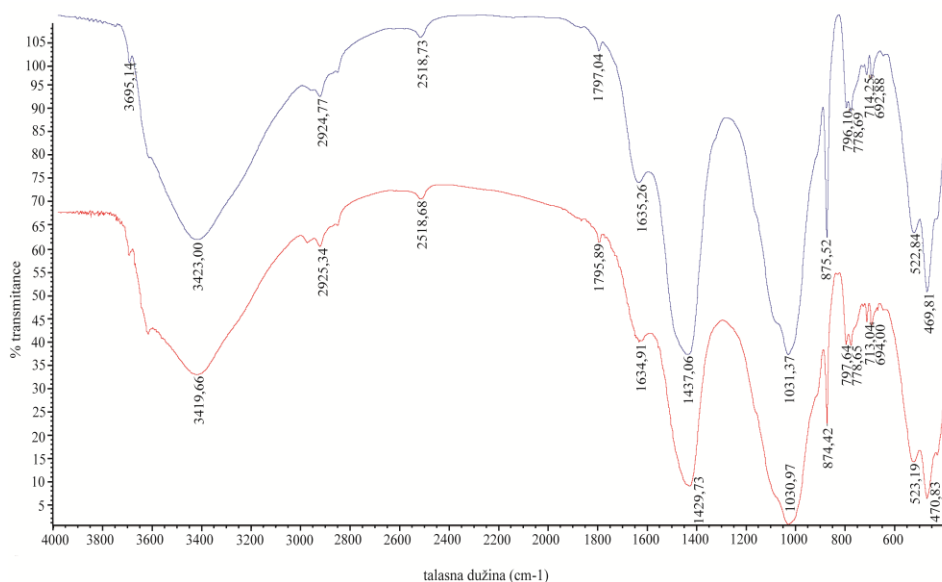
Veličina kristala detektovanih minerala određena je primenom Scherrer-ove jednačine koja je prikazana u tabeli 23. Veličina kristala kalcijum-aluminat-hidrata je varirala sa vremenom, a nakon 7 godina zrenja smeše veličina kristala je bila najveća i iznosila je 830,57 nm. Velike, dobro kristalizirane čestice imaju veću energiju aktivacije, a zbog svog metastabilnog stanja prisustvo amorfne čestice je značajno u sedimentima podvrgnutim tretmanu stabilizacije i solidifikacije (*Zhang i sar., 2019*). Kalcijum-silikat-hidrat i kalcijum-silikat-hidroksid imaju najveću veličinu kristala nakon dugogodišnjeg zrenja monolita, iako razlika u veličini kristala nije velika u odnosu na kraći vremenski period starenja (7 i 28 dana). Nakon sedmogodišnjeg zrenja ove amorfne faze su se transformisale u više kristalne čvrste materije koje su stabilnije. Veličina kristala filatovita, etringita, dolomite i kvarca se povećala nakon 7 godina starenja smeše, dok se veličina kristala muskovita, kvarca i portlandita smanjila.

Tabela 23. Dimenzije kristalita utvrđene iz Scherrer-ove analize za L10 smešu

Komponente	7 dana	28 dana	7 godina
	Veličina kristala (nm)		
Etringit	21,38	30,33	40,32
Filatovit	231,91	197,75	346,07
Muskovit	697,40	432,59	437,14
Kvarc	383,03	361,12	354,82
Portlandit	412,97	488,57	415,28
CSH*	127,95	138,43	224,48
Dolomit	362,41	415,28	553,71
CAH	648,36	553,71	830,57
CSH	324,25	377,53	395,51
Kalcit	815,47	830,57	922,85

4.8.3. FTIR analiza smeše sedimenta i kreča

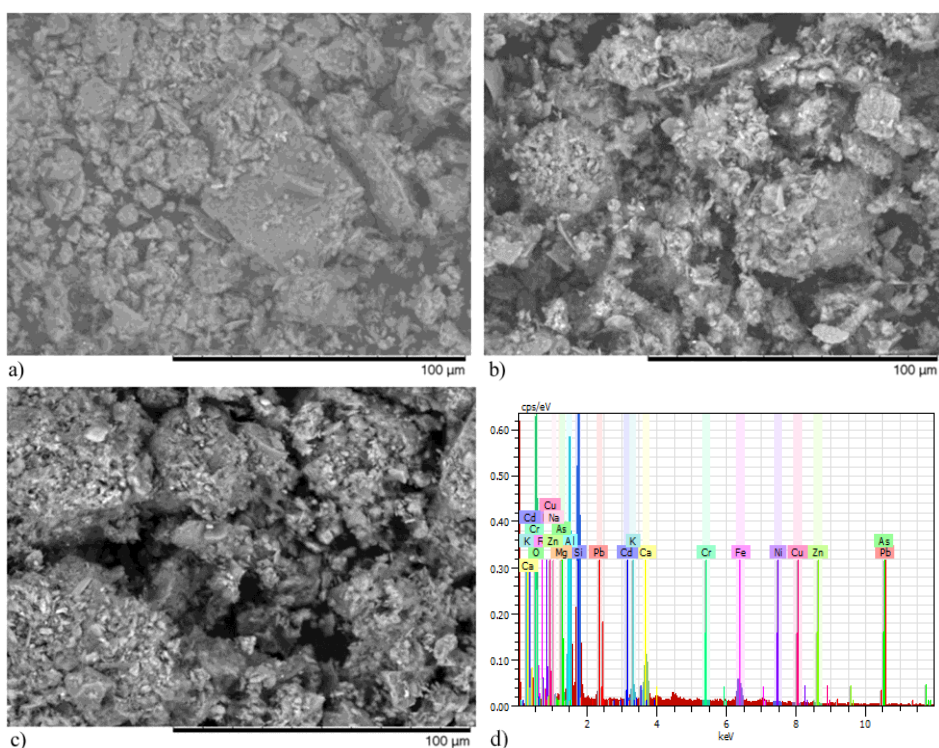
FTIR spektri dobijeni nakon 28 dana i 7 godina kod svih ispitivanih monolitnih smeša nemaju značajne razlike, a FTIR spektri za smešu L10 su prikazani na slici 29. Karakteristične apsorpcione trake kalcita su detektovane na $875,52\text{ cm}^{-1}$ i $714,25\text{ cm}^{-1}$, a vrhovi spektra koji se pojavljuju na $1797,04\text{ cm}^{-1}$ i $2518,73\text{ cm}^{-1}$ su takođe pokazatelji prisustva kalcita. Referentni opsezi posmatrani na $1437,06\text{ cm}^{-1}$; $875,52\text{ cm}^{-1}$ i $714,25\text{ cm}^{-1}$ mogu se dodeliti asimetričnim načinima istežanja CO_3^{2-} i savijanju van ravni dobijenih iz dolomita (*Banković i sar., 2013*). Silikatni minerali su veoma zastupljeni, a kvarc (SiO_2) je čest i nepromenljivo prisutan što dokazuje prisustvo Si-O simetrično savijanje na $469,81\text{ cm}^{-1}$; $692,88\text{ cm}^{-1}$; $778,69\text{ cm}^{-1}$; kao i $1031,37\text{ cm}^{-1}$ predstavljajući najjače veze u silikatnoj strukturi i mogu se lako prepoznati u infracrvenom spektru. Traka na $1635,26\text{ cm}^{-1}$ ukazuje na prisustvo molekula vode (HOH), dok opseg na $522,83\text{ cm}^{-1}$ odgovara Al-O-Si grupi. Apsorpciona traka na $2518,73\text{ cm}^{-1}$ sugeriše na postojanje S-H grupe, a traka na $2924,77\text{ cm}^{-1}$ dokazuje prisustvo CH veze. Traka širokog opsega na 3423 cm^{-1} se uglavnom pripisuje hidrataciji vode dokazujući prisustvo CSH gela (*Millogo i sar., 2008*).



Slika 29. FTIR spektar smeše sedimenta sa 10% kreča nakon 28 dana i 7 godina starenja

4.8.4. SEM/EDS analiza smeše sedimenta i kaolinita

Na SEM slikama urađenih u uzorku sedimenta sa 20% kaolinita uočava se prisustvo zaobljenih detritalnih zrna kvarca u sva tri vremenska perioda starenja smeše čije je prisustvo identifikovano i XRD analizom. Na slici 30 su prisutne pseudoheksagonalne ploče karakteristične za kaolinit koje ispunjavaju pore između detritalnih zrna kvarca i zrna kalcita. Pojedinačni kristali imaju prečnik od 5 do 30 μm , a EDS analiza pokazuje skoro jednaku visinu pikova Si i Al koji potvrđuju identifikaciju kaolinita. Vidljivi su rombični kristali dolomita u kom su ugrađene glinene inkluzije. Identifikacija kristala dolomita se zasniva na rombičnoj morfologiji i EDS spektru koji se sastoji od Ca, Mg i Fe. Analiza rendgenskom difrakcijom potvrđuje njegovu identifikaciju. Nakon 28 dana i 7 godina starenja smeše primećena je vlaknasta struktura etringita prisutna u raspoloživom prostoru, kao što su postojeće pukotine i praznine. Osim etringita u ova dva vremenska perioda zapaža se amorfna struktura koja potiče od pozolanskih proizvoda odnosno CSH gela koji odgovara trodimenzionalnoj vlaknastoj strukturi, zaobljene teksture (*Vitale i sar., 2017*). Nakon 7 dana starenja uočena je modifikacija raspodele čestica uz formiranje većih agregata nakon 28 dana i 7 godina.



Slika 30. SEM analiza smeše sedimenta sa 20% kaolinita (K20) nakon a) 7 dana, b) 28 dana, c) 7 godina, d) EDS analiza nakon 7 godina

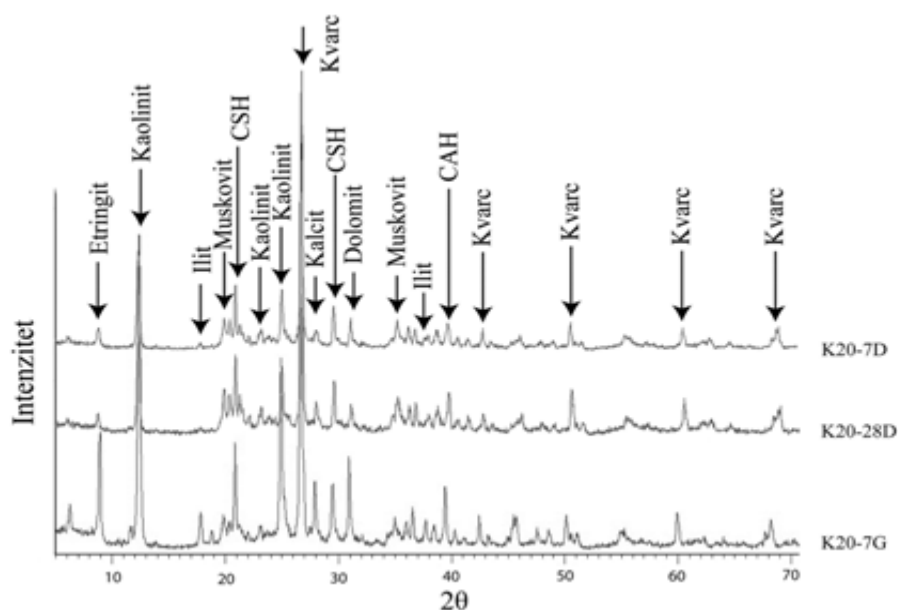
Primenom EDS analize utvrđen je kvantitativni sadržaj Ca, Si i Al nakon 7, 28 dana i 7 godina starenja smeše (tabela 24). Procenat sva tri elementa se povećao sa povećanjem vremenskog perioda sušenja. Na osnovu konvencionalne stehiometrije, odnos Si/Al u opsegu 1,2 i 2,35 je karakterističan za kaolinit, ilit i montmorilonit (*Wang i sar., 2017*), a monolitna smeša K20 ima odnos Si/Al u ovom opsegu u sva tri vremenska perioda koji ukazuje na prisustvo gline sa velikom specifičnom površinom. Odnos Al/Ca je nakon 7 dana i 7 godina imao približnu vrednost koja iznosi ~ 1 , dok se odnos Ca/Si blago smanjio nakon sedmogodišnjeg starenja.

Tabela 24. SEM/EDS analiza smeše K20 korišćenjem spot analize u odabranim oblastima uzoraka u određenim vremenskim periodima

Smeša	Elementi i atomski odnosi (%)					
	Ca	Si	Al	Ca/Si	Si/Al	Al/Ca
K20						
7 dana	11,86	16,51	12,30	0,72	1,34	1,04
28 dana	13,35	16,94	11,91	0,79	1,42	0,89
7 godina	14,10	20,96	14,93	0,67	1,40	1,06

4.8.5. XRD analiza smeše sedimenta i kaolinita

Primenom XRD analize na smeši sedimenta sa 20% kaolinita (slika 31) konstatovano je da se sastoji od veoma intenzivnih vrhova kvarca praćenih očekivanim kaolinitom i drugim manje intenzivnim vrhovima kao što su muskovit, dolomit, etringit, ilit i kalcit. Osim pomenutih mineralnih komponenti, identifikovane su amorfne faze kao što su kalcijum-silikat-hidrat (CSH) i kalcijum-aluminat-hidrat (CAH) čiji intenziteti pikova neznatno rastu sa vremenom starenja. Karakteristični pikovi CSH gela se nalaze na $29,2^\circ 2\theta$ (Lothenbach i sar., 2015) i $21^\circ 2\theta$. Na osnovu semikvantitativne analize procentualni udeo CSH gela se povećao sa vremenom starenja smeše za 1%, kao i procentualni udeo kalcijum-aluminat-hidrata koji iznosi 7,6% nakon 7 godina starenja (tabela 25). Poređenjem difraktograma tokom tri perioda zrenja identifikovan je sličan obrazac u prva dva perioda, ali su oštriji pikovi primećeni nakon 7 godina starenja monolitne smeše, što ukazuje na povećanu kristalizaciju. Prisustvo etringita predstavlja dobru fazu u fiksiranju Cd^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} koji su deo njegove kristalne strukture (Wang i sar., 2014), a njegov vrh je bio intenzivniji nakon 7 godina, u odnosu na kraći period zrenja smeše (7 i 28 dana). Procentualni udeo etringita se blago povećao na 6,4% nakon sedmogodišnjeg starenja. Teški metali kao što su olovo, bakar i cink mogu da se ugrade u kalcijum-silikat-hidrate ili da formiraju "čvrsti rastvor" sa kalcitom, što karakteriše njegovu nisku rastvorljivost u okruženju sa blagom pH vrednošću koja se formira karbonizacijom (Wang i sar., 2017).



Slika 31. Rendgenska difrakciona analiza smeše sedimenta sa 20% kaolinita nakon 7, 28 dana i 7 godina starenja

Semikvantitativnom analizom je detektovano smanjenje procentualnog udela ilita sa 15,7% nakon 7 dana na 9,3% nakon sedmogodišnjeg starenja monolita (tabela 25), kao i procenat kvarca nakon dugogodišnjeg starenja sa 23,2 % na 17,2%. Procentualni udeli ostalih detektovanih komponenti su se povećali sa vremenom zrenja smeše.

Tabela 25. Semikvantitativna analiza primenom rendgenske difrakcije za K20 smešu

Komponente	7 dana	28 dana	7 godina
	%		
Etringit	5,6	5,8	6,4
Kaolinit	15,2	15,8	18,3
Muskovit	11,4	14,2	15,5
CSH	6,1	6,4	7,1
Kvarc	23,2	18,9	17,2
Kalcit	12,9	13,7	14,5
Dolomit	3,3	3,6	4,1
Ilit	15,7	14,4	9,3
CAH	6,6	7,2	7,6

Veličina kristala identifikovanih komponenti u monolitnoj smeši je određena Scherrer-ovom jednačinom, a rezultati su prikazani u tabeli 26. Najveća veličina kristala je prisutna kod kalcijum-silikat-hidrata (CSH) koja je ostala konstantna nakon 28 dana i nakon 7 godina zrenja, a iznosi 1038 nm. Sa vremenom starenja se povećala i veličina kristala kalcijum-aluminat-hidrata (CAH), dok se veličina kristala kaolinita smanjila nakon 28 dana i ostala konstantna nakon 7 godina. Etringit i ilit su imali najveću veličinu kristala nakon 28 dana, dok je veličina kristala kalcita bila najveća nakon 7 godina.

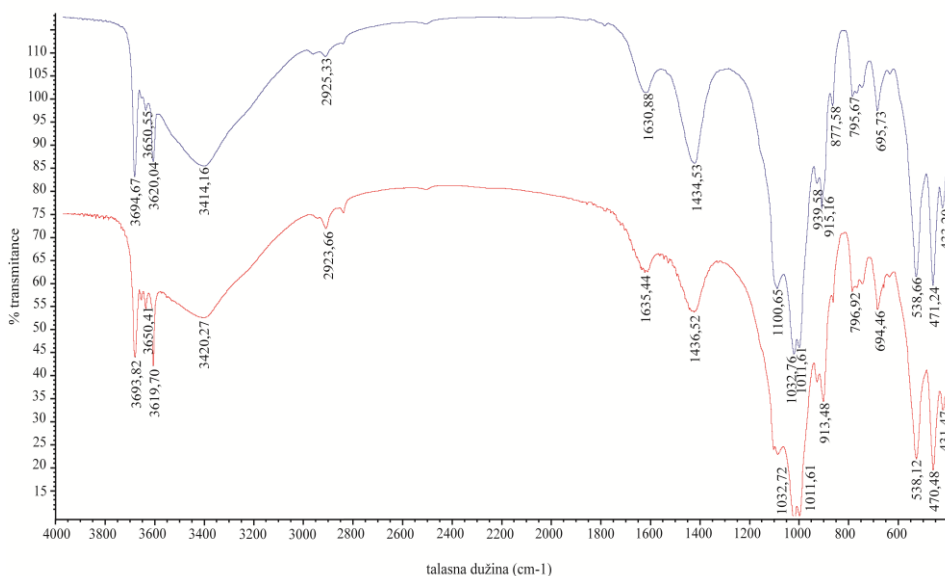
Tabela 26. Dimenzije kristalita utvrđene iz Scherrer-ove analize za K20 smešu

Komponente	7 dana	28 dana	7 godina
	Veličina kristala (nm)		
Etringit	29,30	37,03	30,85
Kaolinit	307,62	286,40	286,40
Muskovit	437,14	361,12	692,14
CSH	984,35	1038,21	1038,21
Kvarc	415,28	395,51	638,90
Kalcit	276,86	230,09	415,70
Dolomit	593,26	415,28	488,57
Ilit	638,90	768,56	692,14
CAH	488,57	638,90	830,57

4.8.6. FTIR analiza smeše sedimenta i kaolinita

Kaolinit je elektrostatički neutralan i ima trikličnu simetriju, a atomi kiseonika i hidroksilni joni između slojeva su upareni vezanjem vodonika. Tri karakteristična vrha na 3620 cm^{-1} , 3650 cm^{-1} i 3694 cm^{-1} su identifikovani na spektru smeše sedimenta sa 20% kaolinita (slika 32) koji su pripisani istežućim vibracijama hidroksilnih grupa (Al-OH). Vrh na 3620 cm^{-1} povezan je sa unutrašnjim hidroksilnim grupama koje se nalaze između tetraedarskih i oktaedarskih slojeva, a opseg na 3694 cm^{-1} predstavlja hidroksilne grupe unutar površine (Zuo i sar., 2017). Apsorpciona traka slabijeg intenziteta na 3649 cm^{-1} dodeljena je istežućim vibracijama izvan ravni (Li i sar., 2019b). Prisutne su tri trake Si-O istežućih vibracija u ravni u $1100\text{--}1010\text{ cm}^{-1}$ oblasti: 1100 cm^{-1} (apikalni Si-O), 1032 cm^{-1} (Si-O-Si vibracije) i 1011 cm^{-1} (Si-O-Al vibracije) (Li i sar., 2015). Mnoge apsorpcione trake se nalaze u područjima niže frekvencije: 939 cm^{-1} (površinske Al-Al-OH veze),

915 cm^{-1} (unutrašnje Al-Al-OH veze), 795 cm^{-1} (Si-O valencione vibracije koje dokazuju prisustvo kvarca), 758 cm^{-1} (Si-O-Al), 695 cm^{-1} (Si-O savijajuće vibracije), 538 cm^{-1} (Si-O-Al savijajuće vibracije, Al oktaedar), 471 cm^{-1} (Si-O-Si savijajuće vibracije) i 433 cm^{-1} (Si-O savijajuće vibracije) (Li i sar., 2019b). Na spektru su prisutne oštre apsorpcijske trake u rasponu od 750 cm^{-1} do 400 cm^{-1} koje su povezane sa karakterističnim Si-O-Si istezajućim vibracijama CSH gela, a na 1630,88 cm^{-1} su prisutne H-O-H savijajuće vibracije karakteristične za prisustvo vode. Spektri monolitne smeše nakon 28 dana i 7 godina nemaju velika odstupanja, što sugerise na veliku stabilnost smeše već nakon 28 dana starenja, a daljim starenjem se njen sastav nije značajno promenio.

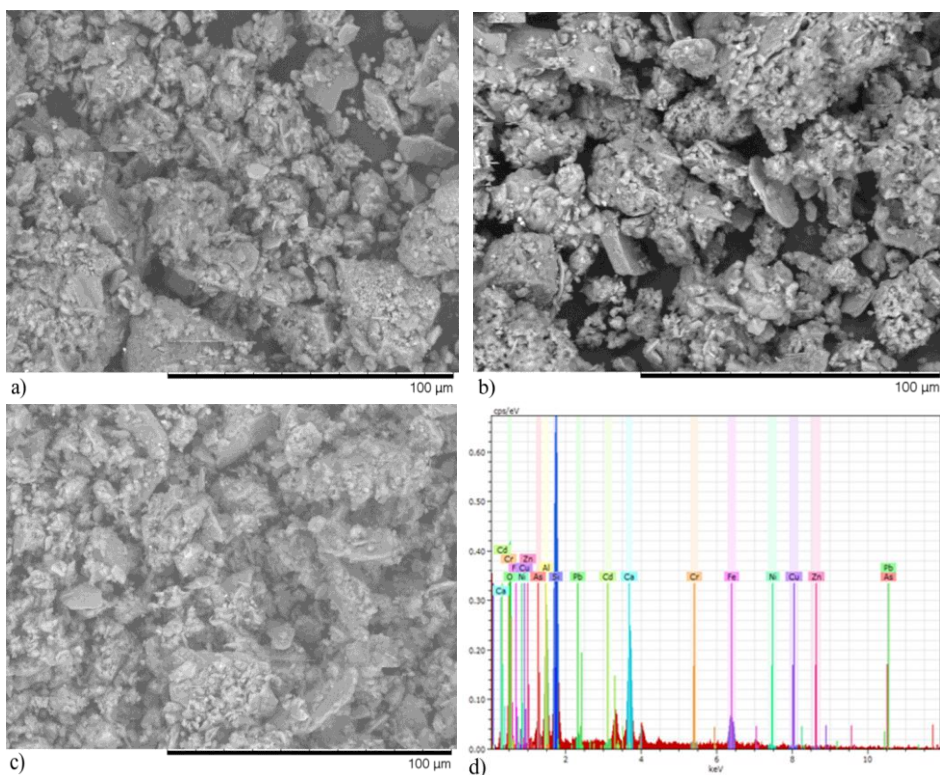


Slika 32. FTIR spektar smeše sedimenta sa 20% kaolinita nakon 28 dana i 7 godina starenja

4.8.7. SEM/EDS analiza smeše sedimenta i cementa

Slika 33 prikazuje rezultate SEM analize monolitne smeše sedimenta sa 5% cementa. Mnoge vlaknaste čestice nepravilnog oblika i mrežne strukture pronađene su u sva tri vremenska perioda i te su čestice tipičan oblik CSH gelova (Bahafid i sar., 2017) što znači da se reakcije hidratacije cementa i dalje odvijaju. Formiranje mrežne strukture

poboljšava integritet S/S smeše i značajno poboljšava njenu čvrstoću. Neke pore između čestica su popunjene formiranjem cementnih gelova, što takođe rezultuje nestankom pora nakon 7 godina starenja smeše. Na osnovu mikrostrukturne karakteristike monolitne smeše osim CSH gela prisutne su i krupne čestice nakon 7 i 28 dana koje su tipične za kvarc, a njihova veličina i količina su se smanjile nakon 7 godina što upućuje na promenu strukture smeše nakon dugogodišnjeg starenja.



Slika 33. SEM analiza smeše sedimenta sa 5% cementa (C5) nakon a) 7 dana, b) 28 dana, c) 7 godina, d) EDS analiza nakon 7 godina

Kvantitativni sadržaj Ca, Si i Al u sva tri vremenska perioda starenja smeše utvrđen je korišćenjem EDS analize, spot metodom. Nakon 7, 28 dana i 7 godina odnosi Si/Al i Al/Ca su bili u rasponu od 2,62 do 2,15 i od 1,16 do 0,42, respektivno (tabela 27). Uočen je blagi pad ovih odnosa, jer se smanjio procenat Si i Al nakon sedmogodišnjeg starenja. Glavni proizvod pozolanske reakcije je CASH (kalcijum aluminijum-silikat-hidrat) gel koji ima niži odnos $Ca/Si=1-1,2$ (Palomo i sar., 2014), a atomski odnos Ca/Si u smeši C5 se povećava sa vremenom starenja i

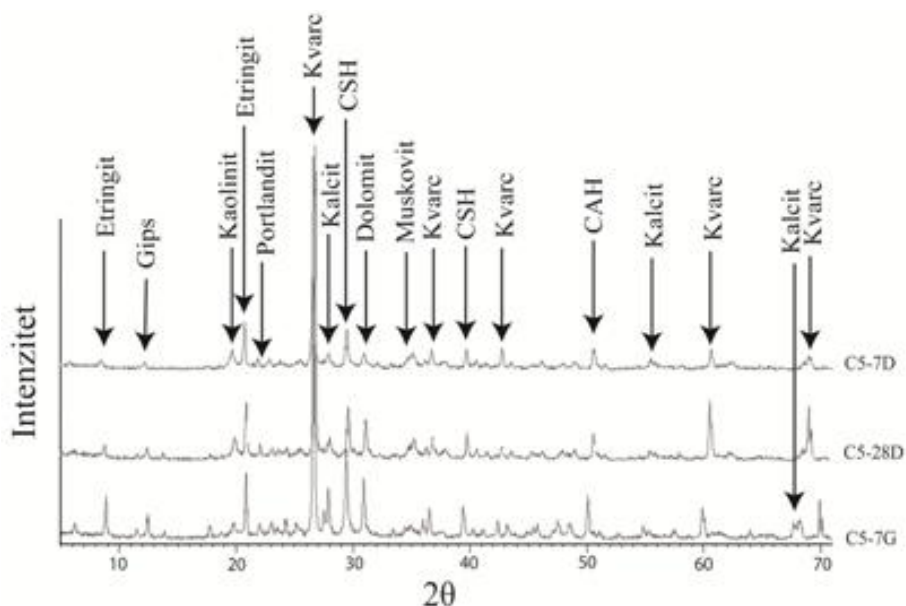
iznosi 1,11 nakon 7 godina starenja. Sadržaj kalcijuma se povećao nakon dugogodišnjeg zrenja smeše što ukazuje da pozolanske reakcije još uvek nisu završene, jer svaki jon Ca^{2+} unutar monolitne smeše reaguje sa SiO_2 i Al_2O_3 smeštenim na česticama smeše, a kao proizvod toga formiraju se hidratizovani gelovi CSH i CAH koji cementiraju čestice S/S smeše (Sargent, 2015).

Tabela 27. SEM/EDS analiza smeše C5 korišćenjem spot analize u odabranim oblastima uzoraka u određenim vremenskim periodima

Smeša	Elementi i atomski odnosi (%)					
	Ca	Si	Al	Ca/Si	Si/Al	Al/Ca
C5						
7 dana	5,95	18,1	6,90	0,33	2,62	1,16
28 dana	6,63	14,8	6,87	0,45	2,15	1,04
7 godina	11,1	10,0	4,67	1,11	2,15	0,42

4.8.8. XRD analiza smeše sedimenta i cementa

Na slici 34 su predstavljeni dijagrami rendgenske difrakcije S/S uzorka sedimenta sa 5% cementa nakon kratkog (7 i 28 dana) i dužeg (7 godina) vremena starenja. Kristalne faze identifikovane nakon sedmogodišnjeg starenja bile su dominantno kvarcne sa formacijama kalcita, etringita i silikatnih hidrata. Minerološki sastav monolitne smeše ubraja još i etringit, gips, kaolinit, portlandit, kvarc, dolomit, muskovit, kalcijum-silikat-hidrat (CSH) i kalcijum-aluminat-hidrat (CAH). U sva tri vremenska perioda identifikovani su proizvodi hidratacije cementa i pozolanske reakcije, uključujući CSH, CAH i portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Potrošnja portlandita, praćena precipitacijom hidratizovanih minerala cementa niže gustine, veoma je efikasna u popunjavanju kapilarnog prostora pora i smanjenja poroznost (Dembovska i sar., 2017). U monolitnoj smeši C5 primećena je značajna količina CSH i etringita kao što je prikazano na slici 34, i zato su svojstva čvrstoće smeše bolja od ostalih dizajniranih smeša nakon 7 godina starenja (Zak i Deja, 2015). Primenom semikvantitativne analize je potvrđen visok procentualni udeo etringita, kalcijum-silikat-hidrata, kalcijum-aluminat-hidrata i kvarca sa vremenom zrenja smeše (tabela 28). Kao i ostali minerali, i amorfne faze (CSH i CAH) imaju oštrije pikove nakon 7 godina zrenja u odnosu na kraći vremenski period sušenja smeše. Pik na $12,5^\circ 2\theta$ sugeriše na prisustvo gipsa koji je nezamenjiva komponenta Portland cementa, a glavna funkcija gipsa je da reguliše vreme vezivanja cementa i ima veliki uticaj na potrošnju vode i čvrstoću monolita.



Slika 34. Rendgenska difrakciona analiza smeše sedimenta sa 5% cementa nakon 7, 28 dana i 7 godina starenja

Na osnovu rezultata semikvantitativne analize detektovano je smanjenje procentualnih udela kaolinita, muskovita i dolomita nakon dugogodišnjeg starenja monolitne smeše.

Tabela 28. Semikvantitativna analiza primenom rendgenske difrakcije za C5 smešu

Komponente	7 dana	28 dana	7 godina
	%		
Etringit	12,4	13,9	14,2
Gips	5,2	4,1	4,6
Kaolinit	4,2	4,8	3,7
Portlandit	6,5	5,2	5,6
Kalcit	15,9	16,5	17,2
Kvarc	21,4	22,8	23,5
CSH	9,3	10,6	11,2
Muskovit	10,3	7,7	6,1
Dolomit	6,1	4,9	3,1
CAH	8,7	9,5	10,8

Procenat gipsa i portlandita je varirao tokom vremena, odnosno najveći procenat oba minerala je bio nakon 7 dana, a najmanji nakon 28 dana. Njihov procentualni udeo se blago povećao nakon 7 godina. Procenat etringita, kalcita, kvarca, CSH i CAH se povećavao sa vremenom starenja.

Scherrer-ovom jednačinom je određena veličina kristala identifikovanih komponenti u S/S smeši koja je prikazana u tabeli 29. Veličina kristala etringita se povećala sa vremenom starenja smeše, kao i kristali dolomita. Produkti hidratacije (CSH, CAH) i kalcit imaju veću veličinu kristala nakon 7 godina, dok se veličina kristala kaolinita smanjila. Kvarc je imao značajnije varijacije u pogledu veličine kristala koja je nakon 7 dana iznosila 638,90 nm, potom se smanjila na 461,43 nm i povećala nakon 7 godina na 1187,71 nm.

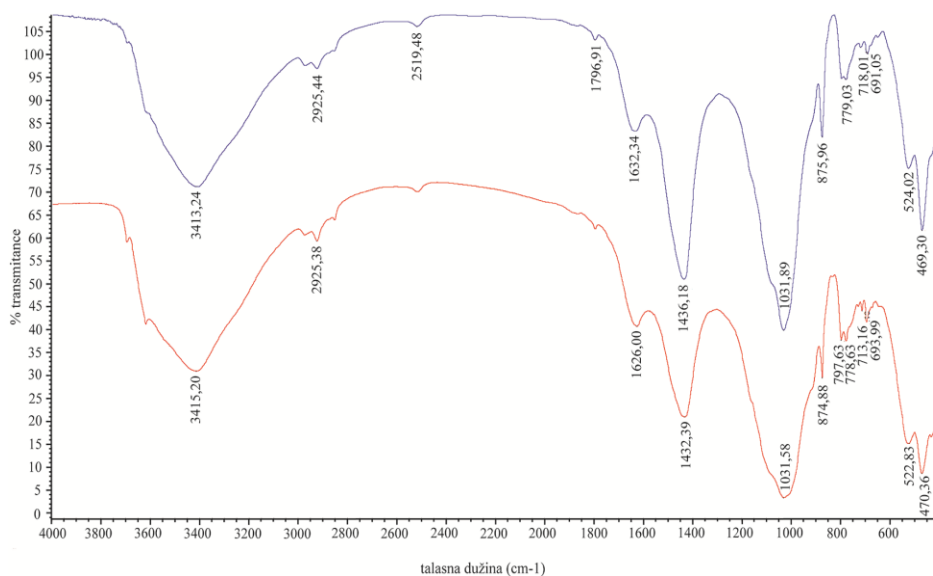
Tabela 29. Dimenzije kristalita utvrđene iz Scherrer-ove analize za C5 smešu

Komponente	7 dana	28 dana	7 godina
	Veličina kristala (nm)		
Etringit	124,09	133,96	377,53
Gips	25,79	43,03	41,61
Kaolinit	97,71	95,47	82,32
Portlandit	184,57	307,62	216,51
Kalcit	361,12	361,12	415,28
Kvarc	638,90	461,43	1187,71
CSH	244,28	251,94	830,57
Muskovit	519,10	224,48	461,89
Dolomit	377,53	395,51	519,62
CAH	755,06	755,06	593,86

4.8.9. FTIR analiza smeše sedimenta i cementa

FTIR analiza pokazuje prilično slične spektre nakon 28 dana i 7 godina sa apsorpcionim trakama uglavnom u opsegu od 450 cm^{-1} do 1800 cm^{-1} i 2500 cm^{-1} do 3500 cm^{-1} (slika 35). Serije opsega posmatranih u rasponu od 650 cm^{-1} do 450 cm^{-1} su tipične za Si-O-Si vibracije, a ove veze su pokazatelji stepena kondenzacije silikatnih jona. Trake na 718 cm^{-1} , 875 cm^{-1} i 1432 cm^{-1} odgovaraju CO_3^{2-} vibracijama koje se savijaju van ravni i predstavlja dolomit čije je prisustvo dokazano XRD analizom (slika 34). CSH gel karakteriše apsorpciona traka na 1032 cm^{-1} koja predstavlja Si-O asimetričnu istežujuću vibraciju. Iako je tumačenje područja istežujuće

OH vibracije u rasponu od oko 2800 cm^{-1} do 3500 cm^{-1} teška, jer je većina opsega široka, posmatrane karakteristike daju korisne informacije o vodoničnom okruženju i u skladu su sa strukturom CSH gela. Široki opseg od 2800 cm^{-1} do 3700 cm^{-1} nastaje usled istezajućih O-H vibracija karakteristične za prisustvo vode ili hidroksilnih grupa (Zak i Deja, 2015).

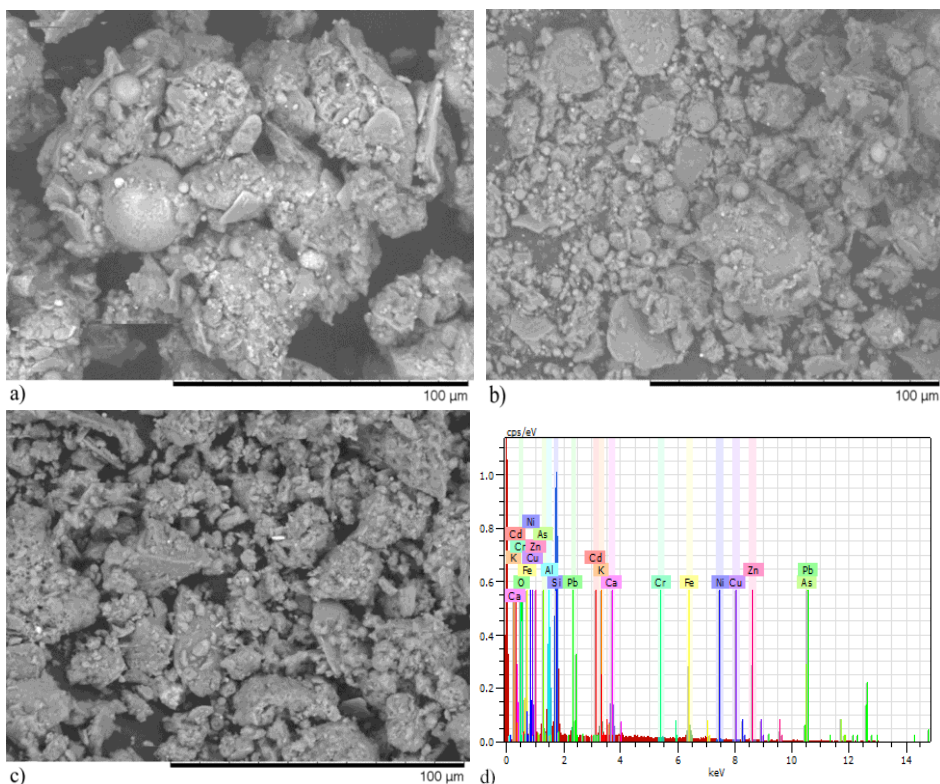


Slika 35. FTIR spektar smeše sedimenta sa 5% cementa nakon 28 dana i 7 godina starenja

4.8.10. SEM/EDS analiza smeše sedimenta i letećeg pepela

SEM analiza je jedna od najčešće korišćenih tehnika za identifikaciju i karakterizaciju mineralnih faza i morfologiju različitih uzoraka. Slika 36 prikazuje SEM analizu urađenu na sedimentu podvrgnutom S/S tretmanu sa letećim pepelom kao imobilizacionim agensom nakon 7, 28 dana i 7 godina starenja. Nakon 7 i 28 dana se primećuju sferne strukture koji su karakteristične za leteći pepeo, kao i čestice nepravilnog oblika koje ukazuju na prisustvo kvarca. Nakon 28 dana veoma su zastupljeni rombični kristali kvarca, dok su posle dugogodišnjeg starenja smeše čestice kvarca inhibirane formiranjem ilitne gline koja je prekrila površinu kvarca. Čestice kvarca su nakon 7 godina prekrivene tankim, isprepletenim trakama ilita. Prisustvo ilitnih čestica pomogao je u očuvanju poroznosti prekrivajući potencijalna mesta nukleacije kvarca

(Wang i sar., 2018b). Osim ljuski ilitne gline, SEM slika nakon 7 godina pokazuje prisustvo malih, rombičnih čestica dolomite. Slika takođe sugerise na ključnu ulogu letećeg pepela u rastu produkata hidratacije stvarajući tako lepljive kompozite CSH gela. Nakon 7 godina zrenja smeše jasno se uočava da se površina čestica letećeg pepela hemijski uništava usled odsustva sfernih čestica karakterističnih za leteći pepeo.



Slika 36. SEM analiza smeše sedimenta sa 30% letećeg pepela (F30) nakon a) 7 dana, b) 28 dana, c) 7 godina, d) EDS analiza nakon 7 godina

Na osnovu EDS analize utvrđen je kvantitativni sadržaj Ca, Si i Al nakon 7, 28 dana i 7 godina starenja smeše (tabela 30). Joni kalcijuma se adsorbiraju na površini letećeg pepela i na taj način snižavaju količinu Ca^{2+} jona u rastvoru. Smanjenje koncentracije Ca^{2+} jona može dovesti do nižeg Ca/Si odnosa što se može objasniti stvaranjem stabilnijeg CSH gela sporijom brzinom. Ovo bi moglo delimično objasniti produženi indukcion period hidratacije u smeši sedimenta sa letećim pepelom. Procentualni udeo silicijuma je bio najveći nakon 7 dana (20,80%), a najniži nakon 28 dana (16,31%), dok je procentualni udeo aluminijuma

bio najniži nakon 7 dana (7,22%), a najveći nakon 7 godina (21,13%) starenja smeše.

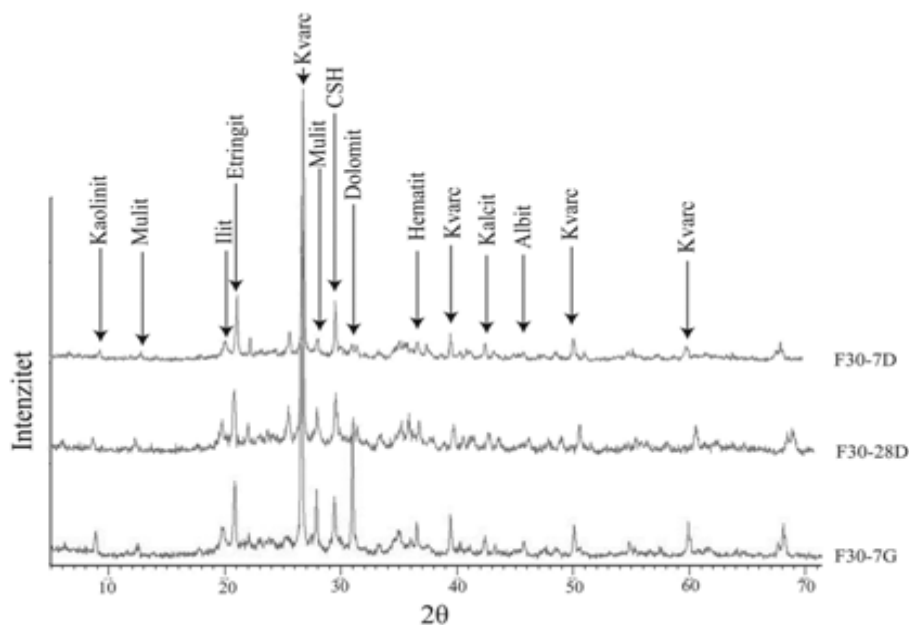
Tabela 30. SEM/EDS analiza smeše F30 korišćenjem spot analize u odabranim oblastima uzoraka u određenim vremenskim periodima

Smeša	Elementi i atomski odnosi (%)					
	Ca	Si	Al	Ca/Si	Si/Al	Al/Ca
F30						
7 dana	16,06	20,80	17,22	0,77	1,21	1,07
28 dana	13,99	16,31	13,32	0,86	1,22	0,95
7 godina	14,62	20,08	21,13	0,73	0,95	1,44

4.8.11. XRD analiza smeše sedimenta i letećeg pepela

Rendgenska difrakciona analiza izvršena je na uzorku sedimenta sa 30% letećeg pepela nakon 7, 28 dana i 7 godina starenja monolita (slika 37). Identifikovane faze su kvarc, hematit, mulit, dolomit, etringit, ilit, kaolinit, albit, kalcit i kalcijum-silikat-hidrat (CSH). XRD analiza nakon 7 godina starenja nije pokazala značajne promene u intenzitetima pikova u odnosu na period od 7 i 28 dana. Prisustvo katjona poput Na^+ i K^+ na višim pH vrednostima ubrzava rastvaranje kvarcnog i amorfno silicijuma. Stoga se može pretpostaviti da je promena pH, kao rezultat većih koncentracija Na^+ oslobođenog iz geopolimera, dovela do smanjenja količine kvarca. Najmanji procenat kvarca je uočen nakon 7 godina starenja monolita pomoću semikvantitativne analize primenom rendgenske difrakcije (tabela 31). Ovu činjenicu potkrepljuju Maraghechi i saradnici (2016) sugerišući na linearno povećanje rastvaranja silicijum-dioksida sa povećanjem pH. Difrakcioni maksimum mulita detektovan je na 28 2θ u sva tri perioda zrenja smeše. Muilt ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) je faza koja se sastoji od oko 72% Al i 28% Si (Mahrous i sar., 2018). U prirodi se retko nalazi, a poznato je da je jedina stabilna intermedijarna faza u Al_2O_3 - SiO_2 sistemu, pod atmosferskim pritiskom (Mahrous i sar., 2018). Procentualni udeo mulita se povećavao sa vremenom starenja, a nakon 7 godina njegov procenat je bio najveći od svih minerala prisutnih u smeši. Muilt je odličan konstrukcioni materijal zbog svoje visoke temperaturne stabilnosti, čvrstoće i otpornosti na pucanje, niske dielektrične konstante i visokih mogućnosti električne izolacije. Uzorak stabilizovan sa letećim pepelom je pokazao prisustvo novoformiranih faza u sva tri vremenska perioda na 29, 5 2θ . Ovaj pik je interpretiran da označava cementne proizvode kao što je CSH gel, koji se obično formira kao rezultat reakcije između Ca^{2+} iz letećeg pepela i rastvorenog SiO_2 (Mahrous i sar., 2018).

Ovaj vrh je dobro definisan, a ipak ima nizak intenzitet, jer se CaO rastvara sporo u letećem pepelu pri visokim alkalnim uslovima. Još jedan pokazatelj sporije brzine rastvaranja Ca^{2+} je odsustvo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ koji bi se inače lako formirao u dovoljnim koncentracijama Ca^{2+} . Slični rezultati su potvrđeni od strane Cristelo i saradnika (2012). Rezultati mikrostrukturnih analiza sugeriraju da je 7 dana sušenja smeše dovoljno da se proizvod hidratacije (CSH) formira (slike 36 i 37). Slično zapažanje su dokumentovali Maraghechi i saradnici (2016) u kojima tla zasićena Ca^{2+} i SiO_2 sa visokim pH vrednostima sporije rastvaraju SiO_2 usled stvaranja gustog i snažno povezanog sloja CSH gela niske poroznosti koji sprečava difuziju OH^- jona i drugih alkalnih jona oko kvarcne strukture.



Slika 37. Rendgenska difrakciona analiza smeše sedimenta i 30% letećeg pepela nakon 7, 28 dana i 7 godina starenja

Semikvantitativnom analizom je ustanovljeno smanjenje procentualnog udela kalcita, albita i entringita nakon 7 godina starenja monolitne smeše, dok se procenat dolomite, mulita, hematite, kaolinita i ilita povećao u odnosu na period od 28 dana zrenja (tabela 31). Procenat amorfne faze (CSH) se povećavao sa vremenom starenja monolita.

Tabela 31. Semikvantitativna analiza primenom rendgenske difrakcije za F30 smešu

Komponente	7 dana	28 dana	7 godina
	%		
Kvarc	20,2	18,4	15,7
Dolomite	6,4	4,2	5,6
Mulit	17,1	15,8	20,9
Hematit	12,5	10,9	12,7
Albit	8,1	10,7	7,9
Kaolinit	5,3	7,1	8,2
Ilit	9,2	10,6	10,9
Kalcit	7,4	8,2	5,3
CSH	5,2	6,7	7,1
Etringit	8,6	7,4	5,7

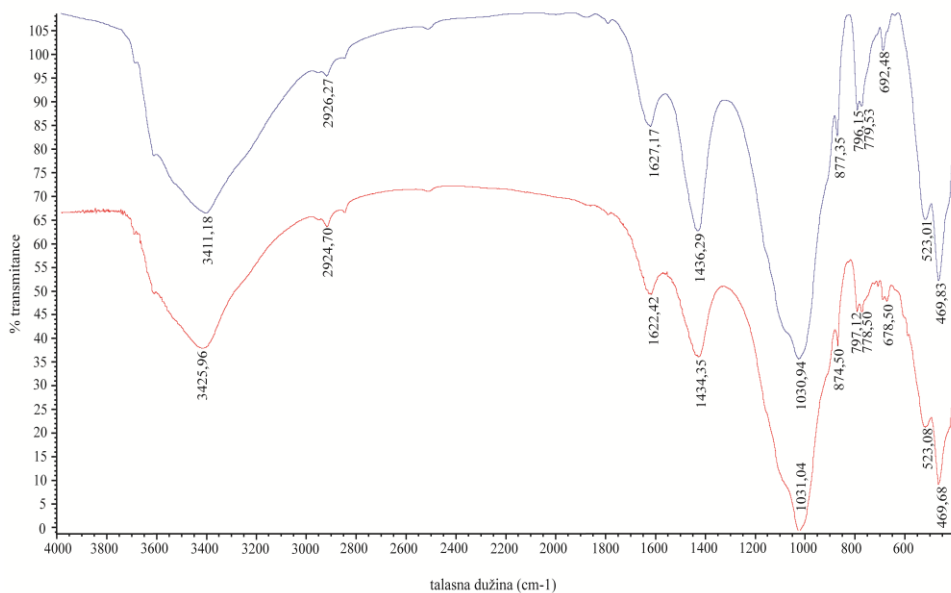
Primenom Scherrer-ove jednačine moguće je utvrditi veličinu kristala, a rezultati za uzorak sediment sa 30% letećeg pepela nakon kratkog (7 i 28 dana) i dužeg (7 godina) vremena starenja su prikazani u tabeli 32. Veličina kristala kalcita i amorfne faze (CSH gel) se blago povećala nakon 28 dana u odnosu na 7 dana zrenja smeše, a potom se njihova veličina smanjila posle 7 godina. Osim kalcita i CSH, smanjila se veličina kristala kvarca, albita i etringita. XRD vrhovi koji odgovaraju mulitu i hematitu postali su istaknutiji u period od 7 dana i 7 godina što ukazuje na povećanu kristalizaciju istih, dok su vrhovi ova dva minerala nakon 28 dana širi i manjeg intenziteta.

Tabela 32. Dimenzije kristalita utvrđene iz Scherrer-ove analize za F30 smešu

Komponente	7 dana	28 dana	7 godina
	Veličina kristala (nm)		
Kvarc	553,71	755,06	519,10
Dolomite	461,43	276,86	437,14
Mulit	489,06	361,48	437,58
Hematit	638,90	519,10	692,14
Albit	902,79	922,85	830,57
Kaolinit	35,85	34,67	34,42
Ilit	157,03	104,03	224,93
Kalcit	345,52	351,24	185,37
CSH	415,28	461,89	296,93
Etringit	156,87	277,41	173,38

4.8.12. FTIR analiza smeše sedimenta i letećeg pepela

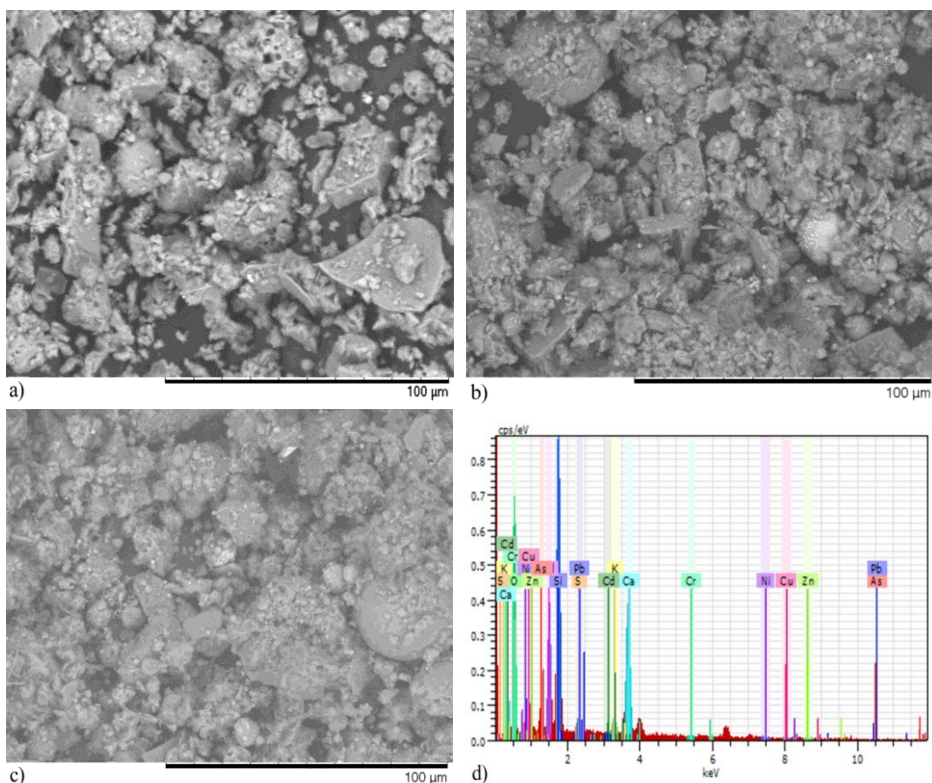
FTIR spektri monolitne smeše sedimenta sa 30% letećeg pepela nakon 28 dana i 7 godina zrenja su prikazani na slici 38, a iste apsorpcione trake su prisutne u oba vremenska perioda. Apсорpcione trake koje se pojavljuju u opsegu od 3500 cm^{-1} i 1630 cm^{-1} pripisuju se istezajućim i savijajućim OH vibracijama tipične za molekule vode koji su zarobljeni u šupljinama polimernih okvira i apsorbovani na površini (Mozgawa i sar., 2014). Najintenzivniji opseg primećen je na 1031 cm^{-1} , a ukazuje na asimetrične istezajuće Si-O vibracije. Apсорpciona traka na 523 cm^{-1} pripisuje se Si-O-Al vibracijama koje se mogu objasniti supstitucijom Al i Si u multnoj strukturi. Trake na 470 cm^{-1} povezane su sa savijajućim O-Si-O vibracijama prisutnim u silikatnom tetraedru (Mozgawa i sar., 2014). Duple apсорpcione trake na 779 cm^{-1} i 796 cm^{-1} povezane su sa simetričnim rastezajućim vibracionim Si-O-Si mostovima (Hahn i sar., 2018). Opseg od $800\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ označava simetrično istezanje Si-O-Si i Al-O-Si veza što opisuje formiranje amorfnih do polukristalnih alumino-silikatnih materijala. Apсорpciona traka na 1436 cm^{-1} predstavlja savijajuće CO_3^{2-} vibracije van ravni.



Slika 38. FTIR spektar smeše sedimenta sa 30% letećeg pepela nakon 28 dana i 7 godina starenja

4.8.13. SEM/EDS analiza smeše sedimenta, letećeg pepela i kreča

SEM slike monoline smeše sedimenta tretiranog sa 20% letećeg pepela i 10% kreča u različitim periodima starenja su prikazane na slici 39. Jasno je uočeno da povećanje perioda sušenja ima značajan uticaj na mikrostrukturne karakteristike monolita. SEM slike su potvrdile povećanje cementnih jedinjenja sa povećanjem perioda starenja, a samim tim i formiranje kompaktne matrice vezanjem i cementacijom čestica letećeg pepela i kreča u sedimentu (*Jha i Sivapullaiah, 2017*). Prisustvo sfernih čestica snažno vezanih sa česticama gline ukazuju na prisustvo letećeg pepela, kao i krupne čestice nepravilnog oblika koje su karakteristične za kvarc.



Slika 39. SEM analiza smeše sedimenta sa 20% letećeg pepela i 10% kreča (F20L10) nakon a) 7 dana, b) 28 dana, c) 7 godina, d) EDS analiza nakon 7 godina

SEM slika smeše F20L10 nakon 7 godina zrenja pokazuje kompaktniji, flokulisani matriks sa pojavom male količine cementnih gelova (*Jha i Sivapullaiyah, 2018*), čije je prisustvo dokazano XRD analizom (slika 40). Mali kristali igličaste strukture ukazuju na prisustvo etringita tek nakon sedmogodišnjeg starenja monolita. Mala količina kristala etringita sa stvaranjem cementne i zbijene matrice dokazuje odvijanje pozolanskih reakcija i nakon dugogodišnjeg starenja smeše. Dodavanje letećeg pepela donekle može da sprečava hidrataciju cementa zbog inkorporiranja nečistoća (ugljenika i kontaminanata) u leteći pepeo.

Primenom XRD analize detektovan je kalcit kao glavni proizvod karbonizacije, kao i produkti pozolanskih reakcija (CSH, CAH) (slika 40). Odnos Ca/Si i Si/Al imaju uticaj ne samo na strukturu CSH već i na njegovu otpornost na karbonaciju (*Ashraf i Olek, 2018*). Intenzitet difrakcionih vrhova produkata karbonizacije su postajali slabiji sa vremenom starenja smeše, što sugerise da je stepen karbonizacije postao manji. Black i sar. (2007) su proučavali karbonaciju sintetizovanog CSH (Ca/Si=0,4-1,5) i dokazali su da je CSH sa malim odnosom Ca/Si imao bolju otpornost na karbonaciju. Na osnovu ove činjenice i dobijenih odnosa Ca/Si može se zaključiti da F20L10 smeša ima dobru otpornost na karbonaciju sa vremenom starenja iste (tabela 33). Kako se reakcija razvija, silicijum se neprekidno rastvara u smeši dok se izvor aluminijuma smanjuje, što na kraju rezultuje povećanim Si/Al odnosom. Značajne količine rastvorenih Al-Si kompleksa difunduju sa čvrstih površina i reaguju sa Ca²⁺ dostupnim u monolitu, formirajući CSH gel (*Cristelo i sar., 2012*).

Tabela 33. SEM/EDS analiza smeše F20L10 korišćenjem spot analize u odabranim oblastima uzoraka u određenim vremenskim periodima

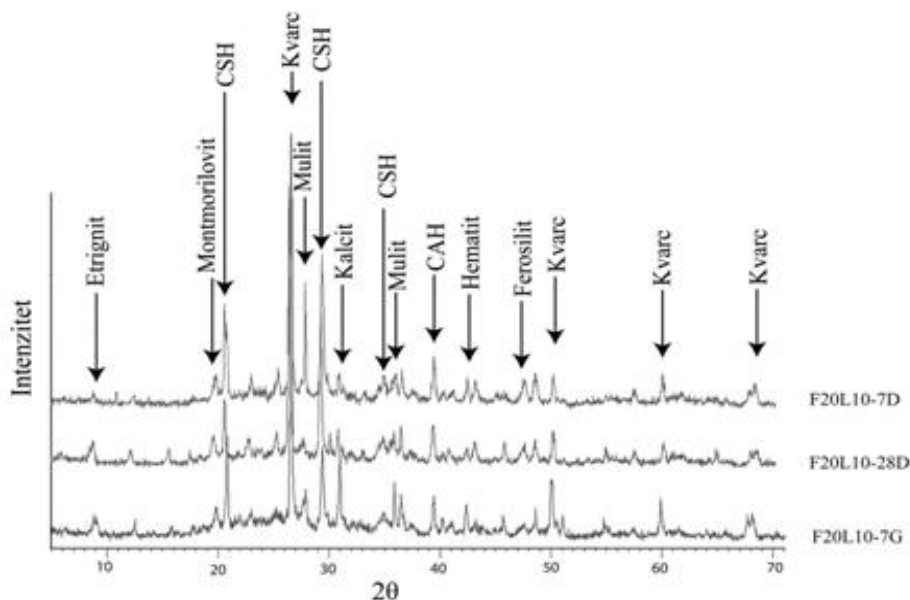
Smeša	Elementi i atomski odnosi (%)					
	Ca	Si	Al	Ca/Si	Si/Al	Al/Ca
F20L10						
7 dana	5,95	18,08	6,90	0,33	2,62	1,16
28 dana	9,10	19,08	7,65	0,48	2,49	0,84
7 godina	9,74	14,53	4,80	0,67	3,03	0,49

4.8.14. XRD analiza smeše sedimenta, letećeg pepela i kreča

XRD difraktogrami smeše sedimenta stabilizovanog sa 20% letećeg pepela i 10% kreča predstavljeni su na slici 40 u svrhu poređenja promena mineralnog sastava monolita nakon 7, 28 dana i 7 godina starenja S/S smeše. Kreč reaguje sa oksidnim komponentama kao što su

silicijum dioksid, aluminijum i gvožđe oksidi koji su prisutni u letećem pepelu (Jha i Sivapullaiah, 2018). Ove faze se potom hidriraju u prisustvu vode i formiraju različite hidrate koji su odgovorni za razvoj snage monolita. XRD analizom je detektovano stvaranje cementnih jedinjenja (CSH, CAH) zajedno sa vrhovima mulita, kalcita, kvarca, montmorilonita, ferosilita i etringita. Vrhovi na 21 ; $29,5$; 35 i $39,5$ 2θ su karakteristični za proizvode nastale usled pozolanskih reakcija (kalcijum-silikat-hidrati i kalcijum-aluminat-hidrati) (Jha i Sivapullaiah, 2017). Na stvaranje etringita značajno utiče periodi sušenja, jer je prisustvo etringita uočeno na 9° 2θ čiji je pik izraženiji nakon 28 dana i 7 godina, u odnosu na period od 7 dana. Oštriji pikovi kalcita su detektovani u kraćem vremeskom period zrenja smeše (7 i 28 dana), dok su pikovi koji su karakteristični za kalcijum-silikat-hidrat (CSH gel) bili blago izraženiji nakon 7 godina starenja monolitne smeše.

Ova činjenica potvrđuje da se pozolanske reakcije još uvek nisu završile, a semikvantitativnom analizom je dokazano prisustvo hidrata - CSH (6,7%) i CAH (10,2%) (tabela 34). Čak i materijali za koje se obično ne smatra da se ponašaju kao pozolani, kao što je kvarc, mogu postati reaktivni pod određenim kritičnim prečnikom čestica, a najveći procentualni udeo u sva tri vremenska perioda je udeo kvarca.



Slika 40. Rendgenska difrakciona analiza smeše sedimenta sa 20% letećeg pepela i 10% kreča nakon 7, 28 dana i 7 godina starenja

Osim kvarca, značajan procenat montmorilonita, hematite i mulita je zabeleženo u sva tri vremenska perioda, a prisustvo mulita može dovesti do stvaranja gušće strukture i manje poroznosti monolita (Alawad i sar., 2014).

Tabela 34. Semikvantitativna analiza primenom rendgenske difrakcije za F20L10 smešu

Komponente	7 dana	28 dana	7 godina
	%		
Kvarc	24,7	20,8	23,5
Etringit	5,2	6,2	5,0
Montmorilonit	7,9	10,7	11,3
CSH	4,2	4,4	6,7
CAH	9,8	11,6	10,2
Mulit	12,1	12,9	14,3
Hematite	10,0	15,8	11,7
Kalcit	6,3	6,9	7,2
Ferosilit	19,8	10,7	10,1

Na osnovu Scherrer-ove jednačine dobijena je veličina kristala detektovanih komponenti u smeši sedimenta sa 20% letećeg pepela i 10% kreča (tabela 35). Veličina kristala kvarca se sa vremenom smanjivala, ali u sva tri vremenska perioda su njegovi kristali velikih dimenzija (> 900 nm).

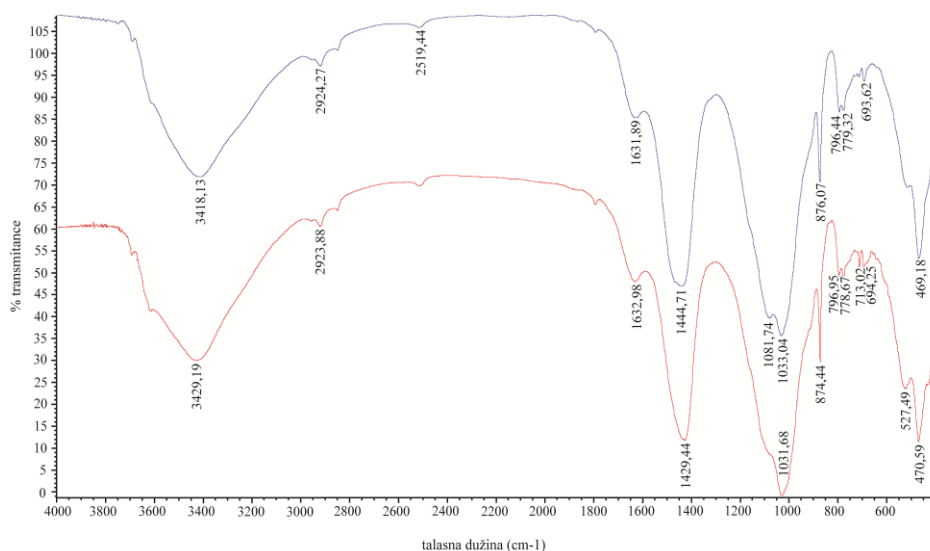
Tabela 35. Dimenzije kristalita utvrđene iz Scherrer-ove analize za F20L10 smešu

Komponente	7 dana	28 dana	7 godina
	Veličina kristala (nm)		
Kvarc	1038,21	1040,29	922,85
Etringit	30,97	21,71	16,68
Montmorilonit	89,49	114,00	169,84
CSH	492,18	395,51	519,10
CAH	638,90	639,54	638,90
Mulit	639,54	692,14	692,14
Hematite	692,14	640,18	692,83
Kalcit	361,12	361,12	346,07
Ferosilit	638,90	692,14	2595,52

Veličina kristala CAH, mulita i hematite se nije značajnije menjala sa vremenom zrenja monolitne smeše, dok se veličina kristala kalcijum-silikat-hidrata (CSH) povećala nakon 7 godina. Stabilnost CSH gela nakon dugogodišnjeg starenja je i dalje velika, a kristalitet ferosilita se značajno povećala sa vremenom starenja i iznosi 2595 nm nakon 7 godina.

4.8.15. FTIR analiza smeše sedimenta, letećeg pepela i kreča

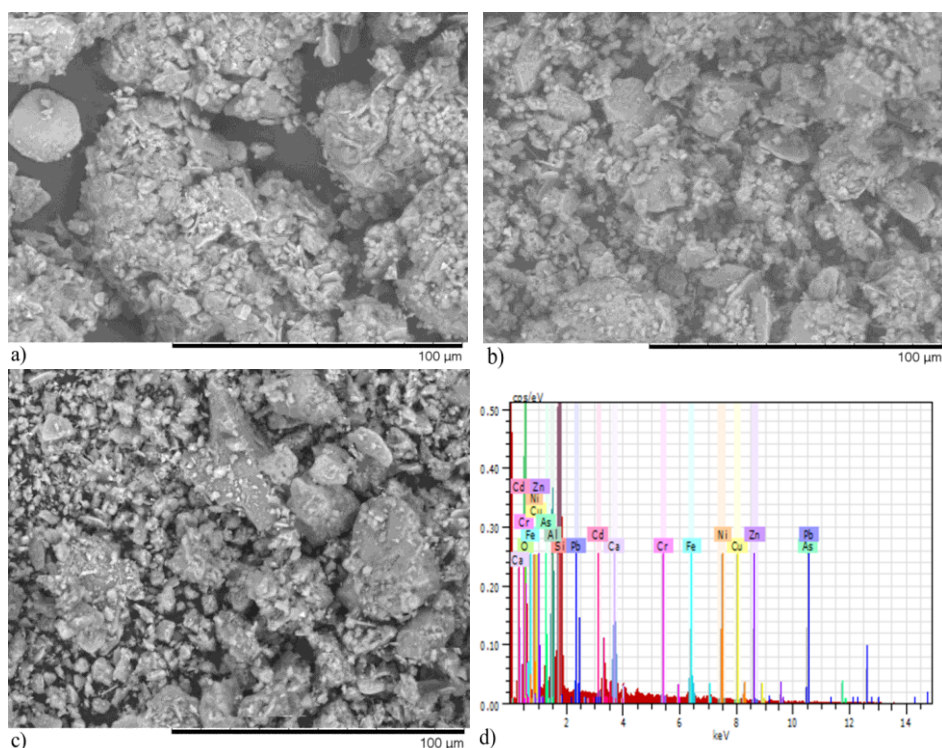
Uzorak sedimenta sa 20% letećeg pepela i 10% kreča podvrgnut je Furijeovoj infracrvenoj spektroskopskoj analizi nakon 28 dana i 7 godina starenja smeše (slika 41). Spektri su u oba vremenska perioda imali slične spektre sa istim apsorpcionim trakama. Poznato je da postoji šest opsega u FTIR analizi. Oblast oko $4000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ ukazuje na gubitak $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $3500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ označava istežanje (-OH) veze i savijajuće (HOH) vibracije, $1600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ označava Si-O-Si veze tipične za kvarc, $1000\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ oblast predstavlja gubitak CaCO_3 , $800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ je karakteristično za simetrično istežanje Si-O-Si i Al-O-Si veza, a poslednji opseg manji od 500 cm^{-1} označava savijajuće Si-O-Si i O-Si-O vibracije (*Puligilla i Mondal, 2015; Fauzi i sar., 2016*). Apsorpcione trake na $3418, 2927, 2519, 1796$ i 1632 cm^{-1} ukazuje na istežajuće vibracije (-OH) veze i savijajuće (HOH) vibracije vezanih molekula vode koje su zarobljeni u šupljinama polimernih lanaca i apsorbovani na površini. Trake na $1444, 1081$ i 1033 cm^{-1} predstavljaju Si-O-Si opseg vibracija karakteristične za kvarc (*Jeyageetha i Kumar, 2016*). Simetrično istežanje Si-O-Si i Al-O-Si veza na $796, 779, 714$ i 694 cm^{-1} opisuje formiranje amornih do polukristalnih alumino-silikatnih materijala, a traka na 469 cm^{-1} ukazuje na savijajuće vibracije Si-O-Si i O-Si-O veza ($<500\text{ cm}^{-1}$).



Slika 41. FTIR spektar smeše sedimenta sa 20% letećeg pepela i 10% kreča nakon 28 dana i 7 godina starenja

4.8.16. SEM/EDS analiza smeše sedimenta i zeolita

Morfološka struktura monolitne smeše sedimenta tretiranog sa zeolitom bila je procenjena korišćenjem SEM analize koja je vršena nakon kratkog perioda zrenja (7 i 28 dana) i nakon 7 godina starenja smeše (slika 42). SEM slike Z5 uzorka jasno pokazuju postojanje poroznog materijala i prisustvo klastera kao rezultat aglomeracije čestica na površini uzorka. U sva tri vremenska perioda prisutna su zrna različitih veličina i oblika, raširenih po površini. Čestice imaju različite oblike, kao što je kubična, pravougaona struktura i čestice nepravilnog oblika (*Pandiangan i sar., 2017*). Mikrostruktura smeše nakon 7 dana bila je porozna i pokazivala je mnoge praznine i pukotine, dok je nakon 28 dana i 7 godina zrenja struktura homogenija. Ugradnja zeolita rezultovalo je povećanom hidratacijom i odvijanjem pozolanskih reakcija, a kao proizvod reakcija formirao se kalcijum-silikat-hidrat (CSH) i kalcijum-aluminat-hidrat (CAH) smanjujući veličinu pora. CSH gel ima sposobnost sorpcije metala zbog veoma velike specifične površine, koja svojim nepravilnim vodoničnim vezama može olakšati sorpciju vode i drugih „stranih“ jona, kao što su joni metala (*Fernández i sar., 2015*). U sva tri vremenska perioda prisutne su krupnije čestice nepravilnog oblika koje su karakteristične za kvarc.



Slika 42. SEM analiza smeše sedimenta sa 5% zeolita (Z5) nakon a) 7 dana, b) 28 dana, c) 7 godina, d) EDS analiza nakon 7 godina

Na osnovu kvantitativne EDS analize uočeno je povećanje procenta kalcijuma i silicijuma nakon 7 godina starenja, dok se procentualni udeo aluminijuma u tom periodu smanjio (tabela 36). Silicijum je delimično zamenjen sa Al u zeolitu, za koji se veruje da je odgovoran za razvoj negativnog naboja u zeolitnoj strukturi i dovodi do promene u odnosu Si/Al. Ca/Si odnos može da varira u zavisnosti od jonske aktivnosti Si i Ca, a povećanje procentualnog udela kalcijuma nakon 7 godina nastaje usled prezasićenosti Ca na čvrstoj fazi. CSH faza s nižim Ca/Si odnosom ima strukturu nalik tobermoritovom gelu, a prosečna dužina lanca se povećava sa smanjenjem odnosa Ca/Si. Morfologija CSH gela se takođe menja sa smanjenjem Ca/Si odnosa od vlaknastih čestica do listaste forme (*Radeka i sar., 2016*). Prirodni zeoliti bogati aluminijumom su više reaktivni od prirodnih zeolita bogatih silicijumom u ranoj fazi hidratacije, dok zeoliti bogati Si održavaju veću brzinu pozolanske reakcije tokom dužeg perioda (*Guaya i sar., 2015*). Zbog supstitucije Si^{4+} trovalentnim aluminijumskim nabojem, disbalans se mora uravnotežiti ugradnjom

monovalentnih i dvovalentnih katjona. Voda može reverzibilno da uđe u ove strukture formirajući sferu delimične hidratacije oko katjona gde se negativni dipol molekula vode usmerava ka pozitivno naelektrisanim jednovalentnim i dvovalentnim katjonima (Stocker i sar., 2017). Što se više silicijuma supstituiše aluminijumom, (izraženo Si/Al odnosom) veća je mogućnost ugradnje katjona koji pojačavaju svojstva zeolitnih minerala kao jonskih izmenjivača.

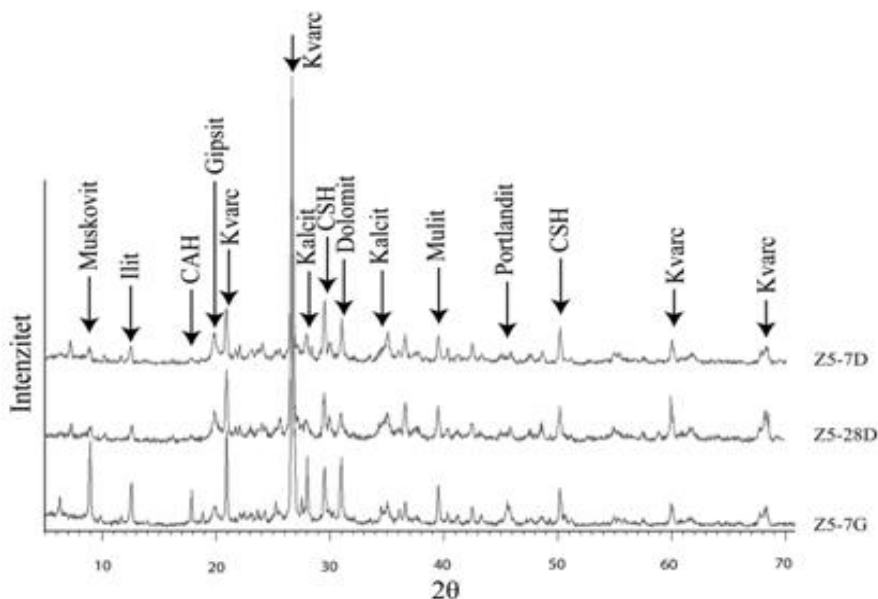
Tabela 36. SEM/EDS analiza smeše Z5 korišćenjem spot analize u odabranim oblastima uzoraka u određenim vremenskim periodima

Smeša	Elementi i atomski odnosi (%)					
Z5	Ca	Si	Al	Ca/Si	Si/Al	Al/Ca
7 dana	7,56	9,46	6,31	0,80	1,50	0,83
28 dana	5,57	12,60	9,61	0,44	1,31	1,72
7 godina	9,74	14,53	4,80	0,67	3,03	0,49

4.8.17. XRD analiza smeše sedimenta i zeolita

XRD spektri dobijeni nakon 7, 28 dana i 7 godina zrenja S/S smeše sedimenta tretiranog sa 5% zeolita prikazani su na slici 43. Rendgenskom difrakcionom analizom je utvrđeno prisustvo portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) koji se usled procesa hidratacije troši i stvaraju se precipitati kalcijum-silikat-hidrata i kalcijum-aluminat-hidrata koji su takođe detektovani XRD analizom. Ovim je potvrđeno odvijanje pozolanskih reakcija u sva tri vremenska perioda, a smanjena količina $\text{Ca}(\text{OH})_2$ utiče na proces hidratacije, jer je kalcijum važan element za stvaranje hidrata naročito pri alkalnim uslovima (Bilondi i sar., 2018). Na osnovu semikvantitativne analize (tabela 37) potvrđeno je smanjenje procentualnog udela portlandita, a prisustvo kalcijum-aluminat-silikata je detektovano tek nakon 7 godina zrenja monolita, dok se procentualni udeo kalcijum-silikat-hidrata nije značajnije menjao sa vremenom starenja. Kalcijum-aluminat-hidrat je prisutan na $18^\circ 2\theta$ (difrakcionom uglu), a kalcijum-silikat-hidrat na 31° i $50,5^\circ 2\theta$. Osim ovih amorfnih faza u monolitnoj smeši su detektovane i mineralne faze kao što je gipsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$), kalcit (CaCO_3), mulit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), muskovit ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), ilit ($(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$) i dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Prisustvo mulita je efekat konverzije minerala gline kao što je ilit (Franus i sar., 2017) što se objašnjava i činjenicom da se njegov procentualni udeo u smeši nakon 7 godina starenja smanjio. Komparacijom difraktograma nakon 7 i 28 dana zrenja monolita nisu registrovane

značajne promene u intenzitetima pikova, a nakon 7 godina su pikovi intenzivniji za većinu detektovanih komponenti. Širi pikovi na difraktogramu ukazuju na niži stepen kristaliteta, odnosno širina pikova je u funkciji stepena kristaliteta.



Slika 43. Rendgenska difrakciona analiza smeše sedimenta sa 5% zeolita nakon 7, 28 dana i 7 godina starenja

Na osnovu semikvantitativne analize (tabela 37) je zapaženo smanjenje procentualnog udela ilita, kalcita, mulita i portlandita sa vremenom starenja monolitne smeše. Procentualni udeli muskovita, gipsita, kvarca i CSH su bili najveći nakon 28 dana zrenja, a zatim su se njihovi procenti blago smanjili nakon 7 godina. Kalcijum-aluminat-hidrat je detektovan semikvantitativnom analizom tek nakon 7 godina starenja smeše, što potvrđuje XRD difraktogram čiji je pik bio vidljiv u pomenutom vremenskom periodu.

Tabela 37. Semikvantitativna analiza primenom rendgenske difrakcije za Z5 smešu

Komponente	7 dana	28 dana	7 godina
	%		
Muskovit	8,1	10,3	9,4
Ilit	8,3	7,2	4,5
Gipsit	5,7	6,8	5,3
Kvarc	27,2	29,2	28,4
Dolomit	8,2	5,1	6,7
Kalcit	14,2	12,1	10,9
CAH	0	0	9,3
CSH	9,5	10,2	9,7
Mulit	14,7	14,5	12,6
Portlandit	4,1	4,6	3,2

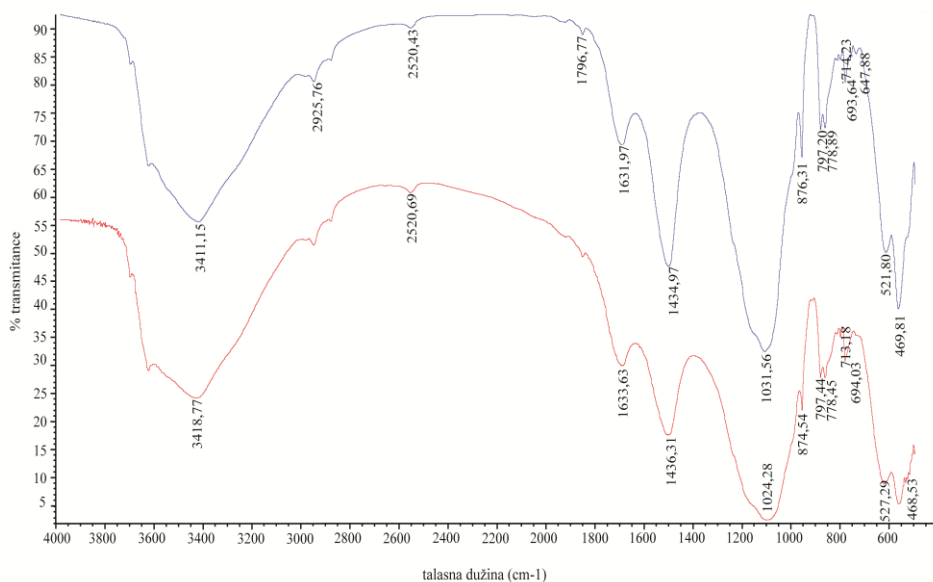
Scherrer-ova formula uspostavlja vezu veličine kristalita sa širinom difrakcionih pikova. U tabeli 38 su prikazane vrednosti prosečne veličine kristala dobijene Scherrer-ovom jednačinom u monolitnoj smeši Z5 u tri vremenska perioda starenja (7, 28 dana i 7 godina). Veličine kristala mulita, ilita, gipsita i CSH se nisu značajno menjale sa vremenom starenja, dok veličina kristala kvarca ima velike varijacije tokom vremena. Kvarc je imao najveću veličinu kristala nakon 7 dana (1384 nm), a potom se smanjila na 922 nm (28 dana) i nakon 7 godina se povećala na 1186 nm.

Tabela 38. Dimenzije kristalita utvrđene iz Scherrer-ove analize za Z5 smešu

Komponente	7 dana	28 dana	7 godina
	Veličina kristala (nm)		
Muskovit	26,41	32,27	38,29
Ilit	64,84	64,34	76,74
Gipsit	124,21	143,49	115,59
Kvarc	1384,28	922,85	1186,52
Dolomit	286,69	296,93	554,27
Kalcit	1038,21	395,51	830,57
CAH	/	/	219,23
CSH	1040,29	922,85	922,85
Mulit	553,71	593,26	692,14
Portlandit	922,85	1039,25	519,10

4.8.18. FTIR analiza smeše sedimenta i zeolita

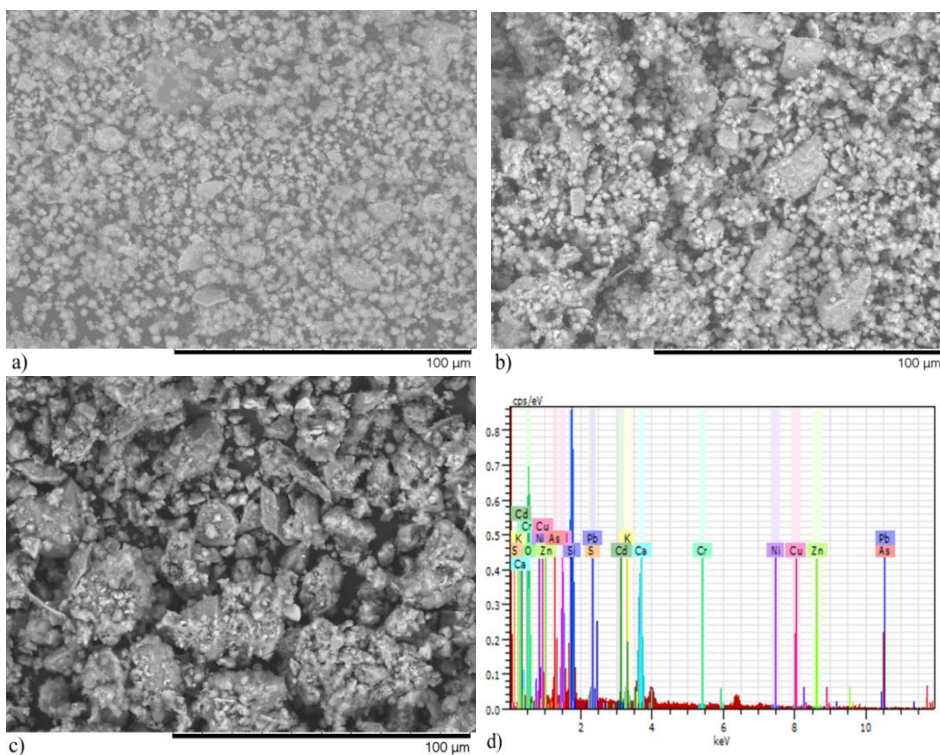
FTIR spektri nakon 28 dana i 7 godina starenja smeše sedimenta sa 5% zeolita imaju iste pikove kao što je prikazano na slici 44. Činjenica da su zeoliti značajno hidrirani dokazuju i apsorpcione trake vode na 3411 cm^{-1} i 1632 cm^{-1} . Ove trake se odnose na molekule vode povezane sa Na i Ca u kanalima i kavezima u zeolitnoj strukturi (Munthali i sar., 2014). Čestice zeolita su sposobne da apsorbiraju značajan deo vode koja je prvobitno dodata za pokretanje reakcija hidratacije. Ova voda se može osloboditi kada se zeolit potroši u pozolanskoj reakciji ili kada je dostupnost vode u vezivu smanjena u toku reakcija hidratacije. Apsorpciona traka na 469 cm^{-1} predstavlja savijajuću vibraciju T-O veze (T=Si i Al), Al-O veza je prisutna na 694 cm^{-1} , dok je na 522 cm^{-1} detektovana Al-O-Si deformacija. Duple apsorpcione trake na 778 cm^{-1} i 797 cm^{-1} povezani su sa simetričnim istežajućim Si-O-Si vibracijama. FTIR spektar je detektovao O-H istežajuće vibracije koje su važne za hemiju zeolitnih materijala, OH grupa je veza za katjone koji kompenzuju negativni naboj, a zabeležena je na 3695 cm^{-1} . Apsorpciona traka na 1032 cm^{-1} predstavlja Si-O asimetričnu istežajuću vibraciju, dok vrh na 1432 cm^{-1} odgovara CO_3^{2-} vibracijama koje se savijaju van ravni.



Slika 44. FTIR spektar smeše sedimenta sa 5% zeolita nakon 28 dana i 7 godina starenja

4.8.19. SEM/EDS analiza smeše sedimenta, zeolita i kreča

Kombinacija zeolita i kreča za tretman stabilizacije i solidifikacije sedimenta ima za cilj da jedan imobilizacioni agens koji sadrži silicijum reaguje sa karbonatnim materijalom, kao što je kreč, formirajući mikrokristalnu strukturu sa znatno većom specifičnom površinom. Zeolit reaguje sa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i formira CSH gelove kao što se može videti na SEM slikama u tri različita vremenska perioda zrenja smeše. Ovaj doprinos je vidljiviji nakon 28 dana i 7 godina prikazanih na slici 45 b) c). Površina strukture CSH gela prekrivena je nehidriranim česticama zeolita. Ove nehidrirane fine čestice zeolita mogu da uzrokuju smanjenje mehaničkih svojstava smeše.



Slika 45. SEM analiza smeše sedimenta sa 20% zeolita i 10% kreča (Z20L10) nakon a) 7 dana, b) 28 dana, c) 7 godina, d) EDS analiza nakon 7 godina

Iako je uočena gušća struktura CSH gela koji se sastoji od grubih čestica zeolita, povećanje njihove količine dovelo je do povećanja

neizreagovanih čestica zeolita (*Karakurt i sar., 2010; Woszek i sar., 2017*). Sitne bele čestice prisutne nakon 28 dana i 7 godina zrenja odgovaraju grudvicama hidriranog kreča i zeolita.

Si/Al odnos je bio visok nakon 7 i 28 dana (3,79 i 3,93, respektivno), a zatim se njihov odnos još povećao nakon 7 godina zrenja smeše i iznosi 5,32 (tabela 39). Obično promene sadržaja Al dovode do izobličenja geometrijskih karakteristika kao što je Si-O-Al ugao i dužina veze i utiču na okolne atome (*Munthali i sar., 2014*). Varijacije u odnosu Si/Al generalno rezultuju razlikama u količini i raspodeli Si-O-Al grupa u njihovim kristalnim strukturama. Shodno tome, kako se Si/Al odnos menja unutar i među zeolitnim kristalnim strukturama, ponašanje ili svojstva zeolita značajno se menjaju (*Su i sar., 2012*). Zeoliti sa većim Si/Al odnosom imaju više Si-O-Si veza od Si-O-Al veza, i obrnuto za zeolite sa nižim odnosima Si/Al. Odnos Ca/Si se povećao, dok se odnos Al/Ca smanjio nakon sedmogodišnjeg zrenja smeše.

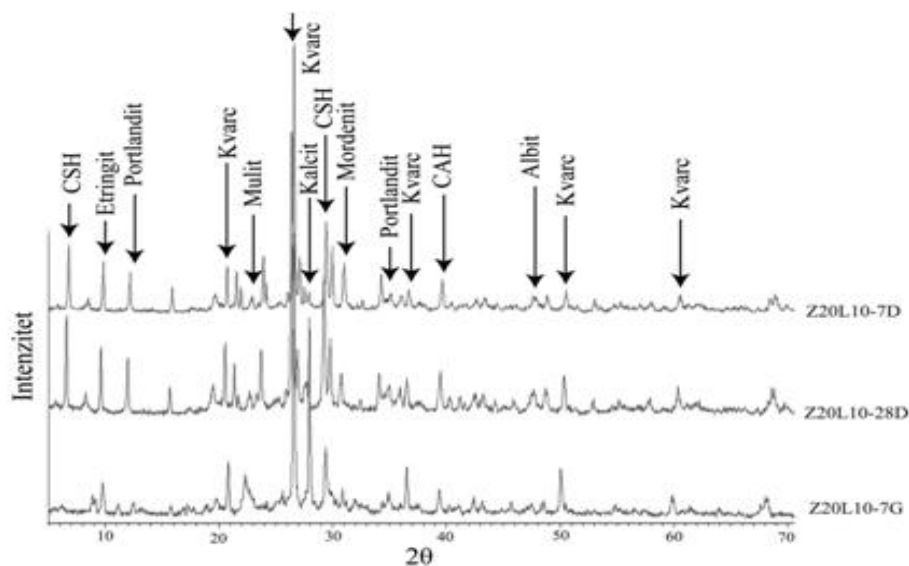
Tabela 39. SEM/EDS analiza smeše Z20L10 korišćenjem spot analize u odabranim oblastima uzoraka u određenim vremenskim periodima

Smeša	Elementi i atomski odnosi (%)					
	Ca	Si	Al	Ca/Si	Si/Al	Al/Ca
Z20L10						
7 dana	5,37	22,01	5,81	0,24	3,79	1,08
28 dana	10,98	21,58	5,49	0,51	3,93	0,50
7 godina	14,87	24,32	4,57	0,61	5,32	0,31

4.8.20. XRD analiza smeše sedimenta, zeolita i kreča

Ispitivanje mineraloških karakteristika smeše sedimenta sa 20% zeolita i 10% kreča pomoću rendgenske difrakcione (XRD) analize je vršena kako bi se utvrdile postojeće i nove kristalne faze. Intenziteti difrakcionih vrhova mogu dati značajne informacije o procesu hidratacije, a visine pikova su ispitane kako bi se procenio napredak hidratacije i stepen pozolanskih aktivnosti nakon 7, 28 dana i 7 godina zrenja monolitne smeše Z20L10 (slika 46). Ugradnja zeolita može da utiče na važne mikrostrukturne modifikacije koje su odgovorne za ukupno poboljšanje izdržljivosti monolita. XRD analizom je detektovano značajno smanjenje vrhova portlandita (kalcijum hidroksida) u smeši nakon 7 godina starenja. Ovo ukazuje na pozolansku reakciju zeolita u prisustvu kreča, koji smanjuje sadržaj portlandita u sistemu i formira kalcijum-silikat-hidrat. Sva tri spektra pokazuju vrhove na 29,5 i 7 2θ uglu koji su karakteristični za CSH, međutim, ovi vrhovi su slabog intenziteta nakon 7 godina zrenja

što znači da je CSH faza u određenoj meri uklonjena tokom ispiranja (Grangeon i sar., 2016; Walker i sar., 2016). Pored kalcijum-silikat-hidrata detektovan je kalcijum-aluminat-hidrat na $39,5 2\theta$ uglu čiji je intenzitet konstantan sa vremenom. Osim amorfne faze, identifikovani minerali su kvarc, kalcit, mulit, etringit, albit i mordenit čiji su pikovi, takođe, bili oštriji nakon kratkog perioda starenja smeše (7 i 28 dana). Opadajući intenziteti vrhova većine pomenutih mineral prisutnih u smeši nakon dugogodišnjeg starenja monolita potvrđuju rastvaranje i/ili razgradnju njihove strukture i njihovu pozolansku aktivnost. Ako odnos Ca/Si ima vrednost ispod 0,29, rezultati sugerišu da prisustvo zaostalih niskih Ca/Si odnosa CSH faze potencijalno mogu da se održavaju alkalnom pH vrednošću do vrlo niskih vrednosti Ca/Si odnosa (Swanton i sar., 2016).



Slika 46. Rendgenska difrakciona analiza smeše sedimenta sa 20% zeolita i 10% kreča nakon 7, 28 dana i 7 godina starenja

Seminkvantitativnom analizom je zapaženo smanjenje procentualnog udela amorfne faze (CSH i CAH) sa vremenom zrenja monolitne smeše, dok se procenat kalcita sa vremenom povećao (tabela 40). Ostale identifikovane komponente u smeši nemaju velike varijacije procentualnih udela sa vremenom starenja, a najveći procenat u smeši ima kvarc u sva tri vremenska perioda.

Tabela 40. Semikvantitativna analiza primenom rendgenske difrakcije za Z20L10 smešu

Komponente	7 dana	28 dana	7 godina
	%		
Etringit	7,2	6,1	5,3
Portlandit	9,7	10,5	9,2
Kvarc	22,1	20,8	21,3
Mulit	12,3	12,7	14,5
CSH	8,5	6,2	3,1
CAH	5,3	5,8	4,7
Kalcit	8,4	9,2	11,6
Mordenit	16,2	17,4	18,4
Albit	10,3	11,3	11,9

Primenom Scherrer-ove jednačine dobijene su nanometarske veličine kristala komponenti koje su prisutne u monolitnoj smeši (tabela 41). Poređenje veličine kristala svakog identifikovanog minerala u smeši u tri vremenska perioda starenja (7, 28 dana i 7 godina) je pokazalo da se sa smanjenjem visine pikova etringita, portlandita i albita istovremeno smanjuju njihove veličine kristala sa vremenom zrenja.

Tabela 41. Dimenzije kristalita utvrđene iz Scherrer-ove analize za Z20L10 smešu

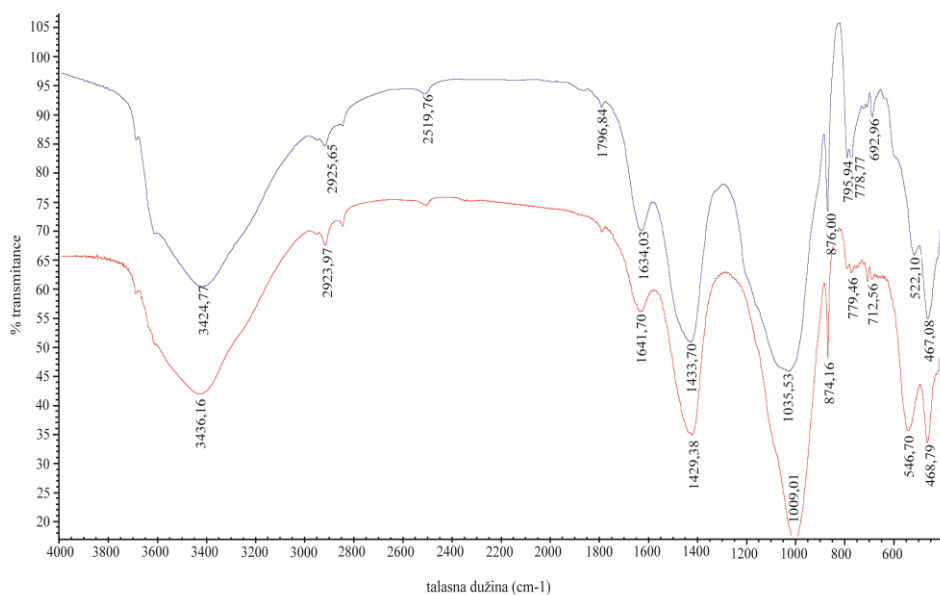
Komponente	7 dana	28 dana	7 godina
	Veličina kristala (nm)		
Etringit	63,62	60,86	37,20
Portlandit	594,45	755,06	489,06
Kvarc	1384,28	1186,52	922,85
Mulit	332,89	286,69	115,59
CSH	346,07	332,23	332,23
CAH	638,90	519,10	638,90
Kalcit	489,06	461,89	519,62
Mordenit	377,53	377,53	488,57
Albit	553,71	437,14	377,53

Visina pika koji je detektovan kao kvarc se povećala sa vremenom starenja smeše, kao i njegova veličina kristala. Može se zaključiti da se nakon 7 godina od primenjenog S/S tretmana formirala stabilna kristalna faza kalcita sa velikom kristalnošću (Zheng i sar., 2019). Veličina kristala

kalcijum-aluminat-hidrata i kalcijum-silikat-hidrata se nije značajno menjala sa vremenom starenja, dok se veličina kristala mordenita povećala nakon 7 godina.

4.8.21. FTIR analiza smeše sedimenta, zeolita i kreča

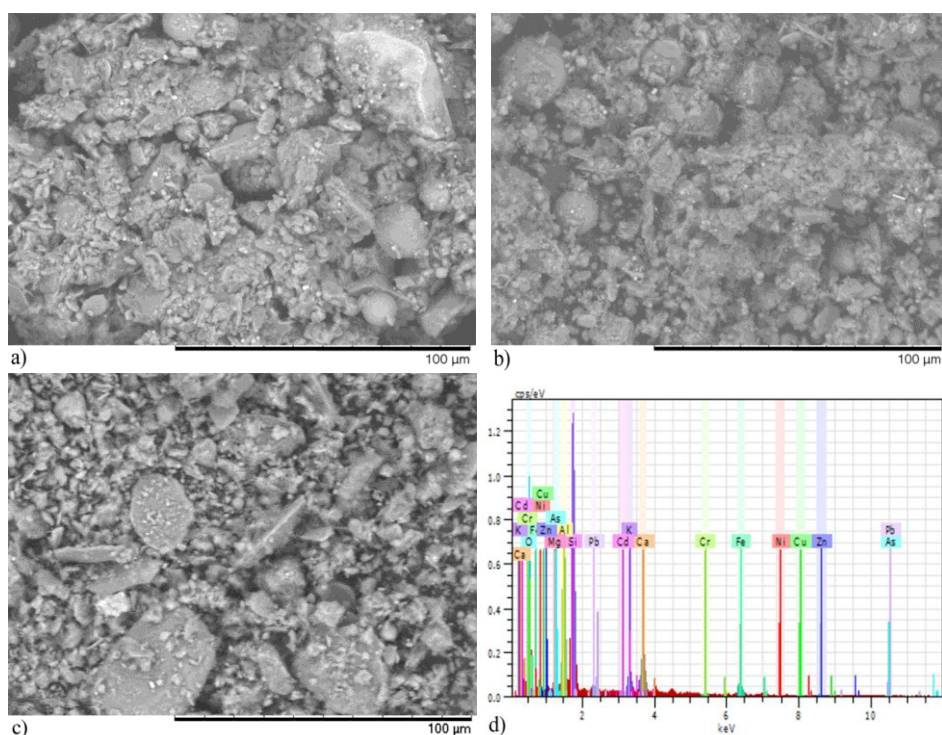
Pored XRD analize, proizvodi hidratacije identifikovani su i FTIR spektrima koji su prikazani na slici 47. Evolucija spektralnih karakteristika i proces hidratacije S/S smeše sedimenta sa 20% zeolita i 10% kreča praćeni su primenom FTIR metode u periodu od 28 dana, kao i nakon 7 godina zrenja iste. Apsorpciona traka na 467 cm^{-1} pripisuje se savijajućoj T-O vibraciji, dok je traka na 795 cm^{-1} dodeljena istežajućoj vibraciji O-T-O grupe. Nakon 28 dana apsorpciona traka je bila na 1009 cm^{-1} koja je pripisana savijajućoj T-O vibraciji i istežajućoj vibraciji TO_4 grupe (T = Si ili Al), a nakon 7 godina ova traka se pomerila na 1035 cm^{-1} . Najizraženija apsorpciona traka na 1035 cm^{-1} predstavlja Si-O asimetričnu istežajuću vibraciju, koja je povezana sa prisustvom CSH gela čije je prisustvo potvrđeno XRD i SEM/EDS analizom. Pojasi razvijeni u opsegu između 1600 cm^{-1} i 3700 cm^{-1} odnose se na molekule vode u kanalima zeolitne strukture (*Cui i sar., 2018*). Vrh na 3425 cm^{-1} ukazuju na istežajuće O-H vibracije (H-vezivanje), a apsorpciona traka na 1634 cm^{-1} pripada načinu savijanja zeolitne vode, odnosno predstavlja savijajuću H-O-H vibraciju. Primećene su apsorpcione trake na 1434 cm^{-1} i 876 cm^{-1} koje ukazuju na prisustvo CaCO_3 . Primenom FTIR analize je potvrđeno prisustvo klinoptilolita koji je povezan sa apsorpcionim trakama u opsegu od $400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ koje karakterisu Si-O-Si i Si-O-Al vibracije.



Slika 47. FTIR spektar smeše sedimenta sa 20% zeolita i 10% kreča nakon 28 dana i 7 godina starenja

4.8.22. SEM/EDS analiza smeše sedimenta, kaolinita i letećeg pepela

SEM analiza smeše sedimenta sa kaolinitom i letećim pepelom primenjena je nakon 7, 28 dana i 7 godina starenja smeše (slika 48). SEM slike pokazuju da se monolitna smeša sastoji od praznina, pora, mikro pukotina, kuglica letećeg pepela, gustih gelova i krupnih čestica nepravilnog oblika. Mikrosfere (koje potiču od zrna letećeg pepela) okružene su mnoštvom produkata pozolanskih reakcija. U sva tri vremeska perioda se uočava slična struktura kao što je gust matriks sa diskretnim porama i pukotinama. Pukotine i praznine unutar smeše izražene su nakon 28 dana, a moguća su dva razloga zbog kog su prisutne u smeši, a to su pukotine nastale usled neravnomernog unutrašnjeg stresa ili usled isparavanja vode tokom procesa stvrdnjavanja (*Alehyen i sar., 2017*).



Slika 48. SEM analiza smeše sedimenta sa 5% kaolinita i 30% letećeg pepela (K5F30) nakon a) 7 dana, b) 28 dana, c) 7 godina, d) EDS analiza nakon 7 godina

Tabela 42 prikazuje molarne odnose Ca/Si, Si/Al i Al/Ca monolitne smeše K5F30 dobijene SEM/EDS analizom nakon 7, 28 dana i 7 godina zrenja. Odnos Ca/Si se povećavao sa vremenom starenja, ali njegov odnos nije bio veći od 1 što ukazuje na stvaranje kraćih lanaca unutar CSH gela (Mas i sar., 2016).

Tabela 42. SEM/EDS analiza smeše K5F30 korišćenjem spot analize u odabranim oblastima uzoraka u određenim vremenskim periodima

Smeša	Elementi i atomski odnosi (%)					
K5F30	Ca	Si	Al	Ca/Si	Si/Al	Al/Ca
7 dana	18,99	26,50	13,22	0,72	2,00	0,70
28 dana	17,43	22,19	10,61	0,78	2,09	0,61
7 godina	13,39	15,15	9,47	0,88	1,60	0,71

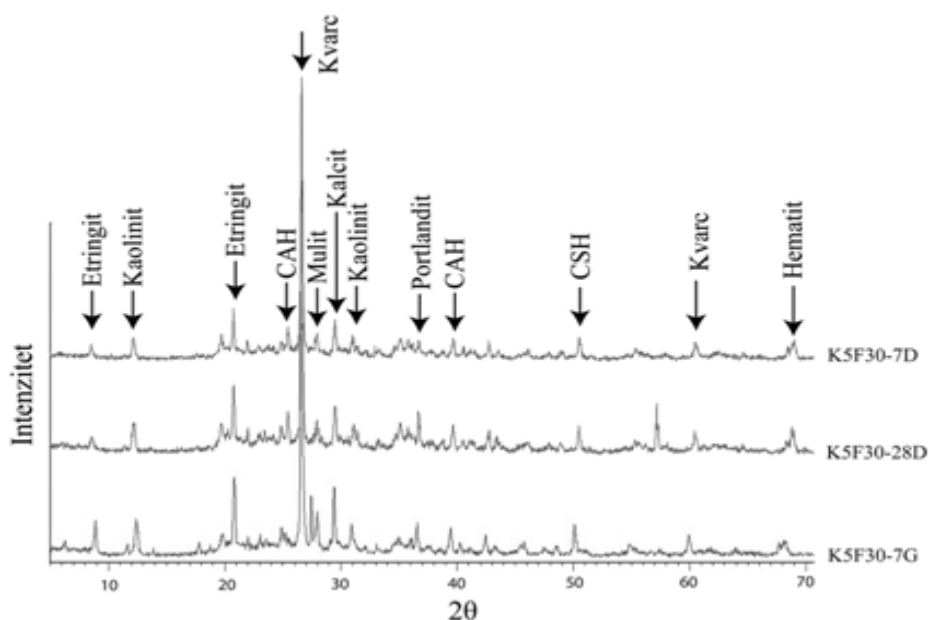
Procentualni udeo aluminijuma se smanjivao sa vremenom zrenja smeše, odnosno, u početku procesa nije došlo do inkorporiranja aluminijuma u

matricu, što objašnjava smanjenje molarnog odnosa Si/Al, koji iznosi 1,60 nakon 7 godina zrenja monolitne smeše. Odnos Al/Ca je imao najnižu vrednost nakon 28 dana, koji se povećao usled sedmogodišnjeg starenja. Procentualni udeo sva tri elementa (Ca, Si i Al) se smanjivao sa vremenom zrenja, što potvrđuje njihovo učešće u pozolanskoj reakciji.

4.8.23. XRD analiza smeše sedimenta, kaolinita i letećeg pepela

XRD difraktogrami smeše sedimente stabilizovanog sa 5% kaolinita i 30% letećeg pepela predstavljeni su na slici 49 u svrhu poređenja promena mineralnog sastava monolita nakon 7, 28 dana i 7 godina zrenja. XRD analizom su detektovani produkti pozolanskih reakcija (CSH, CAH) kao i vrhovi mulita, kalcita, kvarca, portlandita, hematita i etringita. Prilikom odvijanja pozolanskih reakcija nastaje kalcijum-silikat-hidrat, kalcijum-aluminat-hidrat i portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Jedan deo portlandita stupa u reakciju sa Al_2O_3 i sulfatima formirajući etringit (*Dembovska i sar., 2017*), a primenom semikvantitativne analize je uočeno povećanje procentualnog udela etringita sa vremenom starenja smeše, dok se procenat portlandita smanjuje. Na osnovu ove činjenice nije sav proizveden portlandit dostupan, odnosno nije u potpunosti slobodan da reaguje sa pozolanima, jer učestvuje u formiranju određenih jedinjenja kao što je etringit (*Walker i sar., 2016*). Portlandit učestvuje u procesu karbonizacije formirajući kalcit, kao i u pozolanskim reakcijama (formirajući produkte hidratacije). Leteći pepeo sastoji se uglavnom od amorfne faze i kristalnih faza poput hematita (Fe_2O_3), mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) i kvarca (SiO_2) koji su detektovani XRD analizom. Pored XRD analize, hematit je identifikovan FTIR analizom prisustvom apsorpcionih traka na 536 cm^{-1} i 470 cm^{-1} (slika 50).

Starenje monolitnih smeša je kombinovani proces hidratacije, karbonizacije i oksidacije prilikom čega se može efikasno smanjiti izluživanje metala. Tokom starenja formira se više minerala kao što su etringit, CSH, karbonati koji vezuju teške metale i na taj način smanjuju njihovo izluživanje.



Slika 49. Rendgenska difrakciona analiza smeše sedimenta sa 5% kaolinita i 30% letećeg pepela nakon 7, 28 dana i 7 godina starenja

Semikvantitativna analiza primenom rendgenske difrakcije je detektovala povećanje procentualnog udela kalcijum-aluminat-hidrata (CAH), kalcita, hematita i etringita nakon 7 godina starenja monolita, dok su procentualni udeli kaolinita, kvarca, mulita, portlandita i kalcijum-silikat-hidrata smanjili sa vremenom zrenja smeše (tabela 43).

Tabela 43. Semikvantitativna analiza primenom rendgenske difrakcije za K5F30 smešu

Komponente	7 dana	28 dana	7 godina
	%		
Etringit	4,7	5,9	7,1
Kaolinit	12,2	12,6	11,5
CAH	7,4	7,8	8,6
Kvarc	25,1	24,1	21,8
Mulit	13,8	12,7	12,5
Kalcit	7,9	8,5	10,4
Portlandit	6,1	4,6	3,7
CSH	8,4	8,1	7,6
Hematit	14,4	15,7	16,8

Pomoću Scherrer-ove jednačine određene su nanometarske veličine kristala identifikovanih komponenti u smeši sedimenta tretiranog sa 5% kaolinita i 30% letećeg pepela nakon 7, 28 dana i 7 godina od primenjenog S/S tretmana (tabela 44). Veličina kristala etringita, portlandita i hematita se smanjuje sa vremenom starenja monolita, dok se veličina kristala kalcijum-aluminat-hidrata (CAH), kaolinita i mulita povećala sa povećanjem vremenskog perioda zrenja smeše. Rast kristalnih čestica kvarca, kalcita i kalcijum-silikat-hidrata donekle je potisnut, a samim tim i veličina kristalnih zrna postepeno se smanjuje nakon 7 godina u odnosu na period od 28 dana kada je njihova veličina bila najveća.

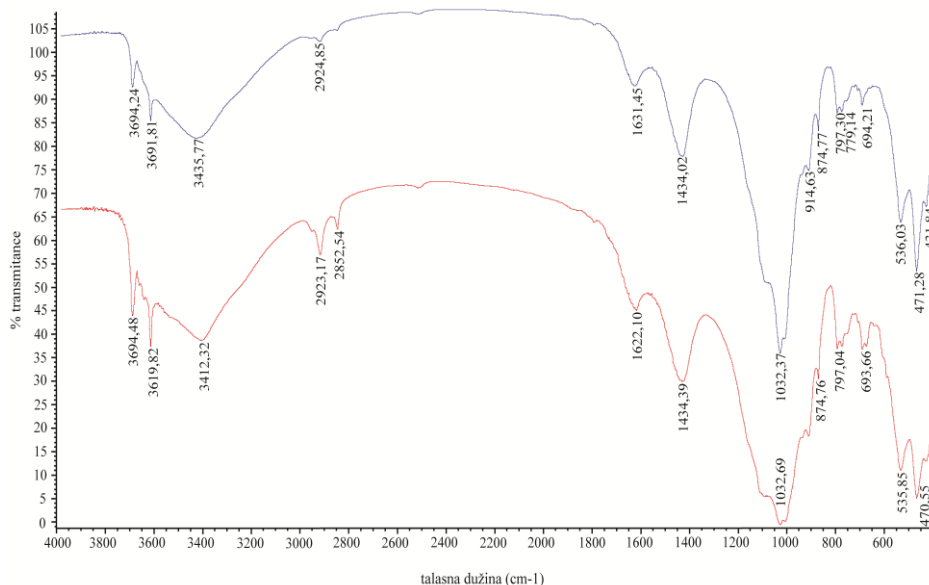
Tabela 44. Dimenzije kristalita utvrđene iz Scherrer-ove analize za K5F30 smešu

Komponente	7 dana	28 dana	7 godina
	Veličina kristala (nm)		
Etringit	252,19	219,01	208,06
Kaolinit	395,51	361,12	519,10
CAH	831,40	830,57	1039,25
Kvarc	1186,52	1661,13	1384,28
Mulit	277,13	251,94	415,70
Kalcit	332,56	488,57	437,14
Portlandit	830,57	755,06	692,14
CSH	1039,25	1186,52	1040,29
Hematit	1662,80	1662,80	593,26

4.8.24. FTIR analiza smeše sedimenta, kaolinita i letećeg pepela

Rezultati IR spektroskopije u smeši sedimenta sa kaolinitom i letećim pepelom nakon 28 dana i 7 godina starenja iste su prikazani na slici 50. Kao i u prethodnim smešama spektri pokazuju veliku sličnost u pomenutim vremenskim periodima. Karakteristični opsezi kaolinita su detektovani na 3694 cm^{-1} i 3620 cm^{-1} predstavljajući OH^- veze; Al-OH vibracije na 915 cm^{-1} i Si-O-Al vibracije na 536 cm^{-1} . Apsorpcione trake na 3436 cm^{-1} i 1631 cm^{-1} odgovaraju istezajućim vibracijama i deformacijama O-H i H-O-H veza molekula vode (*Kenne Diffo i sar., 2015*). Opseg na $695\text{--}470\text{ cm}^{-1}$ je karakterističan za Si-O-Si i Si-O-Al savijajuće vibracije, a visok sadržaj Si u monolitnoj strukturi proizvodi jače geopolimere jer su Si-O-Si veze jače od Si-O-Al veza. Apsorpcioni vrh identifikovan na 915 cm^{-1} odgovara savijajućim Al-OH vibracijama

kaolinita, dok dupli vrhovi na 779 cm^{-1} i 797 cm^{-1} nastaju zahvaljujući Si-O-Si intertetraedarskim premostnim vezama između SiO_2 i OH jona. Najintenzivnija apsorpciona traka je prisutna na 1031 cm^{-1} koja je karakteristična za asimetričnu istežujuću Si-O vibraciju.

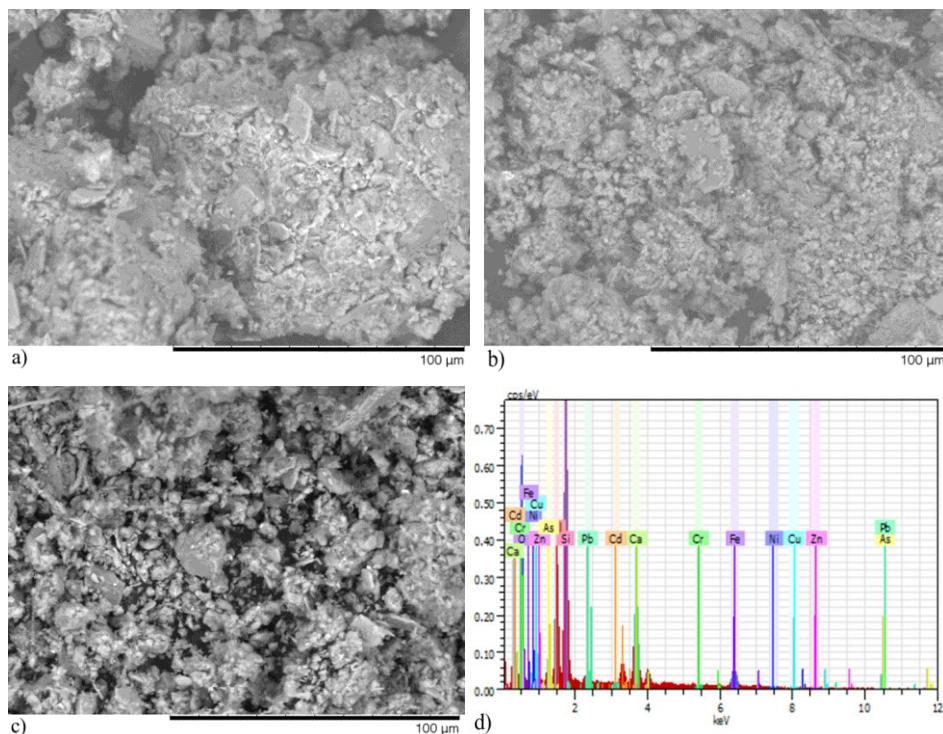


Slika 50. FTIR spektar smeše sedimenta sa 5% kaolinita i 30% letećeg pepela nakon 28 dana i 7 godina starenja

4.8.25. SEM/EDS analiza smeše sedimenta, montmorilonita i kreča

Mikrostrukturne karakteristike monolitne smeše sedimenta sa montmorilonitom i krečom nakon 7, 28 dana i 7 godina zrenja smeše je prikazana putem SEM/EDS analize (slika 51). U period od 7 dana starenja monolita primećena je aglomeracija čestica, dok porast optimalnog sadržaja vode nastaje zbog visokog sadržaja montmorilonita koji povećava zadržavanje vode. Kao što je prikazano na SEM slikama, čestice gline su se iz lisnatog oblika nakon 7 dana transformirale u flokulacionu strukturu posle dužeg vremena starenja. Sa povećanjem perioda zrenja (28 dana), došlo je do morfoloških promena na ivicama čestica gline i formiranih cementnih jedinjenja usled pozolanskih reakcija i sjedinjenih česticama čineći praznine u smeši manje izraženim (slika 51 b)). Slična zapažanja su utvrđena od strane Muhmed i Wanatowski (2013) koji su otkrili da su nova jedinjenja u obliku belih grudvica primećena nakon dužeg vremena zrenja kao rezultat prisustva kreča.

Nakon 7 godina struktura monolita je slična kao i nakon 28 dana, ali sa više izraženim šupljinama, jer je vezivanje čestica gline usled pozolanske reakcije bila ograničena povećanim sadržajem vode, a njen sadržaj je detektovan FTIR analizom (slika 53).



Slika 51. SEM analiza smeše sedimenta sa 30% montmorilonita i 10% kreča (M30L10) nakon a) 7 dana, b) 28 dana, c) 7 godina, d) EDS analiza nakon 7 godina

Na osnovu EDS kvantitativne analize primećeno je da je procentualni udeo kalcijuma bio najveći nakon 28 dana, dok su procenti silicijuma i aluminijuma bili najveći nakon 7 godina starenja smeše (tabela 45). Visok procenat kalcijuma nakon 28 dana sušenja potvrđuje dostupnost kreča, odvijanje pozolanskih reakcija i formiranje CSH gelova. Ovi hidratni proizvodi su takođe identifikovani u glinama tretiranim krečom od strane nekoliko istraživača (*Yi i sar., 2015; Wu i sar., 2016*). Povećanje procenta Ca, Si i Al posle 28 dana i 7 godina zrenja može da bude posledica početka odvijanja pozolanske reakcije sa vremenom rastvaranja silicijum dioksida i aluminijuma koji su prisutni u montmorilonitu i kalcijuma prisutnog u kreču. Uobičajene stehiometrije

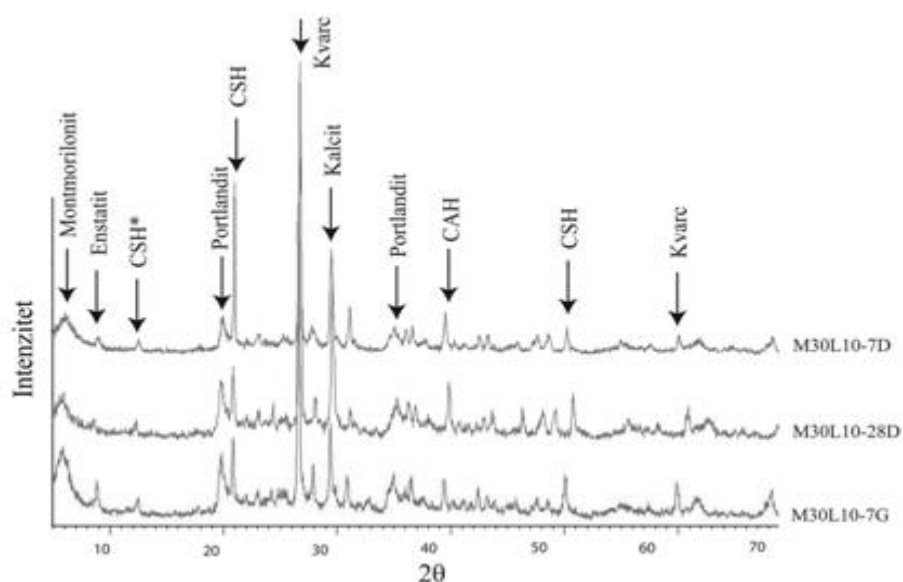
omogućavaju identifikaciju Si/Al odnosa između 1,2 i 2,35 za kaolinit, ilit i montmorilonit (Aksu i sar., 2015).

Tabela 45. SEM/EDS analiza smeše M30L10 korišćenjem spot analize u odabranim oblastima uzoraka u određenim vremenskim periodima

Smeša	Elementi i atomski odnosi (%)					
	Ca	Si	Al	Ca/Si	Si/Al	Al/Ca
M30L10						
7 dana	3,37	11,23	3,08	0,30	3,65	0,91
28 dana	13,37	10,61	6,67	1,26	1,59	0,50
7 godina	17,34	16,68	7,39	1,04	2,26	0,43

4.8.26. XRD analiza smeše sedimenta, montmorilonita i kreča

Rendgenska difrakciona analiza smeše sedimenata sa montmorilonitom i krečom pokazala je da se formiranje pozolanskih proizvoda odvijalo tokom 7 dana zrenja, jer su identifikovani proizvodi kalcijum-silikat-hidrat (CSH) i kalcijum-hidroksid-silikat (CSH*) (slika 52). Nastali produkt reakcije u početku je nekristalni gel, ali s vremenom postaje kalcijum-silikat-hidrat, a zbog svoje površine predstavlja osnovnu mineralnu fazu za adsorpciju metalnih katjona (Kerkez i sar., 2019). Međutim, generalno ove reakcije su sporije od reakcija cementa i ne proizvode potpuno iste proizvode u pogledu hemijskih i fizičkih svojstava. Formiranje kalcita rezultat je atmosferske karbonizacije portlandita (Ca(OH)_2) tokom vremena, što dokazuje da je tretiran S/S sediment metastabilan (Zsirka i sar., 2015). Prisustvo portlandita takođe je ukazivalo da procesi hidratacije nisu u potpunosti završeni nakon 28 dana i da se reakcije i dalje odvijaju u pravcu stvaranja pozolanskih proizvoda, što rezultuje boljom imobilizacijom metala i strukturnim integritetom solidifikovanog materijala. Čak i posle 7 godina, prisutni su vrhovi portlandita zbog kreča koji se koristi za tretman. Takođe, mali vrh etringita ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) zabeležen je na $\sim 9^\circ 2\theta$, koji vremenom postaje sve izraženiji. Formiranje etringita može rezultovati ekspanzijom i oštećenjem monolita (Fernández i sar., 2015). Stvaranje pozolanskih komponenti, kao i prisustvo kalcita i portlandita, dodatno potvrđuju da ova smeša ima dobar potencijal da se upotrebi kao strukturalnih materijala. Pomoću XRD analize može se izvršiti direktno merenje mineraloškog sastava uzoraka, ali mogu se utvrditi samo relativne mase mineralnih faza detektovanih u kristaliziranoj frakciji uzorka (Nowak i sar., 2018).



Slika 52. Rendgenska difrakciona analiza smeše sedimenta sa 30% montmorilonita i 10% kreča nakon 7, 28 dana i 7 godina starenja

Iz semikvantitativne analize se vidi da je glavna mineralna faza u S/S uzorku kvarc koji nakon 7 dana zrenja smeše ima procentualni udeo 33,2%, čiji se sadržaj smanjivao sa vremenom starenja i iznosi 16,3% nakon 7 godina (tabela 46).

Tabela 46. Semikvantitativna analiza primenom rendgenske difrakcije za M30L10 smešu

Komponente	7 dana	28 dana	7 godina
	%		
Montmorilonit	9,4	10,4	10,5
CSH*	8,3	9,8	11,2
Etringit	6,5	9,6	11,6
CSH	9,8	11,2	12,7
Kvarc	33,2	22,3	16,3
Kalcit	12,6	15,4	16,8
Portlandit	12,8	13,5	14,1
CAH	7,4	7,8	6,8

Procentualni udeli kalcijum-silikat-hidroksida i kalcijum-silikat-hidrata se povećao sa vremenom starenja, dok se procenat kalcijum-aluminat-

hidrata smanjio za 1%. Procentualni udeli etringita, kalcita i portlandita su se povećali sa vremenom starenja za ~1%.

Koherentni reflektujući domeni, poznatiji kao kristaliti, mogu imati različite veličine i oblike. Prosečna veličina ovih kristalita može se proceniti putem Scherrer-ove jednačine, a rezultati za monolitnu smešu sedimenta sa 30% montmorilonita i 10% kreča za tri vremenska perioda zrenja iste su prikazani u tabeli 47. Kristali kalcijum-silikat-hidroksida (CSH*) su imali veće dimenzije sa povećanjem vremena starenja, dok se veličina kristala kalcijum-silikat-hidrata povećala u periodu od 28 dana zrenja, a potom su se smanjili u malom obimu, dok se veličina kristala kalcijum-aluminat-hidrata nije vremenski značajno razlikovala. Kalcit i portlandit dobijaju veću veličinu kristala u toku starenja monolita, kao i etringit.

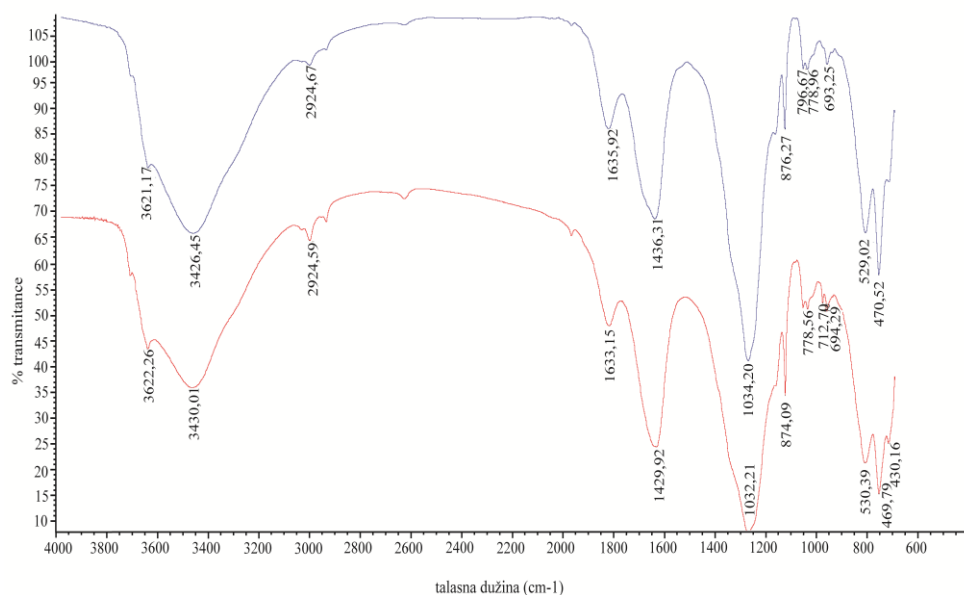
Tabela 47. Dimenzije kristalita utvrđene iz Scherrer-ove analize za M30L10 smešu

Komponente	7 dana	28 dana	7 godina
	Veličina kristala (nm)		
Montmorilonit	7,94	7,95	8,55
CSH*	28,48	30,35	39,44
Etringit	31,81	32,64	39,44
CSH	42,39	70,89	33,75
Kvarc	36,74	42,20	35,53
Kalcit	28,97	28,69	33,25
Portlandit	13,52	15,92	28,75
CAH	35,67	33,38	30,71

4.8.27. FTIR analiza smeše sedimenta, montmorilonita i kreča

Na slici 53 su prikazani FTIR spektri smeše sedimenta tretiranog sa montmorilonitom i krečom nakon 28 dana i 7 godina zrenja na kojoj se uočava velika sličnost pikova u oba vremenska perioda. U ovom istraživanju, glavne funkcionalne grupe u monolitnoj smeši su Si-O i Al-OH primećene u rasponu od 1000 cm^{-1} do 500 cm^{-1} . Intenzivni vrh na 529 cm^{-1} nastao je usled savijajuće vibracije Al-O-Si veze. Traka na 917 cm^{-1} odgovara savijajućim Al-OH vibracijama, dok apsorpcione trake na 779 cm^{-1} i 797 cm^{-1} predstavljaju Si-O-Si simetrične istežajuće vibracije. Istežajuće Si-O vibracije primećene su na 693 cm^{-1} pokazujući prisustvo kvarca (Wanyika, 2014), dok je traka na 917 cm^{-1} povezana sa savijajućom Al-Al-OH vibracijom. Najintenzivnija apsorpciona traka na

1034 cm^{-1} je karakteristična za Si-O istezajuću vibraciju u ravni. ApSORPCIONA traka na 3621 cm^{-1} pokazala je prisustvo hidroksilne veze, dok široka traka na 1636 cm^{-1} ukazuje na mogućnost hidratacije vode ili savijajuće H-O-H vibracije vode (Abdullahi i Audu, 2017). Rezultati FTIR analize su stoga bili od velike pomoći u identifikaciji različitih oblika minerala prisutnih u smeši, a trake u opsegu od 3621 cm^{-1} do 1636 cm^{-1} pokazale su hidratnu prirodu ovog glinenog materijala.

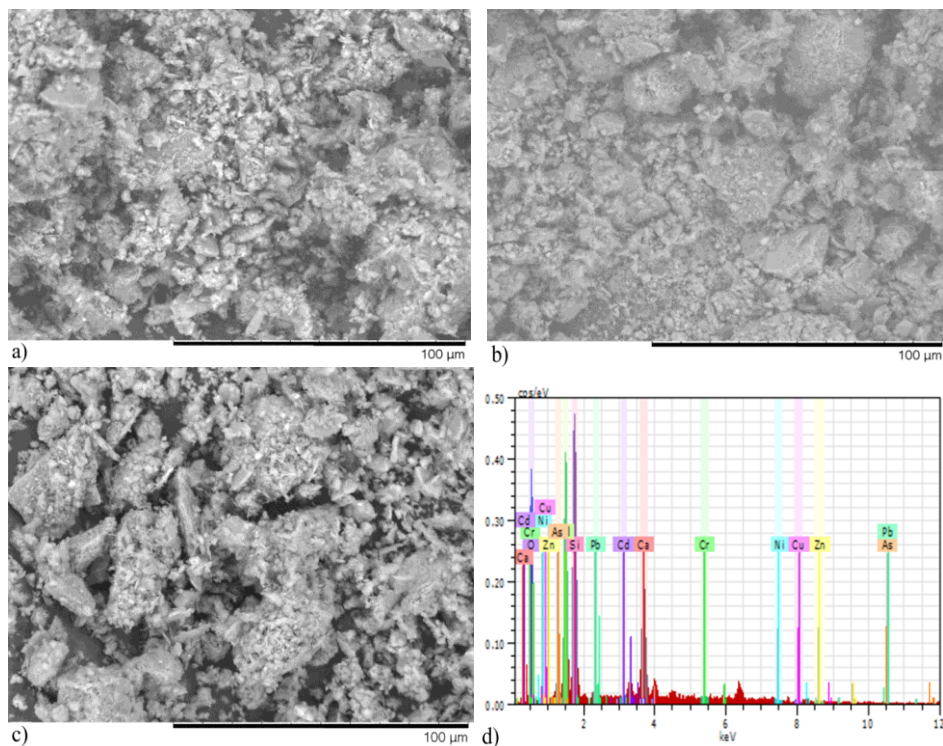


Slika 53. FTIR spektar smeše sedimenta sa 30% montmorilonita i 10% kreča nakon 28 dana i 7 godina starenja

4.8.28. SEM/EDS analiza smeše sedimenta, kaolinita i kreča

Mikrostrukturne karakteristike tretiranog sedimenta sa 30% kaolinita i 10% kreča su ispitane pomoću SEM slika u različitim periodima starenja (7, 28 dana i 7 godina) (slika 54). SEM slike su uvećane 1000 puta, a u sva tri vremenska perioda je uočeno prisustvo kubnih cementnih kristala. Hidratizovani kalcijum silikati (CSH, CAH) koji imaju gustu strukturu razvijaju se u porama agregata (slika 54 c)), kao rezultat pozolanske reakcije kreča i kaolinita. Sedmogodišnjim starenjem monolitne smeše dešava se aglomeracijski efekat koji rezultuje dobro povezivanje čestica (Kavak i Baykal, 2012). Formirani amorfni i mikrokristalni CSH proizvodi, kao i kristali slični etringitu (igličastog oblika), delimično

popunjavaju raspoloživi prostor (*Abo-El-Enein i sar., 2013*). U sva tri vremenska perioda zrenja monolitne smeše prisutna je pločasta struktura minerala kaolinita koja je sačuvana i nakon dugogodišnjeg starenja, a XRD analizom je potvrđeno prisustvo kaolinita.



Slika 54. SEM analiza smeše sedimenta sa 30% kaolinita i 10% kreča (K30L10) nakon a) 7 dana, b) 28 dana, c) 7 godina, d) EDS analiza nakon 7 godina

U S/S smeši K30L10, Ca/Si odnos se neznatno smanjio sa vremenom starenja, koji je u početku uzrokovan povećanom količinom silicijuma koji je prisutan u kaolinitu (tabela 48). Formirani CSH gelovi sa povećanjem vremena zrenja imaju veoma kratke lance, jer se smanjuje sadržaj kalcijuma, a povećava procenat aluminijuma. Richardson (2014) sugerira da CASH gelovi sadrže više aluminijuma kada se Ca/Si odnos smanjuje, što je potvrđeno u ispitivanom monolitnom uzorku K30L10. Iz tog razloga, amorfni gelovi formirani procesom hidratacije u svojoj strukturi sadrže više aluminijuma od kalcijuma zbog čega imaju niži Ca/Si odnos, jer dolazi do ugradnje aluminijuma u gel što pogoduje

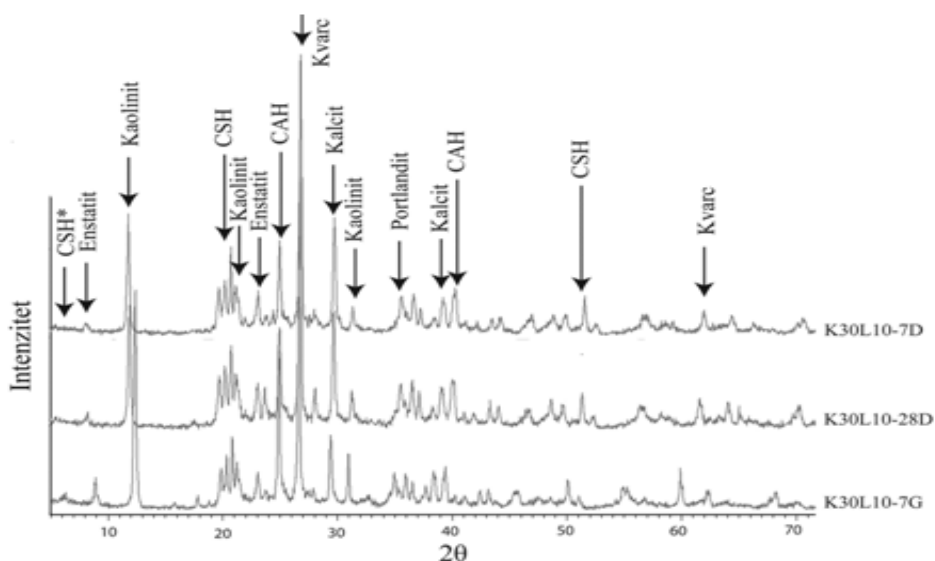
stvaranju aluminatnih faza, detektovanih XRD analizom kao kalcijum-aluminat-hidrat (CAH).

Tabela 48. SEM/EDS analiza smeše K30L10 korišćenjem spot analize u odabranim oblastima uzoraka u određenim vremenskim periodima

Smeša	Elementi i atomski odnosi (%)					
	Ca	Si	Al	Ca/Si	Si/Al	Al/Ca
K30L10						
7 dana	22,95	27,16	10,44	0,84	2,60	0,45
28 dana	10,94	13,48	10,74	0,81	1,25	0,98
7 godina	9,79	13,82	11,44	0,71	1,21	1,17

4.8.29. XRD analiza smeše sedimenta, kaolinita i kreča

Dodavanje dovoljne količine kreča indukuje visoko alkalno okruženje, što dovodi do usporenog rastvaranja gline i stvaranja aluminatnih i silikatnih anjona. Katjoni Ca^{2+} mogu povezati aluminatne i silikatne anjone što uzrokuje formiranje kalcijum-aluminosilikatnih hidrata, metaboličkih proizvoda koji povezuju susedne čestice sedimenta zajedno (*Al-Mukhtara i sar., 2012*). Ove reakcije, nazvane pozolanske reakcije, se odvijaju vrlo spore na sobnoj temperaturi i daju različite amorfne faze (gelove). XRD difraktogrami sugerišu na prisustvo glavnih proizvoda hidratacije kao što su kalcijum-silikat-hidrat (CSH), kalcijum-aluminat-hidrat (CAH), kalcijum-silikat-hidroksid (CSH*) i kalcijum hidroksid (portlandit) (slika 55). Intenziteti vrhova koji karakterišu kvarc i portlandit opadaju sa vremenom hidratacije, dok se intenziteti vrhova koji su karakteristični za proizvode hidratacije (kalcijum-silikat-hidrati i kalcijum-aluminat-hidrati) povećavaju sa vremenom starenja smeše. Prisustvo portlandita u sva tri vremenska perioda zrenja ukazuje na karbonizaciju i formiranje kalcita čiji se intenzitet refleksije smanjuje sa vremenom starenja monolitne smeše, a primenom semikvantitativne analize je utvrđeno da procentualni udeo kalcita nakon 7 godina starenja iznosi 12,7%. Portlandit učestvuje u pozolanskim reakcijama koje su i dalje prisutne nakon sedmogodišnjeg zrenja što je potvrđeno prisustvom proizvoda hidratacije, čiji su se procenti povećali ili su ostali približno isti u odnosu na period od 28 dana starenja. Mali deo portlandita može da stupi u reakciju sa aluminijum-oksikom (Al_2O_3) i sulfatima formirajući jedinjenja poput etringita (*Dembovska i sar., 2017*).



Slika 55. Rendgenska difrakciona analiza smeše sedimenta sa 30% kaolinita i 10% kreča nakon 7, 28 dana i 7 godina starenja

Semikvantitativnom analizom je detektovano povećanje procentualnog udela etringita i portlandita sa vremenom starenja smeše (tabela 49). Kvarc je identifikovan u najvećem procentu nakon 7 i 28 dana, a kalcit je imao procentualni udeo 17% nakon 28 dana starenja. Ova dva minerala potiču verovatno od procesa karbonizacije tokom očvršćavanja monolitne smeše.

Tabela 49. Semikvantitativna analiza primenom rendgenske difrakcije za K30L10 smešu

Komponente	7 dana	28 dana	7 godina
	%		
Kaolinit	23,3	14,2	16,5
CSH*	0	5,7	10,6
Etringit	7,5	10,3	12,2
CSH	7,6	8,8	8,5
Kvarc	29,6	22,5	16,3
Kalcit	15,4	17,3	12,7
Portlandit	6,1	6,4	6,5
CAH	10,5	14,8	16,7

Proizvodi hidratacije (CSH* i CAH) imaju najveći procenat nakon 7 godina starenja, čime se potvrđuje da pozolanske reakcije još uvek nisu završene. Procentualni udeo CSH gela se nije značajno menjao sa vremenom starenja monolita.

Proces starenja se odnosi na period između stvaranja aluminosilikatnog gela i kristalizacije, a ima važan uticaj na hemiju gela koja utiče na nukleaciju i kinetiku rasta kristala (*Johnson i Arshad, 2014*). Veličina kristala za odabrane refleksije urađena je primenom Scherrer-ove jednačine nakon tri vremenska perioda zrenja monolitne smeše (tabela 50). U periodu od 7 godina veličina kristala kalcijum-silikat-hidroksida, etringita, kvarca, kalcita, portlandita i kalcijum-aluminat-hidrata se povećala, dok se veličina kristala kalcijum-silikat-hidrata smanjila sa vremenom starenja smeše.

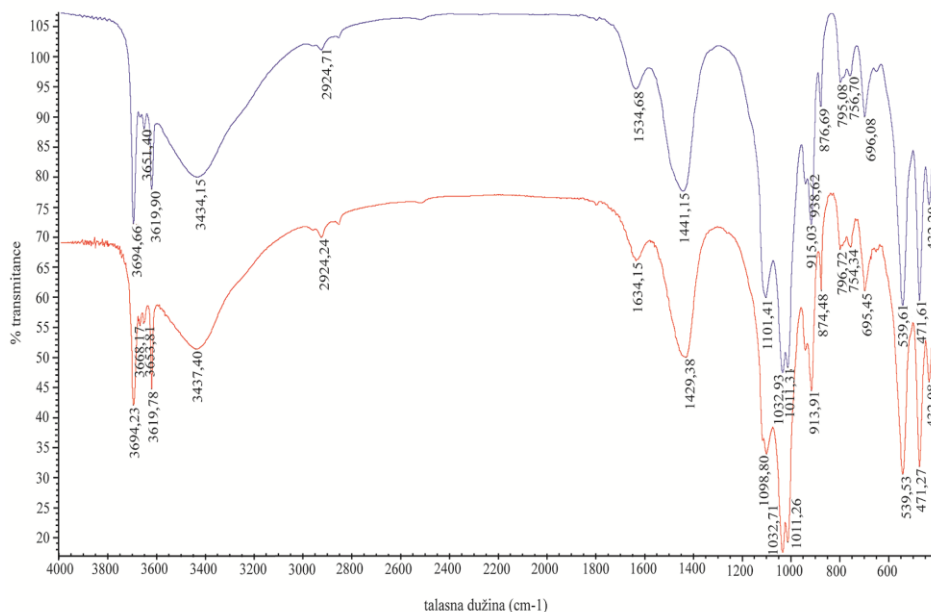
Tabela 50. Dimenzije kristalita utvrđene iz Scherrer-ove analize za K30L10 smešu

Komponente	7 dana	28 dana	7 godina
	Veličina kristala (nm)		
Kaolinit	32,22	36,76	32,35
CSH*	/	33,37	53,27
Etringit	18,33	22,86	36,83
CSH	47,39	57,77	44,40
Kvarc	40,41	40,79	46,34
Kalcit	32,24	30,96	41,44
Portlandit	27,02	20,95	35,36
CAH	39,69	33,58	41,65

4.8.30. FTIR analiza smeše sedimenta, kaolinita i kreča

FTIR spektri monolitne smeše sedimenta sa kaolinitom i krečom (K30L10) nakon 28 dana i 7 godina zrenja su identični (slika 56) što upućuje na stabilnost smeše. Zapažene apsorpcione trake na 432 cm^{-1} , 937 cm^{-1} , 3620 cm^{-1} i 3694 cm^{-1} su karakteristični vrhovi minerala gline kaolinita. Frekvencije na $3620,04\text{ cm}^{-1}$ i $3694,67\text{ cm}^{-1}$ nastaju usled istežanja OH hidroksilnih grupa na unutrašnjoj površini gline. Apsorpciona traka na 937 cm^{-1} ukazuje na prisustvo OH deformacije hidroksilne grupe na unutrašnjoj površini, a na 432 cm^{-1} , 1011 cm^{-1} i $1032,75\text{ cm}^{-1}$ su prisutne istežajuće Si-O vibracije. Trake na 695 cm^{-1} , 754 cm^{-1} , 797 cm^{-1} i 877 cm^{-1} su pripisane Si-O valencionim vibracijama koje dokazuju prisustvo kvarca. Na 472 cm^{-1} detektovane su Si-O-Si

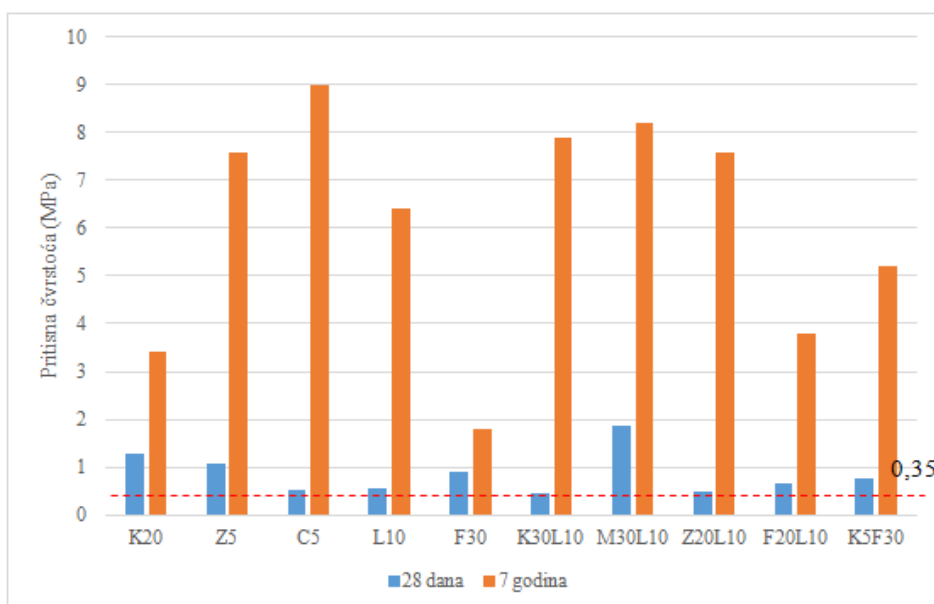
vibracije, a na 1634 cm^{-1} H-O-H savijajuće vibracije vode. Trake na 1430 i 1441 cm^{-1} su karakteristične za C-O istezajuće vibracije kalcita (Tironi i sar., 2012), dok trake na 914 i 937 cm^{-1} odgovaraju savijajućim Al-OH vibracijama kaolinita. Na 540 cm^{-1} detektovane su Si-O-Al vibracije, a na 696 cm^{-1} Mg/Al-OH vibracija.



Slika 56. FTIR spektar smeše sedimenta sa 30% kaolinita i 10% kreča nakon 28 dana i 7 godina starenja

4.9. Pritisna čvrstoća

Pritisna čvrstoća se koristi za određivanje sposobnosti monolitnog S/S materijala da se odupre mehaničkom stresu. Veoma je važna varijabla, jer se odnosi na napredak reakcija hidratacije u proizvodu i trajnost (izdržljivost) monolitnog S/S materijala. Rezultati merenja pritisne čvrstoće ispitivanih S/S smeša nakon 28 dana i 7 godina zrenja prikazani su na slici 56. Prema EPA SW872, S/S materijali sa čvrstoćom većom od $0,35\text{ MPa}$ imaju prihvatljivu pritisnu čvrstoću. Ova minimalna vrednost je predložena kako bi se stvorila stabilna osnova za odlaganje pomenutih materijala na deponije. U Velikoj Britaniji adekvatna čvrstoća nakon 28 dana je $0,7\text{ MPa}$, ali vrednost od $0,35\text{ MPa}$ je prihvatljiva zavisno od ispitivanog uzorka.



Slika 57. Pritisna čvrstoća S/S smeša nakon 28 dana i 7 godina starenja

Rezultati pritisne čvrstoće monolitnih smeša nakon 28 dana i 7 godina zrenja ukazuju na njeno povećanje nakon dugogodišnjeg perioda u svim smešama (slika 57). Nakon 28 dana vrednosti pritisne čvrstoće su bile malo iznad propisanih vrednosti koja iznosi 0,35 MPa, a sa povećanjem vremena starenja smeša povećava se i njihova pritisna čvrstoća. Očvršćavanje monolitnih smeša je sporo, ali dugotrajno, pa pritisna čvrstoća nakon 7 godina može biti veća i devet puta od čvrstoće nakon 28 dana, kao što je dokazano u smeši C5. Dodavanje kaolinita kao sekundarnog izvora aluminosilikata je značajna za postizanje veće čvrstoće monolita. Upotreba samog kaolinita kao imobilizacionog agensa u smeši K20 ima manju pritisnu čvrstoću, odnosno proizvodi slabiju strukturu u odnosu na monolitne smeše K30L10 (30% kaolinit i 10% kreč) i K5F30 (5% kaolinit i 30% leteći pepeo). Smeše koje su tretirane sa dva imobilizaciona agensa kao što su K30L10, M30L10, Z20L10 F20L10 i K5F30 su pokazale dobru mehaničku čvrstoću nakon 7 godina starenja koja se kreće u rasponu od 3,8 MPa za F20L10 do 8,21 MPa za M30L10. Visok sadržaj kalcijuma iz primenjenih imobilizacionih agenasa i kreča uzrokuje formiranje sekundarnih amorfne faza kao što je kalcijum-silikat-hidrat (CSH), kalcijum-aluminat-hidrat (CAH) i kalcijum-silikat-hidroksid (CSH*) (Pandey i sar., 2012). Najbolju mehaničku čvrstoću nakon 7 godina starenja je pokazala smeša sedimenta

sa 5% kreča (C5) koja iznosi 9 MPa. Pritisna čvrstoća ove monolitne smeše nakon 7 godina starenja se značajno povećala iako ima relativno nizak sadržaj cementa (5%), zbog hidratacije cementa sa vodom koja stvara više cementnih gelova. Monolitna smeša sedimenta sa 10% kreča, takođe ima visoku vrednost pritisne čvrstoće (6,4MPa) nakon 7 godina starenja, kao i smeša sedimenta sa 5% zeolita (7,6MPa). Najnižu pritisnu čvrstoću od svih monolita nakon višegodišnjeg zrenja poseduje smeša sedimenta sa 30% letećeg pepela (1,8MPa) što može biti rezultati prisustva teških metala i nesagorelog ugljenika, kao i velike količine sitnih čestica letećeg pepela koje mogu da spreče ili uspore reakcije hidratacije (*Zentar i sar., 2012*). Pozolanska aktivnost letećeg pepela se može aktivirati u prisustvu kreča i vode kako bi se formirali cementni gelovi koji poboljšavaju pritisnu čvrstoću tretiranog sedimenata (*Wang i sar., 2013*) što je potvrđeno smešom F30L10 čija pritisna čvrstoća iznosi 3,8MPa.

Prethodne studije (*Fletcher i sar., 2005; He i sar., 2016*) pokazale su da Si/Al odnos može uticati na mehanička svojstva monolitnih smeša. He i sar. (2016) istraživali su uticaj Si/Al odnosa na imobilizaciju teških metala kod geopolimera zasnovanih na letećem pepelu i utvrdili su da se najveća čvrstoća javlja kada je Si/Al odnos približno 2 ili veći od 2. U većini ispitivanih monolita odnosi Si/Al su bili između 1 i 3, dok je u smeši Z20L10 ovaj odnos bio 5,32 nakon 7 godina starenja. Monolitna smeša sedimenta sa letećim pepelom (F30) ima najmanji Si/Al odnos koji iznosi 0,95 nakon dugogodišnjeg zrenja, kao i njegova pritisna čvrstoća koja je najmanje od svih smeša i iznosi 1,8 MPa.

Prema ASTM C129 (2011), vrednosti pritisne čvrstoće u smešama Z5, C5, L10, K30L10, M30L10, Z20L10 i K5F30 su premašile 4,14 MPa, tako da su ovi blokovi potencijalno primenljivi kao nenoseće betonske zidane jedinice, poput pregradnih zidova, cigala za sadnju i pejzažnih zidova, nivelisanje/stabilizacija tla do nivoa konstrukcije projekta pre građevinskih radova.

4.10. BET specifična površina i poroznost monolitnih smeša

Karakterizacija ispitivanih monolitnih smeša podrazumevala je određivanje BET specifične površine, zapreminu mezo- i mikropora, ukupne zapremine pora i srednji radijus pora (tabela 51). Značajan efekat veličine čestica je da manje čestice imaju veću površinu koja je dostupna za hidrataciju, što će uzrokovati stvaranje više proizvoda hidratacije, rezultujući boljoj imobilizaciji metala.

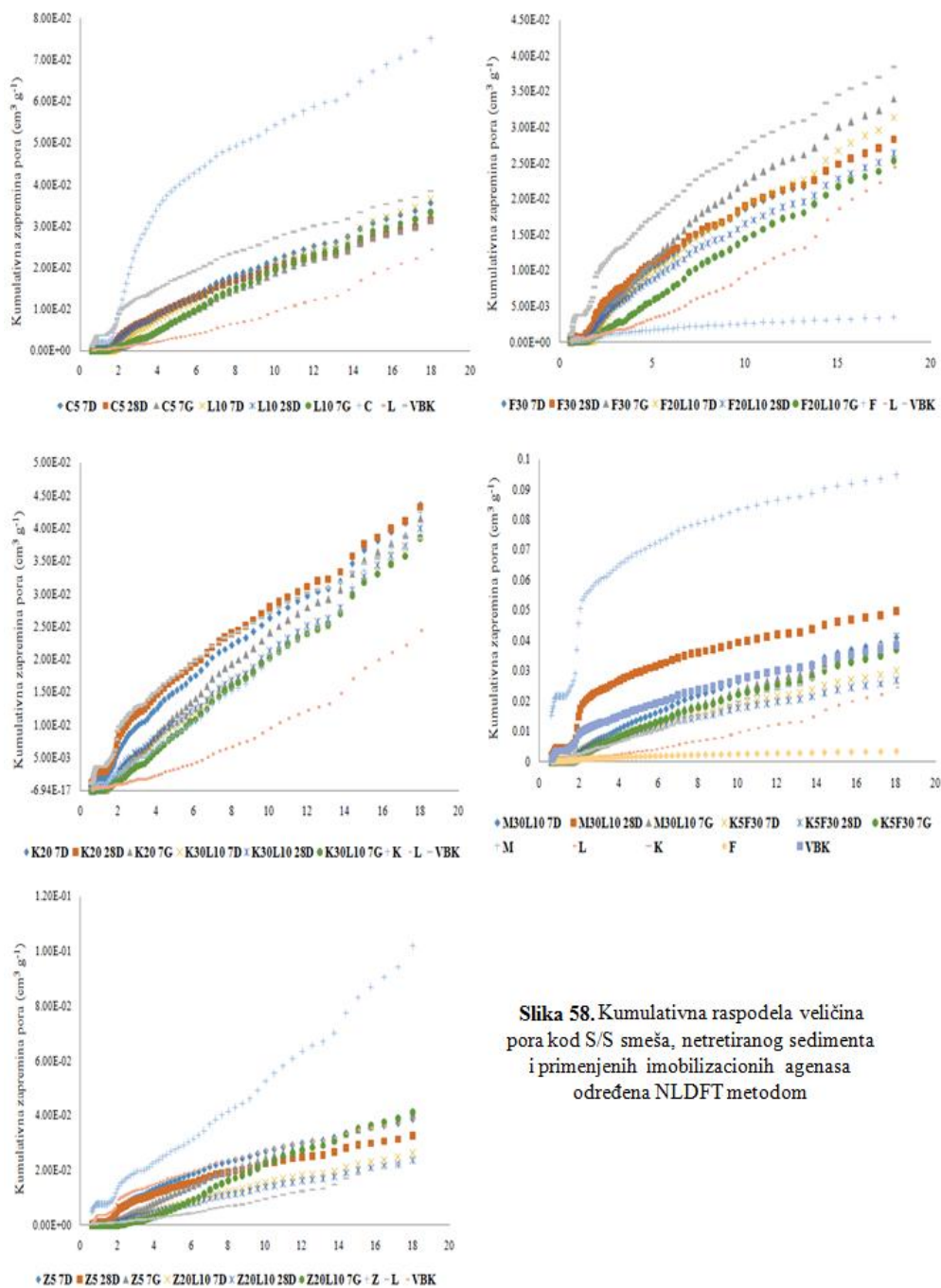
Tabela 51. Analiza površine i pora S/S smeša tokom vremena starenja

Materijali i S/S smeše	Parametri					
	BET (m^2g^{-1})	Mikropore t-test (cm^3g^{-1})	Mikropore HK metod (cm^3g^{-1})	BJH ukupna zapremina mezopora (cm^3g^{-1})	Srednji radijus pora (nm)	Ukupna zapremina pora (cm^3g^{-1})
Sediment	18,00	0,001	0,007	0,062	7,21	0,065
Kaolinit	10,32	nd	0,004	0,134	26,13	0,135
Montmorilonit	85,36	0,021	0,036	0,103	2,84	0,121
Kreč	4,89	nd	0,002	0,063	25,54	0,063
Zeolit	37,05	0,007	0,0154	0,174	9,69	0,179
Cement	28,26	nd	0,0114	0,126	8,69	0,123
Leteći pepeo	1,68	nd	0,0007	0,006	7,43	0,006
K20 7 D	14,09	nd	0,0056	0,102	14,52	0,102
K20 28 D	16,78	0,001	0,0067	0,090	10,89	0,091
K20 7 G	9,76	nd	0,0036	0,104	21,09	0,103
K30L10 7 D	9,23	nd	0,004	0,097	20,86	0,096
K30L10 28 D	10,05	nd	0,004	0,096	19,07	0,096
K30L10 7G	8,55	nd	0,003	0,112	26,13	0,112
M30L10 7 D	9,74	nd	0,004	0,067	13,22	0,064
M30L10 28 D	25,38	0,004	0,010	0,075	5,92	0,075
M30L10 7 G	8,75	nd	0,003	0,096	21,36	0,093
L10 7 D	7,85	nd	0,0029	0,074	18,27	0,072
L10 28 D	9,60	nd	0,0037	0,063	13,09	0,063
L10 7 G	6,74	nd	0,0025	0,069	20,34	0,068
C5 7 D	9,34	nd	0,0036	0,071	14,75	0,069
C5 28 D	9,28	nd	0,0036	0,063	13,39	0,062
C5 7 G	6,11	nd	0,0023	0,057	18,58	0,057
F30 7 D	8,70	nd	0,0033	0,049	11,14	0,048
F30 28 D	9,29	nd	0,0036	0,049	10,45	0,049
F30 7 G	8,92	nd	0,0034	0,060	13,26	0,059
K5F30 7 D	9,39	nd	0,0037	0,057	12,20	0,057
K5F30 28 D	8,79	nd	0,0033	0,055	12,48	0,055
K5F30 7 G	9,50	nd	0,0035	0,083	17,25	0,082
F20L10 7 D	6,73	nd	0,0025	0,070	20,01	0,067
F20L10 28 D	7,43	nd	0,0028	0,054	14,24	0,053
F20L10 7 G	5,45	nd	0,002	0,052	18,74	0,051
Z5 7D	13,10	nd	0,0051	0,062	9,40	0,062
Z5 28 D	11,37	nd	0,0044	0,060	10,43	0,059
Z5 7 G	9,59	nd	0,0036	0,076	15,62	0,075
Z20L10 7 D	6,163	nd	0,0023	0,054	17,16	0,053
Z20L10 28 D	5,493	nd	0,0021	0,044	15,75	0,043
Z20L10 7 G	7,132	nd	0,0026	0,080	22,13	0,079

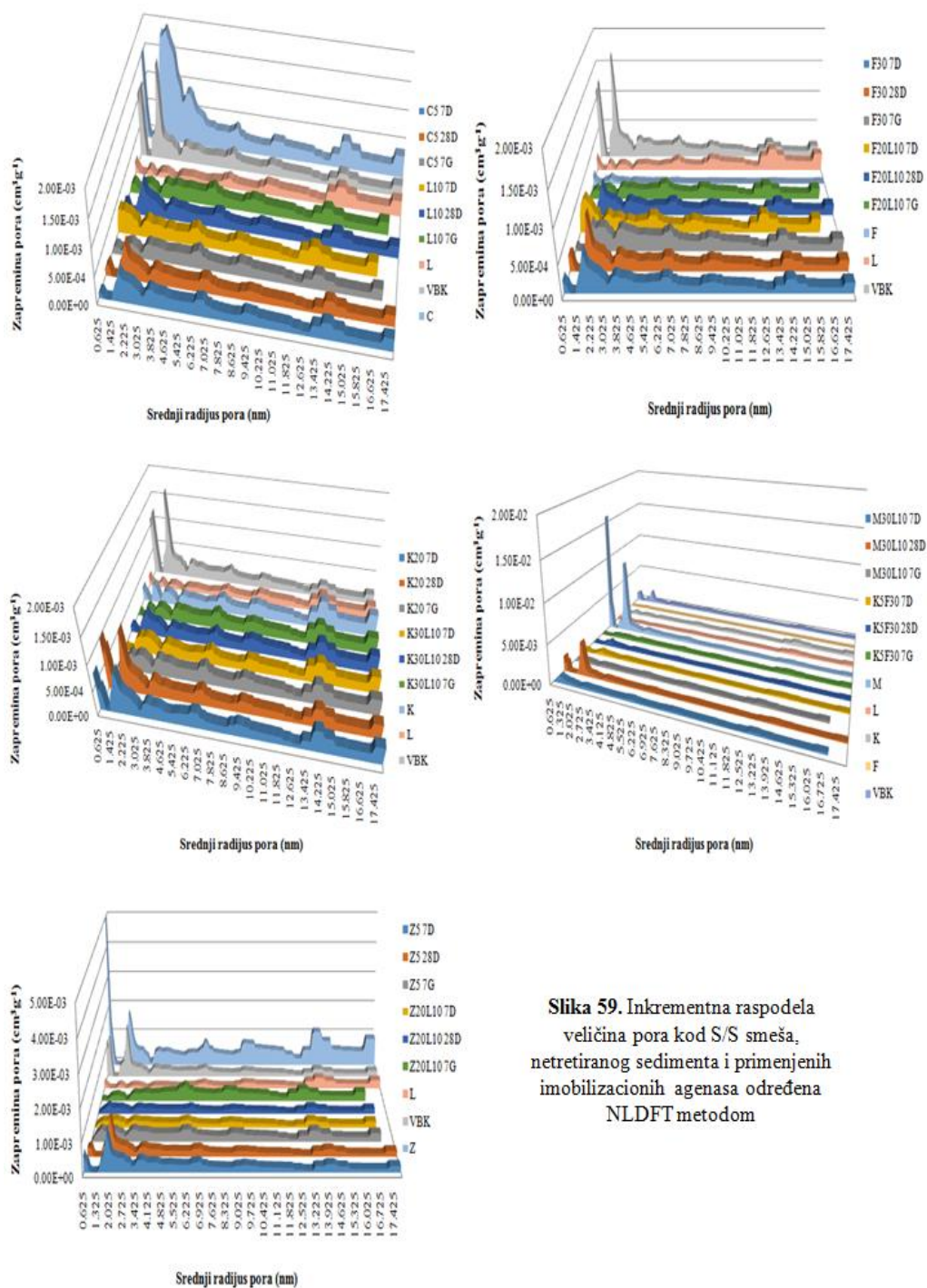
nd-nije detektovano

U ranoj fazi tretmana (7 dana), BET specifične površine monolita bile su slične zbog mešanja imobilizacionih agenasa, sabijanja i odvijanja pozolanskih reakcija. Nakon 28 dana, BET specifična površina se povećala u monolitnim smešama K20, K30L10, M30L10, L10, F30 i F20L10 kao rezultat sazrevanja uzoraka i stvaranja proizvoda hidratacije, koji su najintenzivniji u ovoj ranoj fazi starenja uzoraka. Ovo je posebno uočljivo kod smeše M30L10, gde se BET specifična površina gotovo utrostručila nakon 28 dana zrenja. Nakon sedam godina primećuje se smanjenje specifične površine kod većine uzoraka (K20, K30L10, M30L10, L10, C5, F30, F20L10 i Z5), jer je u ovom vremenskom periodu sva vlaga isparila iz monolita. Takođe se pretpostavlja da je došlo do potpunog očvršćavanja i sabijanja uzoraka. Zapremina mikropora, prema HK (Horvath-Kawazoe) metodi, menjala se sličnim redosledom za većinu monolitnih smeša, što upućuje na sabijanje uzorka i zatvaranje mikropora tokom vremena.

U uzorcima K5F30 i Z20L10 se zapremina mikropora neznatno povećala nakon 7 godina u odnosu na period od 28 dana starenja. Prema t-testu za mikropore, detektovane su u netretiranom uzorku sedimenta, kao i u uzorku sedimenta tretiranog sa montmorilonitom i krečom (M30L10), i sedimentu tretiranog sa kaolinitom (K20) nakon 28 dana starenja, korelirajući dobro sa vrednostima BET specifične površine. Montmorilonit ima mikropore i fine mezopore sa karakterističnom veličinom pora od 3 nm koji nedostaju u kaolinitu i ostalim imobilizacionim agensima. Zapremine mezopora su se neznatno smanjile u većini monolitnih smeša u periodu između 7 i 28 dana, a zatim su se tokom dužeg perioda blago povećale i stabilizovale, što predstavlja dobre matrice za ugradnju teških metala. Prosečni radijus pora takođe ukazuje na dominantnu mezoporoznost svih uzoraka jer su vrednosti za ovaj parametar bile u opsegu od 2 do 50 nm. Takođe, dobijeni rezultati su u skladu sa izluživanjem metala, jer uzorci tokom vremena nisu strukturno promenjeni (uništeni) u većem obimu, što je u dobroj korelaciji sa Wang i sar. (2015b). Tretmani poput Non-Local Density Functional Theory (NLDFT) pružaju mnogo tačniji pristup analizi veličine pora. Ovom metodom premošćuje se disbalans između molekularnog nivoa i makroskopskog pristupa. Utvrđena je postupna (inkrementna) i kumulativna raspodela veličina pora S/S smeša nakon 7, 28 dana i 7 godina starenja, kao i netretiranog sedimenta i imobilizacionih agenasa primenom NLDFT metode koje su prikazane na slikama 58 i 59.



Slika 58. Kumulativna raspodela veličina pora kod S/S smeša, netretiranog sedimenta i primenjenih imobilizacionih agenasa određena NLDFT metodom



Slika 59. Inkrementna raspodela veličina pora kod S/S smeša, netretiranog sedimenta i primenjenih imobilizacionih agenasa određena NLDFT metodom

NLDFT model uzima u obzir razlike u termodinamičkim svojstvima tečne mase u odnosu na tečnost ograničenu u porama. Tako je u stanju da daje tačniji opis mikro i mezopora (Kumara i sar., 2019). Svi uzorci su pokazali značajan volumen pora koji je rezultat frakcije mezopora uglavnom od 2,0; 4,0; 7,0; 9,5 i 14,0 nm u srednjem radijusu pora. Netretirani (nativni) sediment, montmorilonit, zeolit, kao i uzorci M30L10 i K30L10 nakon 28 dana pokazali su značajniji sadržaj mikropora sa srednjim radijusom pora $\leq 1,0$ nm.

U uzorcima sa cementom poroznost raste sa odnosom cement-voda, pošto voda širi međuprostor između čestica cementa i ostavlja grube kapilarne pore koje se kasnije ispunjavaju hidratacionim proizvodima cementa. Sa porastom stepena hidratacije sve više i više hidratacionih produkata ispunjava prostor koji je ranije bio zauzet vodom, uzrokujući stvaranje finih pora i manju poroznost (Hou i sar., 2019).

Poroznost matriksa koji sadrže kreč je takođe u korelaciji sa hidratacionom fazom - CSH. Pore se u ovom slučaju formiraju unutar kristala, dok se grube pore formiraju ulaskom i zarobljavanjem vazduha. Male kapilarne pore se formiraju kada voda iz smeše isparava. Zapremina pora varira usled količine vode upotrebljene tokom mešanja komponenata smeše. Što je zapremina upotrebljene vode veća biće i veća zapremina pora usled isparavanja. S druge strane pahuljaste čestice mogu izazvati barijeru za isparavanje vode što će za posledicu imati nižu zapreminu pora (Martínez-García i sar., 2019).

U smešama sa letećim pepelom pore mogu biti povezane u jednom pravcu ili u kombinaciji sa pukotinama i frakturama što zajedno daje veći dijametar pora. Prethodna istraživanja su pokazala da se sferičnost i veličina pora, u materijalima koji sadrže leteći pepeo, ne menja u velikoj meri tokom vremena (Yang i sar., 2020, You i sar., 2020).

5. ZAKLJUČAK

U radu je ispitana efikasnost tretmana stabilizacije i solidifikacije na sedimentu iz Velikog bačkog kanala sa visokim koncentracijama teških metala i arsena primenom odabranih imobilizacionih agenasa (kaolinit, montmorilonit, zeolit, kreč, cement, leteći pepeo) usled procesa starenja monolitnih smeša. Ispitana je dugoročna stabilnost u pogledu izluživanja metala iz sedimenta pre i nakon primenjenog S/S tretmana u odabranim vremenskim periodima starenja smeša (7, 28 dana i 7 godina), kao i promene u mineraloškim i strukturnim karakteristikama istih.

Istraživanja su urađena u dve faze. Prva faza obuhvatila je ispitivanje procene rizika po životnu sredinu na osnovu potencijalne toksičnosti, biodostupnosti i mobilnosti metala u netretiranom sedimentu i monolitnim smešama primenom pseudo-ukupnog sadržaja metala, sekvencijalne ekstrakcije, indeksa geo-akumulacije (I_{geo}), testova izluživanja (DIN i TCLP) i testa toksičnosti na marinskim bakterijama *Vibrio Fischeri*. Druga faza eksperimenta se odnosila na ispitivanje mikrostrukturnih karakteristika monolita primenom rendgenske difrakcione analize (XRD), elektronskog mikroskopa sa energodisperzivnim detektorom sa X-zracima (SEM/EDS) i spektrometra sa infracrvenom Furijeovom transformacijom (FTIR). Osim pomenutih instrumentalnih metoda određena je zapremina i veličina pora, kao i pritisna čvrstoća u monolitnim smešama.

Za ocenu kvaliteta sedimenta i procenu rizika po životnu sredinu korišćena je metoda pseudo-ukupnog sadržaja metala na osnovu koje je prema Uredbi o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje (50/2012) utvrđeno da sediment pripada 4(4+) klasi što znači da je ekstremno zagađen i da je neophodna remedijacija sedimenta. Pseudo-ukupna koncentracija teških metala i arsena u netretiranom sediment se smanjivala sledećim redosledom: $Zn > Pb > Cr > Cu > Ni > As > Cd$, iako to ne odražava njihovu relativnu mobilnost. Mobilnost, odnosno biodostupnost metala osciluje u zavisnosti za koju fazu su metali vezani u sedimentu. Na osnovu sekvencijalne ekstrakcije Cd, As, Zn i Ni su najzastupljeniji u rastvorenoj (izmenljivoj) fazi, vezani za karbonate, što ih čini najlakše dostupnim. Bakar ima najveći afinitet vezivanja za oksidabilnu fazu, odnosno u najvećem procentu se nalazi vezan za organske materije i sulfide (55%), dok su hrom i olovo najzastupljeniji u reducibilnoj fazi (43% i 57 % respektivno) vezani za Fe i Mn okside. Organska materija, sulfidi, kao i oksidi Fe i Mn uzrokuju da oksidabilna i

reducibilna frakcija budu relativno stabilne. Mobilnosti metala primenom sekvencijalne ekstrakcije u netretiranom sedimentu se smanjivala sledećim redosledom: $Cd > As > Zn > Ni > Cu > Pb > Cr$. Procenat inhibicije u netretiranom sedimentu prema testu toksičnost na bakterijama *Vibrio fischeri* iznosio je 87% što potvrđuje njegov toksični efekat na ispitivane organizme.

Efikasnost imobilizacije teških metala i arsena je određena i primenom indeksa geo-akumulacije (I_{geo}) na osnovu rezultata pseudo-ukupnog sadržaja metala nakon 7 godina starenja S/S smeša. Najveći kapacitet vezivanja metala su pokazale smeše K30L10 i M30L10 čiji se procenti kreću u rasponu od 16 do 42%.

U smeši sedimenta sa **kaolinitom (K20)** na osnovu sekvencijalne ekstrakcije najveći procenat Cr, Cu, Pb i As je u rezidualnoj frakciji nakon 7 godina, što znači da su pomenuti metali vezani za silikate čime su imobilisani u smeši. Najveći procenat Cd je u oksidabilnoj fazi (56%), dok su Ni i Zn najzastupljeniji u reducibilnoj fazi nakon sedmogodišnjeg perioda. Prema kodu procene rizika svi metali pokazuju nizak rizik po akvatične sisteme nakon 7 godina starenja smeše. Test toksičnost primenom bakterija *Vibrio fischeri* ukazuje na mali procenat inhibicija koji iznosi 13% nakon 7 godina starenja. Na osnovu rezultata DIN testa, prema kriterijumima propisanih od strane Evropske unije i srpskog zakonodavstva smeša je klasifikovana kao inertan otpad za Cr, Cu, Zn, As, Cd i Pb i neopasan otpad za Ni nakon 7 godina od primenjenog S/S tretmana. TCLP test ukazuje na linearno smanjenje koncentracija metala sa vremenom starenja monolita, a nakon 7 godina izmerene koncentracije metala ne prelaze granične vrednosti prema Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada. TCLP test je potvrdio da smeša ne poseduje toksične karakteristike i takav otpad se smatra neopasnim i bezbednim za odlaganje. XRD analiza je identifikovala intenzivne pikove kvarca praćene očekivanim kaolinitom i pikovima kao što su muskovit, dolomit, etringit, ilit i kalcit. Detektovane su amorfne faze kao što su CSH i CAH čiji intenziteti pikova neznatno rastu sa vremenom starenja. Na FTIR spektru su prisutne oštre apsorpcione trake u rasponu od 750 do 400 cm^{-1} koje su povezane sa Si-O-Si istežajućim vibracijama CSH gela. FTIR spektri nakon 28 dana i 7 godina nemaju velika odstupanja, što predstavlja veliku stabilnost svih analiziranih smeše već nakon 28 dana, a daljim starenjem se njihov sastav nije značajno promenio.

Rezultati sekvencijalne ekstrakcije smeše sedimenta sa **kaolinitom i krečom (K30L10)** pokazuju da su Cu, Zn, As i Cd najzastupljeniji u oksidabilnoj frakciji nakon 7 godina starenja. Osim u oksidabilnoj

frakciji, niki je zastupljen u podjednakom procentu (31%) u rezidualnoj frakciji, dok su Cr i Pb najzastupljeniji u rezidualnoj frakciji (Ni 93%; Pb 73%). Prema kodu procene rizika nakon 7 godina zrenja smeše Pb nema rizik; Cr i As imaju nizak rizik, dok Cu, Zn, Cd i Ni ispoljavaju umeren rizik po životnu sredinu. Testom toksičnost na bakterijama *Vibrio fischeri* uočen je opadajući trend inhibicije čiji procenat nakon 7 godina starenja iznosi 33%. Na osnovu DIN testa S/S smeša je klasifikovana kao inertan otpad za Cr, Zn, As, Cd i Pb i neopasan otpad za Ni i Cu nakon 7 godina starenja. Izlužene koncentracije teških metala i arsena dobijene primenom TCLP testa ne prelaze granične vrednosti nakon sedmogodišnjeg starenja smeše, pa se takav otpad smatra neopasnim i bezbednim za odlaganje. Nakon 7 godina starenja SEM/EDS analizom je zapažen aglomeracijski efekat, rezultirajući dobro povezivanje čestica i formiranje gušće strukture. XRD difraktogrami ukazuju na prisustvo glavnih proizvoda hidratacije (CSH, CAH, CSH* i portlandit) čiji se intenziteti vrhova povećavaju sa vremenom starenja smeše. Pomoću FTIR analize na 472 cm^{-1} detektovane su Si-O-Si vibracije, a na 1634 cm^{-1} H-O-H savijajuće vibracije vode. Smeša K30L10 ima najveću mehaničku čvrstoću u odnosu na druge dve smeše koje su tretirane kaolinitom (K20 i K5F30) i iznosi 7,9 MPa.

Raspodela metala po frakcijama u smeši sedimenta sa **letećim pepelom (F30)** ukazuje da su svi metali u najvećem procentu prisutni u rezidualnoj frakciji (vezani za silikate), a njihov procenat iznosi više od 50% nakon dugogodišnjeg zrenja. Na osnovu koda procene rizika Pb, Cu, Zn, Cd, As i Ni ispoljavaju nizak rizik po akvatične sisteme, dok udeo izmenljive frakcije Cr sugeriše da hrom može uzrokovati umeren rizik po okolinu. Na osnovu testa toksičnost primenom bakterija *Vibrio fischeri* procenat inhibicije posle sedmogodišnjeg perioda iznosi 36%. Prema DIN testu, smeša je klasifikovana kao inertan otpad sa aspekta Ni, Cu, Zn, As, Cd i Pb, a u pogledu koncentracije hroma S/S smeša je okarakterisana kao neopasan otpad. Primenom TCLP testa smeša se svrstava u neopasan otpad, jer izlužene koncentracije svih metala ne prelaze propisane granične vrednosti. Pomoću rendgenske difrakcione analize identifikovani su kvarc, hematit, mulit, dolomit, etringit, ilit, kaolinit, albit, kalcit i CSH. Najintenzivnija apsorpciona traka na FTIR spektru primećena je na 1031 cm^{-1} koja ukazuje na asimetrične istezajuće Si-O vibracije, dok se apsorpciona traka na 523 cm^{-1} pripisuju Si-O-Al vibracijama. SEM/EDS analiza sugeriše na ključnu ulogu letećeg pepela u rastu produkata hidratacije, a nakon 7 godina zrenja primećeno je

odsustvo sfernih čestica karakterističnih za leteći pepeo usled hemijskog uništavanja.

Rezultatima sekvencijane ekstrakcije u smeši sedimenta sa **krečom i letećim pepelom (K5F30)** je utvrđeno da je Cd najmobilniji metal, jer se njegov procenat nije značajnije promenio u rastvorenoj frakciji nakon 28 dana (60%) i 7 godina starenja (52%). Procentualni udeli As, Pb i Cu su najveći u rezidualnoj frakciji pri čemu su inkorporirani u monolitu nakon 7 godina. Cink je u oba vremenska perioda najzastupljeniji u reducibilnoj frakciji, dok je hrom najzastupljeniji u oksidabilnoj frakciji. Nikl nije efikasno imobilisan u ovoj smeši, jer je zastupljen u sve četiri frakcije, a nakon 7 godina njegov procenat u rezidualnoj frakciji iznosi samo 13,18%. Na osnovu koda procene rizika Pb nema rizik; Cr, Cu i As imaju nizak rizik; Zn i Ni ispoljavaju umeren rizik, dok Cd ima visok rizik po okolinu. Testom toksičnost na bakterijama *Vibrio fischeri* ustanovljeno je da smeša nakon 7 godina imala procenat inhibicije 41%. Primenom DIN testa izluživanja, ova smeša se smatra inertnim otpadom prema izluženim koncentracijama Cr, Cu, Zn, As i Cd, dok prema koncentracijama Ni i Pb predstavlja neopasan otpad. TCLP test karakteriše S/S smešu kao neopasan otpad nakon 7 godina starenja, jer nijedan metal ne prelazi propisane granične vrednosti. SEM/EDS analizom posle sedmogodišnjeg starenja je identifikovana homogena struktura sa dominantnim krupnim česticama nepravilnog oblika. XRD analizom su detektovani produkti pozolanskih reakcija (CSH, CAH) kao i vrhovi mulita, kalcita, kvarca, portlandita, hematita i etringita. FTIR analizom identifikovan je apsorpcioni vrh na 915 cm^{-1} koji odgovara savijajućim Al-OH vibracijama kaolinita, dok su dupli vrhovi na 779 i 797 cm^{-1} karakteristični za Si-O-Si vibracije.

Raspodela metala prema frakcijama nakon 7 godina u smeši sedimenta sa **letećim pepelom i krečom (F20L10)** ukazuje na to da su Cr, Zn, Cd, Pb i As najzastupniji u rezidualnoj frakciji u kojoj su metali okludovani u slojevima kristalne rešetke silikata čineći metale najmanje mobilnim. Značajne količine nikla (84%) i bakra (70%) prisutne u reducibilnoj frakciji pripisuju se njihovoj sorpciji na oksidima gvožđa i mangana. Prema kodu procene rizika Cr nema rizik po okolinu; As, Pb, Cu i Ni imaju nizak rizik; dok Zn i Cd predstavljaju umeren rizik po akvatične sisteme. Procenat inhibicije bioluminiscencije iznosio je 48% što je najveći procenat inhibicije zabeležen u tretiranim smešama nakon 7 godina od primenjenog S/S tretmana. Na osnovu DIN testa, smeša se smatra inertnim otpadom za koncentracije Cr, Cu, Zn, As, Cd i Pb, a prema izluženoj koncentraciji nikla predstavlja neopasan otpad. Iz TCLP

testa se može zaključiti da je smeša neopasan otpad nakon 7 godina starenja, jer zadovoljava propisane vrednosti. SEM/EDS analiza nakon 7 godina zrenja smeše pokazuje kompaktniji matriks sa malom količinom cementnih gelova. Primenom XRD analize detektovan je kalцит kao glavni proizvod karbonizacije, produkti pozolanskih reakcija (CSH, CAH) i vrhovi mulita, kvarca, montmorilonita, ferosilita i etringita. FTIR analizom detektovano je simetrično istezanje Si-O-Si i Al-O-Si veza na 796, 779, 714 i 694 cm^{-1} koje opisuje formiranje amorfnih do polukristalnih alumino-silikatnih materijala.

Sekvencijalna ekstrakcija primenjena na smeši sedimenta sa **zeolitom (Z5)** upućuje na moguće izluživanje Cd usled promene oksidoredukcionih uslova sredine (34% u oksidabilnoj i 35% u reducibilnoj frakciji). Cink i nikel su u najvećem procentu prisutni u reducibilnoj frakciji (60% i 47% respektivno) nakon 7 godina starenja, dok su Cr, Pb i As najzastupljeniji u rezidualnoj frakciji. Bakar je u najvećem procentu prisutan u oksidabilnoj frakciji (62%). Na osnovu koda procene rizika Zn i Pb nemaju rizik; Cr, Cu, Cd i As imaju nizak rizik po okolinu, dok Ni predstavlja umeren rizik po akvatične sisteme nakon 7 godina zrenja smeše. Procenat inhibicije primenom testa toksičnost na bakterijama *Vibrio fischeri* prati opadajući trend, a nakon 7 godina starenja njegov procenat iznosi 28%. Primenom DIN testa smeša je klasifikovana kao inertan otpad na osnovu koncentracija Cr, Cu, Zn, As, Cd i Pb, i kao neopasan otpad prema koncentracijama Ni. Primenom TCLP testa smeša je okarakterisana kao neopasnim otpadom nakon 7 godina starenja, jer svi metali zadovoljavaju propisane granične vrednosti. Pomoću SEM/EDS analize uočena je porozna struktura sa prazninama i pukotinama nakon 7 dana, dok je nakon 28 dana i 7 godina zrenja struktura monolita homogenija. XRD analizom je utvrđeno prisustvo portlandita koji se usled procesa hidratacije troši stvarajući precipitate CSH i CAH. FTIR spektar je identifikovao O-H istezajuće vibracije koje predstavljaju vezu za katjone koji kompenzuju negativni naboj.

Rezultatima sekvencijalne ekstrakcije u smeši sedimenta sa **zeolitom i krečom (Z20L10)** je utvrđeno da su procenti As, Cd i Zn nakon 7 godina najveći u rezidualnoj frakciji (74%, 58% i 76% respektivno). Hrom je najzastupljeniji u oksidabilnoj (51%) i reducibilnoj (42%) frakciji, dok su Ni, Cu i Pb najvećim delom vezani za reducibilnu frakciju, što potvrđuje njihovu tendenciju da se adsorbuju na oksidima Fe i Mn. Prema kodu procene rizika As i Cr ne predstavljaju rizik; Pb, Cu i Ni imaju nizak rizik, a Zn i Cd predstavljaju umeren rizik po životnu sredinu. Na osnovu testa toksičnost primenom bakterija *Vibrio fischeri* zabeležen je

opadajući trend inhibicije bioluminiscencije kao i kod smeše tretirane zeolitom (Z5), ali je u ovoj smeši njegov procenat veći i iznosi 45% nakon 7 godina starenja. Primenom DIN testa smeša je okarakterisana kao neopasan otpad za Ni i Cu, a prema koncentracijama Cr, Zn, As, Cd i Pb se smatra inertnim otpadom. Iz rezultata TCLP testa zaključeno je da nijedan metal neprekoračuje propisane granične vrednosti, pa se takva smeša svrstava u neopasan otpad. Na SEM slikama vidljiva je kompaktnija i gušća struktura nakon 7 godina starenja monolita. XRD analizom su pored amorfne faze (CSH i CAH) identifikovani minerali kao što su kvarc, kalcit, mulit, etringit, albit i mordenit. Najizraženija apsorpciona traka na 1035 cm^{-1} predstavlja Si-O asimetričnu istežajuću vibraciju, koja je povezana sa prisustvom CSH gela, dok se apsorpcione trake na 1600 i 3700 cm^{-1} odnose na molekule vode u kanalima zeolitne strukture.

Na osnovu raspodele metala prema frakcijama u smeši sedimenta sa **krečom (L10)** nakon 7 godina zrenja Cr, Ni i Pb su u najvećem procentu u rezidualnoj fazi, imobilisani unutar kristalnih rešetki minerala. Organska materija ima jači afinitet prema Cu, Cd i As formirajući organske komplekse i veći procenat ovih metala u oksidabilnoj frakciji. Cink je najzastupljeniji u reducibilnoj frakciji (69%) vazan za okside i hidrokside Fe i Mn. Prema kodu procene rizika svi metali osim As pokazuju nizak rizik, dok As ima umeren rizik po akvatične sisteme nakon 7 godina starenja smeše. Prema testu toksičnost na bakterijama *Vibrio fischeri* procenat inhibicije nakon 7 godina je iznosio 25%. Na osnovu DIN testa smeša se klasifikuje kao inertan otpad za Cr, Zn, Cd i Pb, a kao neopasan otpad u slučaju Ni, Cu, i As. Nakon 7 godina starenja smeše, prema TCLP testu smeša predstavlja neopasan otpad, jer izlužene koncentracije teških metala i arsena ne prelaze propisane granične vrednosti. XRD analiza je pokazala formiranje pozolanskih proizvoda u sva tri vremenska perioda, kao što su CSH, CAH i CSH*. Intenzitet ovih vrhova se povećava sa povećanjem vremena sušenja, što znači da pozolanske reakcije nisu završene nakon 7 godina starenja smeše, a amorfna faza (CSH, CAH i CHS) ima važnu ulogu u formiranju zbijene i kompaktne strukture identifikovane SEM/EDS analizom. Silikatni minerali su veoma zastupljeni, a prisustvo kvarca je dokazano prisustvom Si-O trake predstavljajući najjače veze u silikatnoj strukturi. Apsorpciona traka na 3423 cm^{-1} se pripisuje hidrataciji vode ukazujući na prisustvo CSH gela.

Rezultati sekvencijalne ekstrakcije u smeši sedimenta sa **cementom (C5)** sugerišu na najveći procenat Cr, Cu, Zn, Pb i As u rezidualnoj frakciji, a

Ni (45%) u oksidabilnoj fazi nakon 7 godina starenja. Kadmijum je najzastupljeniji u reducibilnoj fazi (49%) nakon 7 godina starenja. Smeša pokazuje nizak rizik po životnu sredinu za sve metale na osnovu koda procene rizika. Na osnovu rezultata testa toksičnosti na bakterijama *Vibrio fischeri* procenat inhibicije bioluminiscencije je iznosio 8,53% nakon 7 godina starenja što čini ovaj monolit najmanje toksičnim. Prema DIN testu, smešu je okarakterisana kao inertan otpad na osnovu koncentracija Cr, Zn, Cd i Pb i kao neopasan otpad prema izluženim koncentracijama Ni, Cu i As. TCLP testom je ustanovljeno da S/S smeša ima karakteristike neopasnog otpada, jer izlužene koncentracije teških metala i arsena neprekoračuju propisane granične vrednosti nakon 7 godina starenja. XRD analizom su detektovani proizvodi hidratacije cementa i pozolanskih reakcija kao što su CSH, CAH i portlandit. Primećena je značajna količina CSH i etringita zbog čega su svojstva čvrstoće smeše bolja od ostalih dizajniranih smeša nakon 7 godina starenja, a uočeno je i formiranje mrežne strukture koja poboljšava integritet smeše i njenu čvrstoću koja iznosi 9 MPa. Potrošnja portlandita, praćena precipitacijom hidratizovanih minerala cementa niže gustine je veoma efikasna u popunjavanju kapilarnog prostora pora i smanjenju poroznost. Neke pore između čestica su popunjene formiranjem cementnih gelova, što takođe rezultuje nestankom malih pora nakon 7 godina starenja smeše. CSH gel karakteriše apsorpciona traka na 1032 cm^{-1} koja predstavlja Si-O asimetričnu istezajuću vibraciju. Istezajuća OH vibracija u rasponu od 2800 do 3500 cm^{-1} daje korisne informacije o vodoničnom okruženju koja je u skladu sa strukturom CSH gela. Sekvencijalnom ekstrakcijom primenjenoj na smeši sedimenta sa **montmorilonitom i krečom (M30L10)** je utvrđen visok procenat Cd u izmenljivoj frakciji (48%) što ga čini najmobilnijim metalom u smeši nakon 7 godina starenja. Procenat Cr je najveći u oksidabilnoj frakciji koji podleže procesu kompleksiranja sa organskim ligandima i sulfidima, dok su Ni i Zn najzastupljeniji u reducibilnoj frakciji (Ni 33% i Zn 62%), vezani za okside/oksihidrokside Fe i Mn. Nikl se u približno istom procentu nalazi u reducibilnoj i oksidabilnoj frakciji, pa njegova imobilizacija zavisi od oksido-redukcionih uslova sredine. Procentualni udeli Cu, Pb i As su najveći u rezidualnoj frakciji nakon 7 godina zrenja monolita. Prema kodu procene rizika Cr i Pb nemaju rizik po životnu sredinu; Zn, As i Cu imaju nizak; Ni predstavlja umeren rizik, dok Cd ima visok rizik po akvatične sisteme. Procenat inhibicije primenom testa toksičnost na bakterijama *Vibrio fischeri* iznosi 41% usled sedmogodišnjeg starenja smeše. Na osnovu DIN testa, smeša je

okarakterisana kao inertan otpad na osnovu koncentracija Cr, Cu, Zn, As, Cd i Pb, dok se prema izluženoj koncentraciji Ni smatra neopasnim otpadom. TCLP testom je dokazano da S/S smeša nakon 7 godina starenja ne poseduje toksična svojstva i smatra se neopasnim otpadom, jer izlužene koncentracije teških metala i arsena ne prekoračuju propisane granične vrednosti. Pomoću SEM analize uočeno je prisustvo šupljina posle 7 godina starenja smeše, jer je vezivanje čestica gline usled pozolanske reakcije bilo ograničeno povećanim sadržajem vode. Apsorpcione trake u opsegu od 3621 cm^{-1} do 1636 cm^{-1} pokazale su hidratnu prirodu montmorilonita. Rendgenska difrakciona analiza je zabeležila formiranje pozolanskih proizvoda (CSH i CSH*) u sva tri perioda starenja, kao i formirani kalcit koji je rezultat atmosferske karbonizacije portlandita. Prisustvo portlandita ukazuje da procesi hidratacije nisu završeni i da se reakcije i dalje odvijaju u pravcu stvaranja pozolanskih proizvoda.

Specifikacija i redistribucija metala nakon 7 godina od primenjenog S/S tretmana u sedimentu koji je tretiran cementom (C5), krečom (L10), letećim pepelom (F30) i kaolinitom (K20) ukazuje na drastično smanjenje mobilnosti teških metala i As, a efekat stabilizacije je pokazan transformacijom metala iz direktne toksične frakcije u stabilnije oblike čiji su procenti u rastvorenoj frakciji ispod 11%. Smeša C5 ispoljava najmanji toksični efekat od svih smeša, jer je procenat inhibicije na bioluminiscentnim bakterijama 8,53%, kao i smeša K20 sa procentom inhibicije od 13%. U pogledu izdržljivosti monolitna smeša C5 je pokazala najveću pritisnu čvrstoću od svih smeša. Najmanje efikasna smeša nakon 7 godina starenja je K5F30, jer se procentualni udeo kadmijuma nije smanjio u izmenljivoj frakciji u odnosu na netretirani sediment i iznosi 52%, kao i smeša M30L10 čiji je sadržaj 48%. Pomenute dve smeše imaju veoma visok rizik po životnu sredinu, a ovu činjenicu potvrđuje i test toksičnosti na bakterijama *Vibrio fischeri* sa procentom inhibicije od 48% u smeši K5F30 što je najveći procenat inhibicije od svih monolitnih smeša.

6. LITERATURA

1. Abderlaxig, B.E.I., Bonner, D.G., Nowell, D.V., Dransfield, J.M., Jegan, P. (1999) The solution chemistry and early hydration of OPC pastes with or without admixture. *Thermochimica Acta* **340-341**, 417-430.
2. Abdullahi, S.L., Audu, A.A. (2017) Comparative Analysis on Chemical Composition of Bentonite Clays Obtained from Ashaka and Tango Deposits in Gombe State, Nigeria. *Chem Search Journal* **8(2)**, 35-40.
3. Abo-El-Enein, S.A., Heikal, M., Amin, M.S., Negm, H.H. (2013) Reactivity of dealuminated kaolin and burnt kaolin using cement kiln dust or hydrated lime as activators. *Construction and Building Materials* **47**, 1451-1460.
4. Adami, G., Barbieri, P., Reisenhofer, E. (2000) An improved index for defining metalpollution in surface sediments. *Toxicology and Environmental Chemistry* **77**, 189-197.
5. Adusei-Gyamfi J., Ouddane B., Rietveld L., Cornard J.P., Criquet J., 2019. Natural organic matter-cations complexation and its impact on water treatment: A critical review. *Water Research* **160**, 130-147.
6. Afrin, H. (2017) A Review on Different Types Soil Stabilization Techniques. *International Journal of Transportation Engineering and Technology* **3(2)**, 19-24.
7. Akcil, A., Erust, C., Ozdemiroglu, S., Fonti, V., Beolchini, F. (2015) A review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes. *Journal of Cleaner Production* **86**, 24-36.
8. Akhbarizadeh, R., Moore, F., Keshavarzi, B., Moeinpour, A. (2017) Microplastics and potentially toxic elements in coastal sediments of Iran's main oil terminal (Khark Island). *Environmental Pollution* **220**, 720-731.
9. Aksu, I., Bazilevskaya, E., Karpyn, Z.T. (2015) Swelling of clay minerals in unconsolidated porous media and its impact on permeability. *GeoResJ* **7**, 1-13.
10. Alan, M., Kara, D. (2019) Comparison of a new sequential extraction method and the BCR sequential extraction method for mobility assessment of elements around boron mines in Turkey. *Talanta* **194**, 189-198.

11. Alawad, O.A., Alhozaimy, A., Jaafar, M.S., Al-Negheimish, A., Aziz, F.N.A. (2014) Microstructure analyses of autoclaved ground dune sand-Portland cement paste. *Construction and Building Materials* **65**, 14-19.
12. Alehyen, S., El Achouri, M., Taibi, M. (2017) Characterization, microstructure and properties of fly ash-based geopolymer. *Journal of Materials and Environmental Sciences* **8(5)**, 1783-1796.
13. Ali M.M., Ali M.L., Islam M.S., Rahman M.Z. (2016) Preliminary assessment of heavy metals in water and sediment of Karnaphuli river, Bangladesh. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* **5**, 27-35.
14. Al-Kindi, G.Y. (2019) Evaluation the Solidification/Stabilization of Heavy Metals by Portland Cement. *Journal of Ecological Engineering* **20(3)**, 91-100.
15. Almeida, K.A., Landers, R., Cardoso, D. (2012) Properties of faujasite zeolites containing methyl-substituted ammonium cations. *Journal of Catalysis* **294**, 151-160.
16. Al-Mukhtara, M., Khattab, S., Alcover, J.F. (2012) Microstructure and geotechnical properties of lime-treated expansive clayey soil. *Engineering Geology* **139-140**, 17-27.
17. Alonso Castillo, M.L, Sanchez Trujillo, I., Vereda Alonso, E., Torres A.G., Cano Pavon, J.M. (2013) Bioavailability of heavy metals in water and sediments from a typical Mediterranean Bay (Malaga Bay, Region of Andalucia, Southern Spain). *Marine Pollution Bulletin* **76**, 427-434.
18. Alshaaer, M., Zaharaki, D., Komnitsas, K. (2015) Microstructural characteristics and adsorption potential of a zeolitic tuffemetakaolin geopolymer. *Desalination and Water Treatment* **56**, 338-345.
19. Al-Tabbaa, A., Boes, N. (2002) Pilot in situ auger mixing treatment of a contaminated site. Part 4. Performance at five years. Proceedings of the Institution of Civil Engineers. *Geotechnical Engineering* **155**, 187-202.
20. Amato, E.D., Simpson, S.L., Jarolimek, C.V., Jolley, D.F. (2014) Diffusive gradients in thin films technique provide robust prediction of metal bioavailability and toxicity in estuarine sediments. *Environmental Science & Technology* **48**, 4485-4494.
21. Aranda, V., Macci, C., Peruzzi, E., Masciandaro, G. (2015) Biochemical activity and chemical-structural properties of soil organic matter after 17 years of amendments with olive-mill pomace

- co-compost. *Journal of Environmental Management* **147(1)**, 278-285.
22. Ashraf, W., Olek, J. (2018) Carbonation activated binders from pure calcium silicates: Reaction kinetics and performance controlling factors. *Cement and Concrete Composites* **93**, 85-98.
 23. Ashrafi, M., Mohamad, S., Yusoff, I., Hamid, F.S. (2015) Immobilization of Pb, Cd, and Zn in a contaminated soil using eggshell and banana stem amendments: metal leachability and a sequential extraction study. *Environmental Science and Pollution Research* **22**, 223-230.
 24. ASTM (2011) "Strength Specification for Non-Load-Bearing Concrete Masonry Units. ASTM Standard C129", ASTM International, West Conshohocken USA.
 25. ASTM D1557-00, (2000) Standard test method for laboratory compaction characteristics of soil using modified effort American Society for Testing Materials. Annual Book of ASTM standards: ASTM D1557-91, vol. 4.08. Philadelphia, P: ASTM.
 26. ASTM Standard C618, (2012) Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. ASTM International, West Conshohocken.
 27. ASTM, (2011). "Strength Specification for Non-Load-Bearing Concrete Masonry Units. ASTM Standard C129", ASTM International, West Conshohocken USA.
 28. ASTM, (2014). "Strength Specification for Load-Bearing Concrete Masonry Units. ASTM Standard C90", ASTM International, West Conshohocken USA.
 29. Bahafid, S., Ghabezloo, S., Duc, M., Faure, P., Sulem, J. (2017) Effect of the hydration temperature on the microstructure of Class G cement: C-S-H composition and density. *Cement and Concrete Research* **95**, 270-281.
 30. Bale, A.J., Stephens, J.A., Harris, C.B. (2007) Critical erosion profiles in macro-tidal estuary sediments: implications for the stability of intertidal mud and the slope of mud banks. *Continental Shelf Research* **27(18)**, 2303-2312.
 31. Baron, A.Q.R. (2016) High-Resolution Inelastic X-Ray Scattering I: Context, Spectrometers, Samples, and Superconductors. *Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers*, 1643-1719.
 32. Barrer, R.M. (1982) Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, London, UK, pp. 360.

33. Barth, E., Percin, P., Arozarena, M., Zieleinswski, J., Dosani, M., Maxey, H., Hokanson, S., Pryately, C., Whipple, T., Kravitz, R., Cullinane, M., Jones, L., Malone, P. (1989) Stabilization and Solidification of Hazardous Wastes, Noyes Data Corporation, New Jersey, USA.
34. Barth, E., Percin, P., Arozarena, M., Zieleinswski, J., Dosani, M., Maxey, H., Hokanson, S., Pryately, C., Whipple, T., Kravitz, R., Cullinane, M., Jones, L., Malone, P., (1990) Stabilization and Solidification of Hazardous Wastes, Noyes Data Corporation, New Jersey, USA.
35. Bates, E., Hills, C. (2015) Stabilisation/Solidification of Contaminated Soil and Waste: A Manual of Practice. Hygge Media, Great Britain.
36. Bauer, K.W., Gueguen, B., Cole, D.B., Francois, R., Kallmeyer, J., Planavsky, N., Crowe, S.A. (2018) Chromium isotope fractionation in ferruginous sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 223(15), 198-215.
37. Baumann, Z., Fisher, N.S. (2011) Relating the sediment phase speciation of arsenic, cadmium, and chromium with their bioavailability for the deposit-feeding polychaete *Nereis succinea*. *Environmental Toxicology and Chemistry* **30**, 747-756.
38. Beaudoin, J., Odler, I. (2019) 5 - Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fifth Edition)* 157-250.
39. Bilondi, M.P., Toufigh, M.M., Toufigh, V. (2018) Using calcium carbide residue as an alkaline activator for glass powder-clay geopolymer. *Construction and Building Materials* **183**, 417-428.
40. Black, L., Breen, C., Yarwood, J., Garbev, K., Stemmermann, P., Gasharova, B. (2007) Structural Features of C-S-H(I) and Its Carbonation in Air? A Raman Spectroscopic Study. Part II: Carbonated Phases. *Journal of the American Ceramic Society* **90**, 908-917.
41. Borrelli, R.A., Thivent, O., Ahn, J. (2013) Parametric studies on confinement of radionuclides in the excavated damaged zone due to bentonite type and temperature change. *Physics and Chemistry of the Earth* **65**, 32-41.
42. Boylu, F., Çinku, K., Esenli, F., Çelik, M.S. (2010) The separation efficiency of Na-bentonite by hydrocyclone and characterization of hydrocyclone products. *International Journal of Mineral Processing* **94**, 196-202.

43. Brigatti, M.F., Galan, E., Theng, B.K.G. (2013) Structure and Mineralogy of Clay Minerals, Developments in Clay Science, Amsterdam: Elsevier Press, **5A**, 21-68.
44. Bullard, J.W., Jennings, H.M., Livingston, R.A., Nonat, A., Scherer, G.W., Schweitzer, J.S., Scrivener, K.L., Thomas, J.J. (2011) Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research* **41**, 1208-1223.
45. Burton, E.D., Johnston, S.G., Bush, R.T. (2011) Microbial sulfidogenesis in ferrihydrite -rich environments: effects on iron mineralogy and arsenic mobility. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75(11)**, 3072-3087.
46. Byrne, P., Reid, I., Wood, P.J. (2013) Stormflow hydrochemistry of a river draining an abandoned metal mine: the Afon Twymyn, central Wales. *Environmental Monitoring and Assessment* **185**, 2817-2832.
47. Cai, C., Zhao, M., Yu, Z., Rong, H., Zhang, C. (2019) Utilization of nanomaterials for in-situ remediation of heavy metal(loid) contaminated sediments: A review. *Science of The Total Environment* **662**, 205-217
48. Campana, O., Simpson, S.L., Spadaro, D.A., Blasco, J. (2012) Sub-lethal effects of copper to benthic invertebrates explained by sediment properties and dietary exposure. *Environmental Science & Technology* **46**, 6835-6842.
49. Capangpangan, R.Y., Pagapong, N.K., Pineda, C.P., Sanchez, P.B. (2016) Evaluation of potential ecological risk and contamination assessment of heavy metals in sediment samples using different environmental quality indices: a case study in Agusan river, Caraga Philippines. *Journal of Biodiversity and Environmental Sciences* **8**, 1-16.
50. Chabukdhara, M., Nema, A.K. (2012) Assessment of heavy metal contamination in Hindon River sediments: a chemometric and geochemical approach. *Chemosphere* **87**, 945-953.
51. Chai, M., Li, R., Zan, Q. (2017) Effects of mangrove plants on heavy metal risk in sediment based on SEM-AVS analysis. *Regional Studies in Marine Science* **13**, 12-18.
52. Chakraborty, P., Raghunadh Babu, P.V., Vudamala, K., Ramteke, D., Chennuri, K. (2014) Mercury speciation in coastal sediments from the central east coast of India by modified BCR method. *Marine Pollution Bulletin* **81**, 282-288.

53. Chemedá, Y.C., Deneele, D., Christidis, G.E., Ouvrard, G. (2015) Influence of hydrated lime on the surface properties and interaction of kaolinite particles. *Applied Clay Science* **107**, 1-13.
54. Chen, J., Wang, S.X., Zhang, S., Yang, X.J., Huang, Z.J., Wang, C., Wei, Q.Y., Zhang, G.L., Xiao, J., Jiang, F.Z., Chang, J., Xiang, X., Wang, J. (2015) Arsenic pollution and its treatment in Yangzonghai lake in China: In situ remediation. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **122**, 178-185.
55. Chen, L., Wang, L., Liu, S., Hu, J., He, Y., Zhou, H., Zhang, X. (2013) Profiling of microbial community during in situ remediation of volatile sulfide compounds in river sediment with nitrate by high throughput sequencing. *International Biodeterioration and Biodegradation* **85**, 429-437.
56. Cheng, T.W., Lee, M.L., Ko, M.S., Ueng, T.H., Yang, S.F. (2012) The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer. *Applied Clay Science* **56**, 90-96.
57. Chiarella, D., Longhitano, S.G., Tropeano, M. (2018) Types of mixing and heterogeneities in siliciclastic-carbonate sediments. *Marine and Petroleum Geology* **88**, 617-627.
58. Churchman, G.J., Gates, W.P., Theng, B.K.G., Yuan, G. (2013) Chapter 11.1 Clays and Clay Minerals for Pollution Control, Development in Clay Science, vol. 1.
59. Cipullo, S., Snapir, B., Tardif, S., Campo, P., Prpich, G., Coulon, F. (2018) Insights into mixed contaminants interactions and its implication for heavy metals and metalloids mobility, bioavailability and risk assessment. *Science of The Total Environment* **645**, 662-673.
60. Cong, H., Zheng-Miao, D., Yong-Hong, X., Xin-Sheng, C., Feng, L. (2015) The risk assessment of sediment heavy metal pollution in the east dingting lake wetland. *Journal of Chemistry* 1-8.
61. Consania, S., Ianni, M.C., Dinelli, E., Capello, M., Cutroneo, L., Carbone, C. (2019) Assessment of metal distribution in different Fe precipitates related to AcidMine Drainage through two sequential extraction procedures. *Journal of Geochemical Exploration* **196**, 247-258.
62. Craven, A.M., Aiken, G.R., Ryan, J.N. (2012) Copper(II) binding by dissolved organic matter: importance of the copper-to-dissolved organic matter ratio and implications for the biotic ligand model. *Environmental Science & Technology* **46**, 9948-9955.

63. Cristelo, N., Glendinning, S., Fernandes, L., Pinto, A.T. (2012) Effect of calcium content on soil stabilisation with alkaline activation. *Construction and Building Materials* **29**, 167-174.
64. Cui, Y., Zheng, Y., Wang, W. (2018) Synthesis of 4A Zeolite from Kaolinite-Type Pyrite Flotation Tailings (KPFT). *Minerals* **8(8)**, 338.
65. Dalmacija M., 2010. Procena potencijala remedijacije sedimenta kontaminiranog metalima primenom imobilizacionih agenasa. Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad.
66. Dalmacija, B., Bečelić Tomin, M., Dalmacija, M., Tričković, J., Agbaba, J., Rončević, S., Maletić, S., Krčmar, D., Leovac, A., Kerkez, Đ., Ugarčina, S., Tomašević, D. (2012) Parametri kvaliteta vode i sedimenta i tumačenje standarda (imisioni standardi), Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad.
67. Das, B.M. (2012) Introduction to Geotechnical Engineering, first ed., Cram101 Inc., Publication and services.
68. De Jonge, M., Eyckmans, M., Blust, R., Bervoets, L. (2011) Are accumulated sulfide-bound metals metabolically available in the benthic oligochaete *Tubifex tubifex*? *Environmental Science & Technology* **45**, 3131-3137.
69. del Valle-Zermeño, R., Formosa, J., Chimenos, J.M., Martínez, M., Fernández, A.I. (2013). "Aggregate material formulated with MSWI bottom ash and APC fly ash for use as secondary building material", *Waste Management*, **33(3)**, 621-627.
70. Dembovska, L., Bajare, D., Pundiene, I., Vitola, L. (2017) Effect of Pozzolanic Additives on the Strength Development of High Performance Concrete. *Procedia Engineering* **172**, 202-210.
71. DIN 38414-4, (1984) Teil 4: Schlamm und Sedimente, Gruppe S., Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser S4, Beuth Verlag, Berlin.
72. Duckworth, O., Akafia, M., Andrews, M., Bargar, J. (2014) Siderophore-promoted dissolution of chromium from hydroxide minerals. *Environmental Science: Processes & Impacts* **16(6)**, 1348-1359.
73. Edelstein, M., Ben-Hur, M. (2018) Heavy metals and metalloids: Sources, risks and strategies to reduce their accumulation in horticultural crops. *Scientia Horticulturae* **234**, 431-444.
74. El-Eswed, B.I., Yousef, R.I., Alshaaer, M., Hamadneh, I., Al-Gharabli, S.I., Khalili, F. (2015) Stabilization/solidification of heavy metals in kaolin/zeolite based geopolymers. *International Journal of Mineral Processing* **137**, 34-42.

75. EPA SW872 (1982) "Guide to disposal of chemically stabilized and solidified wastes", United States Environmental Protection Agency, Washington DC, USA.
76. Fang, W., Wei, Y., Liu, J., Kosson, D. S., van der Sloot, H.A., Zhang, P. (2016) Effects of aerobic and anaerobic biological processes on leaching of heavy metals from soil amended with sewage sludge compost. *Waste Management* **58**, 324-334.
77. Fauzi, A., Nuruddin, M.F., Malkawi, A.B., Abdullah, M.M.A.B. (2016) Study of Fly Ash Characterization as a Cementitious Material. *Procedia Engineering* **148**, 487-493.
78. Fernandes, L., Nayak, G.N., Ilangovan, D., Borole, D.V. (2011) Accumulation of sediment, organic matter and trace metals with space and time, in a creek along Mumbai coast, India. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **91**, 388-399.
79. Fernández, R., Ruiz, A. I., Cuevas, J. (2015) "Formation of C-A-S-H phases from the interaction between concrete or cement and bentonite", *Clay Minerals* **51(2)**, 223-235.
80. Firdous, R., Stephan, D. (2019) Effect of silica modulus on the geopolymerization activity of natural pozzolans. *Construction and Building Materials* **219**, 31-43.
81. Firdous, R., Stephan, D., Djobo, J.N.Y. (2018) Natural pozzolan based geopolymers: A review on mechanical, microstructural and durability characteristics. *Construction and Building Materials* **190**, 1251-1263
82. Flanigen, E.M., Broach, R.W., Wilson, S.T. (2010) Zeolites in industrial separation and catalysis (Edited by Santi Kulprathipanja), WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, USA, 1-26.
83. Fletcher, R.A., MacKenzie, K.J.D., Nicholson, C.L., Shimada, S. (2005) The composition range of aluminosilicate geopolymers. *Journal of the European Ceramic Society* **25**, 1471-1477.
84. Förstner, U., Ahlf, W., Calmano, W., Kersten, M. (1990) Sediment criteria development contributions from environmental geochemistry to water quality management. In: Heling, D., Rothe, P., Förstner, U., Stoffers, P. (Eds.), *Sediments and Environmental Geochemistry: Selected Aspects and Case Histories*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg: 311-338.
85. Franus, W., Jozefaciuk, G., Bandura, L., Franus, M. (2017) Use of Spent Zeolite Sorbents for the Preparation of Lightweight Aggregates Differing in Microstructure. *Minerals* **7(2)**, 25.

86. Frierdich, A.J., Catalano, J.G. (2012) Distribution and speciation of trace elements in iron and manganese oxide cave deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **91**, 240-253.
87. Furlan, A.P., Razakamanantsoa, A., Ranaivomanana, H., Levacher, D., Katsumi, T. (2018) Shear strength performance of marine sediments stabilized using cement, lime and fly ash. *Construction and Building Materials* **184**, 454-463.
88. Garrabrants, A.C., Kosson, D.S. (2005) Leaching processes and evaluation tests for inorganic constituent release from cement-based matrices. Stabilization and solidification of hazardous, radioactive, and mixed wastes (CRC Press, Boca Raton), 229-279.
89. Gartnera, E., Maruyama, I., Chen, J. (2017) A new model for the C-S-H phase formed during the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research* **97**, 95-106.
90. Gillot, C. (2014) The use of pozzolanic materials in Maya mortars: new evidence from Río Bec (Campeche, Mexico). *Journal of Archaeological Science* **47**, 1-9.
91. Gong, Y., Zhao, D., Wang, Q. (2018) An overview of field-scale studies on remediation of soil contaminated with heavy metals and metalloids: Technical progress over the last decade. *Water Research* **147**, 440-460.
92. Grangeon, S., Claret, F., Roosz, C., Sato, T., Gaboreau, S., Linard, Y. (2016) Structure of nanocrystalline calcium silicate hydrates: insights from X-ray diffraction, synchrotron X-ray absorption and nuclear magnetic resonance. *Journal of Applied Crystallography* **49**, 771-783.
93. Guan, J.N., Yan, B. X., Yuan, X. (2016) Variations of total dissolved iron and its impacts during an extreme spring flooding event in the Songhua River. *Journal of Geochemical Exploration* **166**, 27-32.
94. Guaya, D., Valderrama, C., Farran, A., Armijos, C., Cortina, J.L. (2015) Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite. *Chemical Engineering Journal* **271**, 204-213.
95. Guo, B., Liu, B., Yang, J., Zhang, S. (2017) The mechanisms of heavy metal immobilization by cementitious material treatments and thermal treatments: A review. *Journal of Environmental Management* **193**, 410-422.
96. Guo, G., Yuan, T., Wang, W., Li, D., Wang, J. (2011) Effect of aging on bioavailability of copper on the fluvo aquic soil.

- International Journal of Environmental Science and Technology* **8**, 715-22.
97. Guo, S., Liu, Z., Yang, Q., Li, P., Wang, L., He, B., Xu, Z., Ye, J., Yeng, E. (2016) Leaching heavy metals from the surface soil of reclaimed tidal flat by alternating seawater inundation and air drying. *Chemosphere* **157**, 262-270.
98. Gupta N., Yadav K.K., Kumar V., Singh D. (2013) Assessment of physicochemical properties of Yamuna river in Agra city. *International Journal of ChemTech Research* **5**, 528-531.
99. Gupta, S.K., Herren, T., Wenger, K., Krebs, R., Hari, T. (2000) In situ gentle remediation measures for heavy metal-polluted soils, *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*, N. Terry and G. Bañuelos, Eds., 303-322, Lewis Publishers, Boca Raton, Fla, USA.
100. Gustavsson, J., Yekta, S.S., Karlsson, A., Skyllberg, U., Svensson, B.H. (2013) Potential bioavailability and chemical forms of Co and Ni in the biogas process - an evaluation based on sequential and acid volatile sulfide extractions. *Engineering in Life Sciences* **13**, 572-579.
101. Guven, D.E., Akinci, G. (2013) Effect of sediment size on bioleaching of heavy metals from contaminated sediments of Izmir Inner Bay. *Journal of Environmental Sciences* **25**, 1784-1794.
102. Hahn, A., Vogel, H., Andó, S., Garzanti, E., Kuhn, G., Lantsch, H., Schüürman, J., Vogt, C., Zabel, M. (2018) Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy to determine mineral phases in sediments. *Sedimentary Geology* **375**, 27-35.
103. Han, W., Fu, F., Cheng, Z., Tang, B., Wu, S. (2016) Studies on the optimum conditions using acid- washed zero-valent iron/aluminum mixtures in permeable reactive barriers for the removal of different heavy metal ions from wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **302**, 437-446.
104. Hanuláková, D., Zeman, J., Vašíček, R., Přikryl, R., Kuchovský, T. (2013) Determination of pore water composition during long term interaction of bentonite substrates with water media: comparative study. *Applied Clay Science* **80-81**, 69-75.
105. Harbottle, M.J., Al-Tabbaa, A., Evans, C.W. (2008) Sustainability of land remediation. Part 1: overall analysis. Proceedings of the Institution of Civil Engineers. *Geotechnical Engineering* **161** (2), 75-92.

106. Hartuti, S., Kambara, S., Takeyama, A., Hanum, F.F. (2017) Leaching characteristic of arsenic in coal fly ash. *Journal of Materials Science and Engineering B* **7**, 19-26.
107. Hassan, A., Arif, M., Shariq, M. (2019) Use of geopolymer concrete for a cleaner and sustainable environment - a review of mechanical properties and microstructure. *Journal of Cleaner Production* **223**, 704-728.
108. Hauer, C., Leitner, P., Unfer, G., Pulg, U., Habersack, H., Graf, W. (2018) The Role of Sediment and Sediment Dynamics in the Aquatic Environment. *Riverine Ecosystem Management* 151-169.
109. He, J., Lü, C., Fan, Q., Xue, H., Bao, J. (2011) Distribution of AVS-SEM, transformation mechanism and risk assessment of heavy metals in the Nanhai Lake in China. *Environmental Earth Sciences* **64**, 2025-2037.
110. He, P., Wang, M., Fu, S., Jia, D., Yan, S., Yuan, J., Xu, J., Wang, P., Zhou, Y. (2016) Effects of Si/Al ratio on the structure and properties of metakaolin based geopolymer. *Ceramics International* **42**, 14416-14422.
111. He, W., Chen, K., Hayatdavoudi, A., Sawant, K., Lomas, M. (2019) Effects of clay content, cement and mineral composition characteristics on sandstone rock strength and deformability behaviors. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **176**, 962-969.
112. Heltai, G., Győri, Z., Fekete, I., Halász, G., Kovács, K., Takács, A., Boros, N., Horváth, M. (2018) Longterm study of transformation of potentially toxic element pollution in soil/water/sediment system by means of fractionation with sequential extraction procedures. *Microchemical Journal* **136**, 85-93.
113. Hernández Crespo, C., Martín, M., Ferrís, M., Oñate, M. (2012) Measurement of acid volatile sulphide and simultaneously extracted metals in sediment from Lake Albufera (Valencia, Spain). *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* **21**, 176-191.
114. Hou, D., Li, D., Hu, P., Jiang, J., Zhang, G. (2019) Statistical modelling of compressive strength controlled by porosity and pore size distribution for cementitious materials, *Cement and Concrete Composites* **96**, 11-20.
115. Hou, D., He, J., Lu, C., Ren, L., Fan, Q., Wang, J., Xie, Z. (2013) Distribution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) in water and sediments from Lake

- Dalinouer, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **93**, 135-144.
116. <http://www.syrenadistributors.com/438948381>
117. https://www.google.rs/search?q=montmorillonite+structure&espv=&biw=1920&bih=925&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiws7S10sPQAhVDWxQKHVdRAAd0Q_AUIBigB#imgrc=QkmaU1vPWSLb9M%3A
118. https://www.google.rs/search?q=zeolite+structure&espv=2&biw=1920&bih=925&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0ahUKEwi5uKSel_HQAhVH0RQKHQ6MCqAQsAQILQ#tbn=isch&q=zeolite+chemical+formula&imgrc=Lsd5peGDzr15XM%3A
119. Huang, J.Z., Ge, X., Wang, D. (2012) Distribution of heavy metals in the water column, suspended particulates and the sediment under hydrodynamic conditions using an annular flume. *Journal of Environmental Sciences* **24**, 2051-2059.
120. Huo, S., Xi, B., Yu, X., Su, J., Zan, F., Zhao, G. (2013) Application of equilibrium partitioning approach to derive sediment quality criteria for heavy metals in a shallow eutrophic lake, Lake Chaohu, China. *Environmental Earth Sciences* **69**, 2275-2285.
121. Huseien, G.F., Shah, K.W., Sam, A.R.M. (2019) Sustainability of nanomaterials based self-healing concrete: An all-inclusive insight. *Journal of Building Engineering* **23**, 155-171.
122. Jain, C.K. (2004) Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India, *Water Research* **38**, 569-578.
123. Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B.B., Beeregowda, K.N. (2014) Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary toxicology* **7**(2), 60-72.
124. Jamil, M., Kaish, A.B.M.A., Raman, S.N., Zain, M.F.M. (2013) Pozzolanic contribution of rice husk ash in cementitious system. *Construction and Building Materials* **47**, 588-593.
125. Jan, A.T., Azam, M., Siddiqui, K., Ali, A., Choi, I., Haq, Q.M.R. (2015) Heavy Metals and Human Health: Mechanistic Insight into Toxicity and Counter Defense System of Antioxidants. *International Journal of Molecular Sciences* **16**(12), 29592-29630.
126. Jeyageetha, C., Kumar, S.P. (2016) Study of SEM/EDXS and FTIR for Fly Ash to Determine the Chemical Changes of Ash in Marine Environment. *International Journal of Science and Research* **5**(7), 1688-1693.

127. Jha, A.K., Sivapullaiah, P.V. (2017) Physical and strength development in lime treated gypseous soil with fly ash - Micro-analyses. *Applied Clay Science* **145**, 17-27.
128. Jha, A.K., Sivapullaiah, P.V. (2018) Potential of fly ash to suppress the susceptible behavior of lime-treated gypseous soil. *Soils and Foundations* **58(3)**, 654-665.
129. Jha, B., Singh, D.N. (2011) A review on synthesis, characterization and industrial applications of fly ash zeolites. *Journal of Materials Education* **33(1-2)**, 65-132.
130. John, E., Matschei, T., Stephan, D. (2018) Nucleation seeding with calcium silicate hydrate - A review. *Cement and Concrete Research* **113**, 74-85.
131. John, U.E. (2010) Chemical Performance of Cement Stabilised Contaminated Clay. PhD Thesis, Department of Civil Engineering, University of Birmingham, UK.
132. Johnson, E.B.G., Arshad, S.E. (2014) Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review. *Applied Clay Science* **97-98**, 215-221.
133. Jyväsjärvi, J., Boros, G., Jones, R.I., Hämäläinen, H. (2012) The importance of sedimenting organic matter, relative to oxygen and temperature, in structuring lake profundal macroinvertebrate assemblages. *Hydrobiologia* **709**, 55-72.
134. Kabirinejad, S., Kalbasi, M., Khoshgoftarmanesh, A.H., Hoodaji, M., Afyuni, M. (2014) Chemical forms and phytoavailability of copper in soil as affected by crop residues incorporation. *American Journal of Analytical Chemistry* **5**, 604-612.
135. Kang, X., Song, J., Yuan, H., Duan, L., Li, X., Li, N., Liang, X., Qu, B. (2017) Speciation of heavy metals in different grain sizes of Jiaozhou Bay sediments: bioavailability, ecological risk assessment and source analysis on a centennial timescale. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **143**, 296-306.
136. Karakurt, C., Kurama, H., Topçu, I.B. (2010) Utilization of natural zeolite in aerated concrete production. *Cement & Concrete Composites* **32**, 1-8.
137. Kashyap, R., Verma, K.S., Bhardwaj, S.K., Mahajan, P.K., Sharma, J.K., Sharma, R. (2016) Water chemistry of Yamuna river along Ponta Sahib industrial hub of Himachal Pradesh, India. *Research in Environment and Life Sciences* **9**, 277-281.
138. Kavak, A., Baykal, G. (2012) Long-term behavior of lime-stabilized kaolinite clay. *Environmental Earth Sciences* **66(7)**, 1943-1955.

139. Kenne Dikko, B.B., Elimbi, A., Cyr, M., Dika Manga, J., Tchakoute Kouamo, H. (2015) Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers. *Journal of Asian Ceramic Societies* **3(1)**, 130-138.
140. Kennedy, B.A. (1990) Surface Mining. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, second ed., Port City Press.
141. Kerkez, Đ., Rađenović, D., Tomašević Pilipović, D., Bečelić-Tomin, M., Slijepčević, N., Rončević, S., Dalmacija, B. (2020) Leachability and Microstructural Analysis of Clay and Lime Stabilized/Solidified Polluted Sediment-Long-Term Performance. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* **64(1)**, 93-105
142. Keshavarzifard, M., Moore, F., Sharifi, R. (2019) The influence of physicochemical parameters on bioavailability and bioaccessibility of heavy metals in sediments of the intertidal zone of Asaluyeh region, Persian Gulf, Iran. *Geochemistry* **79(1)**, 178-187.
143. Khalid, S., Shahid, M., Niazi, N. K., Murtaza, B., Bibi, I., Dumat, C. (2017) A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. *Journal of Geochemical Exploration* **182**, 247-268.
144. Kim E.K., Kang Y.W., Christy A.D., Weatherington-Rice J. (2017) Predicting fractures in glacially related fine-grained materials and a synthetic soil of bentonite and sand using soil texture. *Engineering Geology* **222**, 84-91.
145. Kim, K.J., Kim, D.H., Yoo, J.C., Baek, K. (2011) Electrokinetic extraction of heavy metals from dredged marine sediment. *Separation and Purification Technology* **79**, 164-169.
146. Kim, R.Y., Yoon, J.K., Kim, T.S., Yang, J.E., Owens, G., Kim, K.R. (2015) Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation - a critical review. *Environmental Geochemistry and Health* **37**, 1041-1061.
147. Kiventerä, J., Sreenivasan, H., Cheeseman, C., Kinnunen, P., Illikainen, M. (2018) Immobilization of sulfates and heavy metals in gold mine tailings by sodium silicate and hydrated lime. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **6**, 6530-6536.
148. Kogbara, R. (2014) A review of the mechanical and leaching performance of stabilized/solidified contaminated soils. *Environmental Reviews* **22(1)**, 66-86.
149. Kogbara, R.B., Al-Tabbaa, A., Yi, Y., Stegemann, J.A. (2012) pH-dependent leaching behaviour and other performance properties of

- cement-treated mixed contaminated soil. *Journal of Environmental Sciences* **24**, 1630-1638.
150. Koohsaryan, E., Anbia, M. (2019) Facile and rapid synthesis of highly crystalline mesoporous zeolite FAU. *Materials Letters* **236**, 390-393.
151. Kosson, D.S., van der Sloot, H.A., Garrabrants, A.C., Seignette, P.F.A.B. (2014) Leaching Test Relationships, Laboratory-to-Field Comparisons and Recommendations for Leaching Evaluation using the Leaching Environmental Assessment Framework (LEAF), EPA-600/R-14/061.
152. Krčmar, D., Dubovina, M., Grba, N., Pešić, V., Watson, M., Tričković, J., Dalmacija, B. (2017) Distribution of organic and inorganic substances in the sediments of the “Great Bačka Canal”, a European environmental hotspot. *Science of the Total Environment* **601-602**, 833-844.
153. Kumar Jha, A., Sivapullaiah, P.V. (2015) Mechanism of improvement in the strength and volume change behavior of lime stabilized soil, *Engineering Geology* **198**, 53-64.
154. Kumar, S., Mansson, A. (2017) Covalent and non-covalent chemical engineering of actin for biotechnological applications. *Biotechnology Advances* **35(7)**, 867-888.
155. Kumara, P.S., Korving, L., Keesman, K.J., van Loosdrecht, M.C.M., Witkamp, G.J. (2019) Effect of pore size distribution and particle size of porous metal oxides on phosphate adsorption capacity and kinetics. *Chemical Engineering Journal* **358**, 160-169.
156. Kuppusamy, S., Venkateswarlu, K., Megharaj, M., Mayilswami, S., Bok Lee, Y. (2017) Risk-based remediation of polluted sites: A critical perspective. *Chemosphere* **186**, 607-615.
157. 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.
158. Lagomarsino, A., Mench, M., Marabottini, R., Pignataro, A., Grego, S., Renella, G., Stazi, S. R. (2011) Copper distribution and hydrolase activities in a contaminated soil amended with dolomitic limestone and compost. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **74**, 2013-2019.
159. Lee, P.K., Kang, M.J., Yu, S., Ko, K.S., Ha, K., Shin, S.C., Park, J.H. (2017) Enrichment and geochemical mobility of heavy metals in

- bottom sediment of the Hoedong reservoir, Korea and their source apportionment. *Chemosphere* **184**, 74-85.
160. Lemaire, K., Deneele, D., Bonnet, S., Legret, M. (2013) Effects of lime and cement treatment on the physicochemical, microstructural and mechanical characteristics of a plastic silt. *Engineering Geology* **166**, 255-261.
161. Li, C., Fu, L., Ouyang, J., Tang, A., Yang, H. (2015) Kaolinite stabilized paraffin composite phase change materials for thermal energy storage. *Applied Clay Science* **115**, 212-220.
162. Li, J., Zuo, X., Zhao, X., Ouyang, J., Yang, H. (2019a) Insight into the effect of crystallographic structure on thermal conductivity of kaolinite nanoclay. *Applied Clay Science* **173**, 12-18.
163. Li, S.S., Zhang, C., Wang, M., Li, Y. (2014) Adsorption of multi-heavy metals Zn and Cu onto surficial sediments: modeling and adsorption capacity analysis. *Environmental Science and Pollution Research* **21(1)**, 399-406.
164. Li, X.F., Sun, J.W., Huang, Y.Z., Ma, Y.B., Zhu, Y.G. (2010) Copper toxicity thresholds in Chinese soils based on substrate-induced nitrification assay. *Environmental Toxicology and Chemistry* **29**, 294-300.
165. Li, Y., Min, X., Ke, Y., Fei, J., Liu, D., Tang, C. (2019b) Immobilization potential and immobilization mechanism of arsenic in cemented paste backfill. *Minerals Engineering* **138**, 101-107.
166. Liang, B., Qian, X., Peng, S., Liu, X., Bai, L., Cui, B., Bai, J. (2018) Speciation Variation and Comprehensive Risk Assessment of Metal(loid)s in Surface Sediments of Intertidal Zones, *International Journal of Environmental Research and Public Health* **15(10)**, 2125.
167. Liang, G., Zhang, B., Lin, M., Wu, S., Hou, H., Zhang, J., Qian, G., Huang, X., Zhou, J. (2017) Evaluation of heavy metal mobilization in creek sediment: influence of RAC values and ambient environmental factors. *Science of the Total Environment* **607-608**, 1339-1347.
168. Lin, Y.C., Chang-Chien, G.P., Chiang, P.C., Chen, W.H., Lin, Y.C. (2013) Multivariate analysis of heavymetal contaminations in seawater and sediments from a heavily industrialized harbor in Southern Taiwan. *Marine Pollution Bulletin* **76**, 266-275.
169. Lin, Y., Meng, F., Du, Y., Tan, Y. (2016) Distribution, speciation, and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Jiaozhou Bay, China. *Human and Ecological Risk Assessment* **22**, 1253-1267.

170. Liu, G., Wang, J., Zhang, E., Hou, J., Liu, X. (2016) Heavy metal speciation and risk assessment in dry land and paddy soils near mining areas at southern China. *Environmental Science and Pollution Research* **23**, 8709-8720.
171. Liu, J.J., Diao, Z.H., Xu, X. R., Xie, Q. (2019) Effects of dissolved oxygen, salinity, nitrogen and phosphorus on the release of heavy metals from coastal sediments. *Science of The Total Environment* **666**, 894-901.
172. Liu, L., Li, W., Song, W., Guo, M. (2018) Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. *Science of The Total Environment* **633**, 206-219.
173. Lothenbach, B., Nied, D., L'Hôpital, E., Achiedo G., Dauzères A. (2015) Magnesium and calcium silicate hydrates, *Cement and Concrete Research* **77**, 60-68.
174. Lourião-Cabana, B., Lesven, L., Charriau, A., Billon, G., Ouddane, B., Boughriet, A. (2011) Potential risks of metal toxicity in contaminated sediments of Deûle river in Northern France. *Journal of Hazardous Materials* **186**, 2129-2137.
175. Lynch, S.F.L., Batty, L.C., Byrne, P. (2018) Environmental risk of severely Pb-contaminated riverbank sediment as a consequence of hydrometeorological perturbation. *Science of The Total Environment* **636**, 1428-1441.
176. Lyu, W., Wu, J., Zhang, W., Liu, Y. P., Ya, M., Zhao, Y., Feng, J., Yan, W. (2019) Easy separated 3D hierarchical coral-like magnetic polyaniline adsorbent with enhanced performance in adsorption and reduction of Cr(VI) and immobilization of Cr(III). *Chemical Engineering Journal* **363**, 107-119.
177. Ma, W., Chen, D., Pan, M., Gu, T., Zhong, L., Chen, G., Yan, B., Cheng, Z. (2019) Performance of chemical chelating agent stabilization and cement solidification on heavy metals in MSWI fly ash: A comparative study. *Journal of Environmental Management* **247**, 169-177.
178. Ma, X.L., Zuo, H., Tian, M.J., Zhang, L.Y., Meng, J., Zhou, X.N., Min, N., Chang, X.Y., Liu, Y. (2016) Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques. *Chemosphere* **144**, 264-272.
179. Ma, Y., Yan, C., Alshameri, A., Qiu, X., Zhou, C., Li, D. (2014) Synthesis and characterization of 13X zeolite from low-grade natural kaolin. *Advanced Powder Technology* **25**, 495-499.

180. Machado, W., Villar, L.S., Monteiro, F.F., Viana, L.C.A. (2010) Santelli RE. Relation of acid-volatile sulfides (AVS) with metals in sediments from eutrophicated estuaries: Is it limited by metal-to-AVS ratios? *Journal of Soils and Sediments* **10**, 1606-1610.
181. Maddalena, R., Li, K., Chater, P. A., Michalik, S., Hamilton, A. (2019) Direct synthesis of a solid calcium-silicate-hydrate (C-S-H). *Construction and Building Materials* **223**, 554-565.
182. Madu, P.C., Akpaiyo, G.D., Ikoku, I. (2011) Biosorption of Cr^{3+} , Pb^{2+} , and Cd^{2+} ions from aqueous solution using modified and unmodified millet chaff. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* **3**, 467-477.
183. Mahar, A., Wang, P., Ali, A., Awasthi, M.K., Lahori, A.H., Wang, Q., Li, R., Zhang, Z. (2016) Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: a review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **126**, 111-121.
184. Mahrous M.A., Šegvić B., Zaroni G., Khadka S.D., Senadheera S., Jayawickrama P.W. (2018). The Role of Clay Swelling and Mineral Neoformation in the Stabilization of High Plasticity Soils Treated with the Fly Ash- and Metakaolin-Based Geopolymers. *Minerals* **8**(4), 146.
185. Mana, S.C.A., Hanafiah, M.M., Chowdhury, A.J.K. (2017) Environmental characteristics of clay and clay-based minerals. *Geology, Ecology, and Landscapes* **1**(3), 155-161.
186. Maraghechi, H., Rajabipour, F., Pantano, C.G., Burgos, W.D. (2016) Effect of calcium on dissolution and precipitation reactions of amorphous silica at high alkalinity. *Cement and Concrete Research* **87**, 1-13.
187. Martín, J.R., De Arana, C., Ramos-Miras, J.J., Gil, C., Boluda, R. (2015) Impact of 70 years urban growth associated with heavy metal pollution. *Environmental Pollution* **196**, 156-163.
188. Martin, L.H.J., Winnefeld, F., Tschopp, E., Müller, C.J., Lothenbach, B. (2017) Influence of fly ash on the hydration of calcium sulfoaluminate cement. *Cement and Concrete Research* **95**, 152-163.
189. Martínez-García, C., González-Fonteboa, B., Carro-López, D., Martínez-Abella, F. (2019) Impact of mussel shell aggregates on air lime mortars. Pore structure and carbonation, *Journal of Cleaner Production* **215**, 650-668.
190. Martinez-Santos, M., Probst, A., Garcia-Garcia, J., Ruiz-Romera, E. (2015) Influence of anthropogenic inputs and a high-magnitude

- flood event on metal contamination pattern in surface bottom sediments from the Deba River urban catchment. *Science of the Total Environment* **514**, 10-25.
191. Mas, M.A., Monzo, J., Payá, J., Reig, L., Borrachero, M.V. (2016) Ceramic tiles waste as replacement material in Portland cement. *Advances in Cement Research* **28**, 221-232.
192. Matias, G., Faria, P., Torres, I. (2014) Lime mortars with heat treated clays and ceramic waste: A review. *Construction and Building Materials* **73**, 125-136
193. Maubec, N., Deneele, D., Ouvrard, G. (2017) Influence of the clay type on the strength evolution of lime treated material. *Applied Clay Science* **137**, 107-114.
194. Mbey, J.A., Thomas, F., Razafitianamaharavo, A., Caillet, C., Villiéras, F. (2019) A comparative study of some kaolinites surface properties. *Applied Clay Science* **172**, 135-145.
195. Millogo, Y., Hajjaji, M., Ouedraogo, R. (2008) Microstructure and physical properties of lime-clayey adobe bricks. *Construction and Building Materials* **22(2)**, 2386-2392.
196. Minelli, M., Medri, V., Papa, E., Miccio, F., Landi, E., Doghieri, F. (2016) Geopolymers as solid adsorbent for CO₂ capture. *Chemical Engineering Science* **148**, 267-274.
197. Mozgawa, W., Król, M., Dyczek, J., Deja, J. (2014) Investigation of the coal fly ashes using IR spectroscopy. *Spectrochimica Acta* **132**, 889-894
198. Mudasir, M., Karelius, K., Aprilita, N. H., Wahyuni, E.T. (2016) Adsorption of mercury(II) on dithizone-immobilized natural zeolite. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **4**, 1839-1849.
199. Muhmed, A., Wanatowski, D. (2013) Effect of Lime Stabilisation on the Strength and Microstructure of Clay. *Journal of Mechanical and Civil Engineering* **6(3)**, 87-94.
200. Müller, G. (1979) Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971, **79**, 778-783.
201. Munthali, M.W., Elsheikh, M.A., Johan, E., Matsue, N. (2014) Proton Adsorption Selectivity of Zeolites in Aqueous Media: Effect of Si/Al Ratio of Zeolites. *Molecules* **19**, 20468-20481.
202. Nasr, S.M., Khairy, M.A., Okbah, M.A., Soliman, N.F. (2013) AVS-SEM relationships and potential bioavailability of trace metals in sediments from the Southeastern Mediterranean sea, Egypt. *Journal of Chemical Ecology* **30**, 15-28.

203. Ndlovu, B., Farrokhpay, S., Bradshaw, D. (2013) The effect of phyllosilicate minerals on mineral processing industry. *International Journal of Mineral Processing* **125**, 149-156.
204. Nedrich, S.M., Burton, J.G.A. (2017) Sediment Zn-release during post-drought re-flooding: Assessing environmental risk to *Hyalella azteca* and *Daphnia magna*. *Environmental Pollution* **230**, 1116-1124.
205. Nizoli, E.C., Luiz-Silva, W. (2012) Seasonal AVS-SEM relationship in sediments and potential bioavailability of metals in industrialized estuary, southeastern Brazil. *Environmental Geochemistry and Health* **34**, 263-272.
206. Nobi, E.P., Dilipan, E., Thangaradjou, T., Sivakumar, K., Kannan, L. (2010) Geochemical and geostatistical assessment of heavy metal concentration in the sediments of different coastal ecosystems of Andaman Islands, India. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **87**, 253-264.
207. Noël, V., Juillot, F., Morin, G., Marchand, C., Ona-Nguema, G., Viollier, E., Prévot, F.O., Dublet, G., Maillot, F., Delbes, L., Marakovic, G., Bargar, J.R., Brown, G.E. (2017) Oxidation of Ni-rich mangrove sediments after isolation from the sea (dumbea bay, New Caledonia): Fe and Ni behavior and environmental implications. *ACS Earth and Space Chemistry* **1(8)**, 455-464.
208. Nowak, S., Lafon, S., Caquineau, S., Journet, E., Laurent, B. (2018) "Quantitative study of the mineralogical composition of mineral dust aerosols by X-ray diffraction", *Talanta*, **186**, 133-139.
209. Noyan, H., Önal, M., Sarıkaya, Y. (2007) The effect of sulphuric acid activation on the crystallinity, surface area, porosity, surface acidity, and bleaching power of a bentonite. *Food Chemistry* **105**, 156-163.
210. Okoro, H.K., Fatoki, O.S., Adekola, F.A., Ximba, J., Synman, R.G. (2012) A review of sequential extraction procedures for heavy metal speciation in soil and sediments. *Open Access Scientific Reports* **1(3)**, 1-9.
211. Okoronkwo, M.U., Balonis, M., Katz, L., Sant, M.J.G. (2018) A thermodynamics-based approach for examining the suitability of cementitious formulations for solidifying and stabilizing coal-combustion wastes. *Journal of Environmental Management* **217**, 278-287.
212. Osakwe, S.A., Okolie, L.P. (2015) Distribution of different fractions of Iron, Zinc, Chromium, lead and Nickel in Soils around Petrol

- filling stations in selected Areas of Delta State, Nigeria. *Journal of applied science and environmental management* **19(4)**, 706-716.
213. Ozseker, K., Eruz, C., Ciliz, S., Mani, F. (2014) Assessment of heavy metal contribution and associated ecological risk in the coastal zone sediments of the Black Sea: Trabzon. *Clean Soil Air Water* **42(10)**, 1477-1482.
214. Palleiro, L., Patinha, C., Rodríguez-Blanco, M.L., Taboada-Castro, M.M., Taboada-Castro, M.T. (2016) Metal fractionation in topsoils and bed sediments in the Mero River rural basin: bioavailability and relationship with soil and sediment properties. *Catena* **144**, 34-44.
215. Palomo, A., Krivenko, P., Garcia-Lodeiro, I., Kavalerova, E., Maltseva, O., Fernández-Jiménez, A. (2014) A review on alkaline activation: new analytical perspectives. *Materiales de Construcción* **64**, 315.
216. Pandey, B., Kinrade, S.D., Catalan, L.J.J. (2012) Effects of carbonation on the leachability and compressive strength of cement-solidified and geopolymer-solidified synthetic metal wastes. *Journal of Environmental Management* **101**, 59-67.
217. Pandey, M., Tripathi, S., Pandey, A.K., Tripathi, B.D. (2014) Risk assessment of metal species in sediments of the river Ganga. *Catena* **122**, 140-149.
218. Pandiangan, K., Arief, S., Jamarun, N., Simanjuntak, W. (2017) Synthesis of zeolite-X from rice husk silica and aluminum metal as a catalyst for transesterification of palm oil. *Journal of Materials and Environmental Science* **8(5)**, 1797-1802.
219. Papa, E., Medri, V., Amari, S., Manaud, J., Benito, P., Vaccari, A., Landi, E. (2018) Zeolite-geopolymer composite materials: Production and characterization. *Journal of Cleaner Production* **171**, 76-84.
220. Patel, H., Pandey, S. (2012). "Evaluation of physical stability and leachability of Portland Pozzolona Cement (PPC) solidified chemical sludge generated from textile wastewater treatment plants", *Journal of Hazardous Materials* **207-208**, 56-64.
221. Peligro, F.R., Pavlović, I., Rojas, R., Barriga, C. (2016) Removal of heavy metals from simulated wastewater by in situ formation of layered double hydroxides. *Chemical Engineering Journal* **306**, 1035-1040.
222. Perez, J.P.H., Folens, K., Leus, K., Vanhaecke, F., Van Der Voort, P., Du Laing, G. (2019) Progress in hydrometallurgical technologies to recover critical raw materials and precious metals from low-

- concentrated streams. *Resources, Conservation and Recycling* **142**, 177-188.
223. Petersen, E.J., Zhang, L., Mattison, N.T., O'Carroll, D.M., Whelton, A.J., Uddin, N. (2011) Potential release pathways, environmental fate, and ecological risks of carbon nanotubes. *Environmental Science & Technology* **45**, 9837-9856.
224. Pietrzykowski, M., Socha, J., van Doorn, N.S. (2014) Linking heavy metal bioavailability (Cd, Cu, Zn and Pb) in Scots pine needles to soil properties in reclaimed mine areas. *Science of the Total Environment* **470-471**, 501-510.
225. Popenda, A. (2014) Effect of redox potential on heavy metals and As behavior in dredged sediments. *Desalination and Water Treatment* **52**, 19-21.
226. Puligilla, S., Mondal, P. (2015) Co-existence of aluminosilicate and calcium silicate gel characterized through selective dissolution and FTIR spectral subtraction, *Cement and Concrete Research* **70**, 39-49.
227. Qi, Y., Huang, B., Darilek, J.L. (2014) Effect of Drying on Heavy Metal Fraction Distribution in Rice Paddy Soil, *PLoS One* **9(5)**, e97327.
228. Queiroz, H.M., Nóbrega, G.N., Otero, X. L., Ferreira, T.O. (2018) Are acid volatile sulfides (AVS) important trace metals sinks in semi-arid mangroves? *Marine Pollution Bulletin* **126**, 318-322.
229. Radeka, M., Milović, T., Makešev, M., Radonjanin, V., Laban, M. (2016) Hydration process and compressive strength of cement pastes containing natural zeolite. *Building materials and structures* **59(2)**, 29-45.
230. Ramirez-Corredores, M.M. (2017) Chapter 3 - Metal Compounds. *The Science and Technology of Unconventional Oils-Finding Refining Opportunities* 223-294.
231. Rauret G., López-Sánchez J.F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C., Ure A., Quevauviller Ph. (1999) Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring* **1**, 57-61.
232. Raval, N.P., Shah, P.U., Shah, N.K. (2016) Adsorptive removal of nickel(II) ions from aqueous environment: a review. *Journal of Environmental Economics and Management* **179**, 1-20.

233. Relić, D., Đorđević, D., Popović, A. (2011) Assessment of the pseudo total metal content in alluvial sediments from Danube River, Serbia. *Environmental Earth Sciences* **63(6)**, 1303-1317.
234. Rezaeimalek, S., Nasouri, A., Huang, J., Bin-Shafique, S., Gilazghi, S. T. (2017) Comparison of short-term and long-term performances for polymer-stabilized sand and clay. *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)* **4(2)**, 145-155.
235. Richardson, I.G. (2014) Model structures for C-(A)-S-H (I). *Acta Crystallographica B* **70**, 903-923.
236. Rinklebe, J., Kumpiene, J., Du Laing, G., Ok, Y.S. (2017) Biogeochemistry of trace elements in the environment e editorial to the special issue. *Journal of Environmental Management* **186**, 127-130.
237. Rodgers, K.J., Hursthouse, A., Cuthbert, S. (2015) The Potential of Sequential Extraction in the Characterisation and Management of Wastes from Steel Processing: A Prospective Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **12(9)**, 11724–11755.
238. Rodriguez, E.T., Garbev, K., Merz, D., Black, L., Richardson, I.G. (2017) Thermal stability of C-S-H phases and applicability of Richardson and Groves' and Richardson C-(A)-S-H(I) models to synthetic C-S-H. *Cement and Concrete Research* **93**, 45-56.
239. Rouquerol, J., Llewellyn, P., Sing, K. (2014) Adsorption by Clays, Pillared Clays, Zeolites and Aluminophosphates. Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition) Principles, Methodology and Applications, Oxford, UK 467-527.
240. Roy, A., Stegemann, J.A. (2017) Nickel speciation in cement-stabilized/solidified metal treatment filter cakes. *Journal of Hazardous Materials* **321**, 353-361
241. Sadeghi, S.H.R., Harchegani, M., Younesi, H.A. (2012) Suspended sediment concentration and particle size distribution, and their relationship with heavy metal content. *Journal of Earth System Science* **121**, 63-71.
242. Saeed, K.A., Kassim, K.A., Eisazadeh, A. (2012) Interferences of Cement Based- Solidification/Stabilization and Heavy Metals: A Review. *Electronic Journal of Geotechnical Engineering* **17**, 2555-2565.
243. Saeedi, M., Li, L.Y., Karbassi, A.R., Zanjani, A.J. (2013) Sorbed metals fractionation and risk assessment of release in river sediment

- and particulate matter. *Environmental Monitoring and Assessment* **185**, 1737-1754.
244. Sahuquillo, A., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Rauret G., Thomas, R.P., Davidson, C.M., Ure, A.M. (1999) Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* **382**, 317-327.
245. Sampatakakis, S., Linos, A., Papadimitriou, E., Petralias, A., Dalma, A., Papasaranti, E.S., Christoforidou, E., Stoltidis, M. (2013) Respiratory disease related mortality and morbidity on an island of Greece exposed to perlite and bentonite mining dust. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **10**, 4982-4995.
246. Sanalkumar, K.U.A., Lahoti, M., Yang, E.H. (2019) Investigating the potential reactivity of fly ash for geopolymerization. *Construction and Building Materials* **225**, 283-291.
247. Sargent, P. (2015) The development of alkali-activated mixtures for soilstabilisation. In Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes, 555-604. Sawston, UK: Woodhead Publishing Limited.
248. Sastre, G., Katada, N., Niwa, M. (2010) Computational study of Brønsted acidity of mordenite. Effect of the electric field on the infrared OH stretching frequencies. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 15424-15431.
249. Sathya, P., Velraj, G., Meyvel, S. (2012) Fourier transform infrared spectroscopic study of ancient brick samples from Salavankuppam Region, Tamilnadu, India. *Advances in Applied Science Research* **3(2)**, 776-779.
250. Selvam, G.G., Baskaran, R., Mohen, P.M. (2011) Microbial diveristy and bioremediation or distillenes effluent. *Journal of Biological Research* **3**, 153-162.
251. Sha, X., Xu, K., Bentley, S.J., Robichaux, P.A. (2018) Characterization and modeling of sediment settling, consolidation, and suspension to optimize coastal Louisiana restoration. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **203**, 137-147.
252. Shaheen, S.M., Hooda, P.S., Tsadilas, C.D. (2014) Opportunities and challenges in the use of coal fly ash for soil improvements - A review. *Journal of Environmental Management* **145**, 249-267.
253. Shaheen, S.M., Tsadilas, C.D., Rinklebe, J. (2013) A review of the distribution coefficient of trace elements in soils: Influence of

- sorption system, element characteristics, and soil colloidal properties. *Advances in Colloid and Interface Science* **201-202**, 43-56.
254. Shen, C., Zhao, Y., Li, W., Yang, Y., Liu, R., Morgen, D. (2019) Global profile of heavy metals and semimetals adsorption using drinking water treatment residual. *Chemical Engineering Journal* **372**, 1019-1027.
255. Sheykhi, V., Moore, F. (2016) Environmental risk assessment of heavy metals pollution in aquatic ecosystem-a case study: sediment of Kor river, Iran. *Human and Ecological Risk Assessment* **22**, 899-910.
256. Sidhoum, D.A., Socías-Viciano, M.M., Ureña-Amate, M.D., Derdour, A., González-Pradas, E., Debbagh-Boutarbouch, N. (2013) Removal of paraquat from water by an Algerian bentonite. *Applied Clay Science* **83-84**, 441-448.
257. Simpson, S.L., Ward, D., Strom, D., Jolley, D.F. (2012a) Oxidation of acid-volatile sulfide in surface sediments increases the release and toxicity of copper to the benthic amphipod *Melita plumulosa*. *Chemosphere* **88**, 953-961.
258. Simpson, S.L., Yverneau, H., Cremazy, A., Jarolimek, C.V., Price, H. L., Jolley, D.F. (2012b) DGT-induced copper flux predicts bioaccumulation and toxicity to bivalves in sediments with varying properties. *Environmental Science & Technology* **46**, 9038-9046.
259. Službeni glasnik RS, 50, (2012) Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovim dostizanje. Ministarstvo energije, razvoja i zaštite životne sredine republike Srbije.
260. Službeni glasnik RS. 56, (2010). Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada.
261. Song, Y., Wang, S., Jia, Y., Yuan, Z., Wang, X., Gomez, M.A. (2015) Effects of nutrient and sulfate additions on As mobility in contaminated soils: a laboratory column study. *Chemosphere* **119**, 902-909.
262. Söregård, M., Kleja, D.B., Ahrens, L. (2019) Stabilization and solidification remediation of soil contaminated with poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs). *Journal of Hazardous Materials* **367**, 639-646.
263. Stocker, K., Ellersdorfer, M., Lehner, M., Raith, J.G. (2017) Characterization and Utilization of Natural Zeolites in Technical

- Applications. *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* **162** (4), 142-147.
264. Strom, D., Simpson, S.L., Batley, G.E., Jolley, D.F. (2011) The influence of sediment particle size and organic carbon on toxicity of copper to benthic invertebrates in oxic/suboxic surface sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* **30**, 1599-1610.
265. Su, H., Kim, H.S., Seo, S.M., Ko, S.O., Suh, J.M., Kim, G.H., Lim, W.T. (2012) Location of Na⁺ ions in fully dehydrated Na⁺-saturated zeolite Y (FAU, Si/Al = 1.56). *Bulletin of the Korean Chemical Society* **33**, 2785-2788.
266. Sun, Z.H., Xu, G.H., Hao, T., Huang, Z., Fang, H.R., Wang, G. (2015) Release of heavy metals from sediment bed under wave-induced liquefaction. *Marine Pollution Bulletin* **97**, 209-216.
267. Sundaray, S.K., Nayak, B.B., Lin, S., Bhatta, D. (2011) Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments—a case study Mahanadi basin, India. *Journal of Hazardous Materials* **186**, 1837-1846.
268. Swanton, S.W., Heath, T.G., Clacher, A. (2016) Leaching behaviour of low Ca:Si ratio CaO-SiO₂-H₂O systems. *Cement and Concrete Research* **88**, 82-95.
269. Tang, J., Wanga, S., Fan, J., Long, S., Wang, L., Tang, C., Tam, N. F., Yang, Y. (2019) Predicting distribution coefficients for antibiotics in a river water-sediment using quantitative models based on their spatiotemporal variations. *Science of The Total Environment* **655**, 1301-1310.
270. Tansel, B., Rafiuddin, S. (2016) Heavy metal content in relation to particle size and organic content of surficial sediments in Miami River and transport potential. *International Journal of Sediment Research* **31**(4), 324-329.
271. Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* **51**, 844-851.
272. Thevenon, F., Graham, N.D., Chiaradia, M., Arpagaus, P., Wildi, W., Poté, J. (2011) Local to regional scale industrial heavy metal pollution recorded in sediments of large freshwater lakes in central Europe (lakes Geneva and Lucerne) over the last centuries. *Science of the Total Environment* **412-413**, 239-247.
273. Tironi, A., Trezza, M.A., Irassar, E.F., Scian, A.N. (2012) Thermal treatment of kaolin: Effect on the pozzolanic activity. *Procedia Materials Science* **1**, 343-350.

274. Tiwari, M.K., Bajpai, S., Dewangan, U.K., Tamrakar, R.K. (2015) Suitability of leaching test methods for fly ash and slag: A review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* **8(4)**, 523-537.
275. Torres, E., Ayora, C., Canovas, C. R., Garcia-Robledo, E., Glalvan, L., Sarmiento, A.M. (2013) Metal cycling during sediment early diagenesis in a water reservoir affected by acid mine drainage. *Science of the Total Environment* **461-462**, 416-429.
276. Townsend, T.G., Hofmeister, M., Monroy Sarmiento, L., Blaisi, N. (2016) Application of New Leaching Protocols for Assessing Beneficial Use of Solid Wastes in Florida.
277. Trajković, N.I. (2014) Akumulacija Ni i Cr u organima vinove loze uslovljena ishranom azotom pri rekultivaciji peskovitih deponija, doktorska disertacija. Poljoprivredni fakultet, Beograd.
278. Turgul, B., Özalp, M., Köse, B. (2015) Physical and chemical properties of recently deposited sediments in the reservoir of the Borçka Dam in Artvin, Turkey. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry* **39**, 663-678.
279. Ukwattage, N.L., Ranjith, P.G., Yellishetty, M., Bui, H.H., Xu, T. (2015) A laboratory-scale study of the aqueous mineral carbonation of coal fly ash for CO₂ sequestration. *Journal of Cleaner Production* **103**, 665-674.
280. USEPA (2007) "Treatment technologies for site cleanup: annual status report (12th Edition)," Tech. Rep. EPA-542-R-07-012, Solid Waste and Emergency Response (5203P), Washington, DC, USA.
281. USEPA Method 1311, (2003) Toxicity Characteristic Leaching Procedure, Test Methods for Evaluation of Solid Wastes, Physical/Chemical Methods, SW846, URL: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/1311.pdf>, United States Environmental Protection Agency.
282. Valášková, M. (2015) Clays, clay minerals and cordierite ceramics - A review. *Ceramics - Silikáty* **59(4)**, 331-340.
283. van Bokhoven, J.A., Danilina, N. (2010) Aluminum in Zeolites: Where is it and what is its Structure? in Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications, eds. Čejka, J., Corma, A., Zones, S., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 283-300.
284. Varela, J.P., Valente, A.J.M., Durães, L. (2019) Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. *Journal of Environmental Management* **246**, 101-118.

285. Ventola, L., Vendrell, M., Giraldez, P., Merino, L. (2011) Traditional organic additives improve lime mortars: new old materials for restoration and building natural stone fabrics. *Construction and Building Materials* **25**, 3313-3318.
286. Vitale, E., Deneele, D., Paris, M., Russo, G. (2017) Multi-scale analysis and time evolution of pozzolanic activity of lime treated clays. *Applied Clay Science* **141**, 36-45
287. Vitale, E., Deneele, D., Russo, G., Ouvrard, G. (2016) Short-term effects on physical properties of lime treated kaolin. *Applied Clay Science* **132-133**, 223-231.
288. von der Heyden, B.P., Roychoudhury, A.N. (2015) Application, Chemical Interaction and Fate of Iron Minerals in Polluted Sediment and Soils. *Current Pollution Reports* **1(4)**, 265-279.
289. Walker, C.S., Sutou, S., Oda, C., Mihara, M., Honda, A. (2016) Calcium silicate hydrate (C-S-H) gel solubility data and a discrete solid phase model at 25 °C based on two binary non-ideal solid solutions. *Cement and Concrete Research* **79**, 1-30.
290. Wang, D., Abriak, N.E., Zentar, R. (2013) Strength and deformation properties of Dunkirk marine sediments solidified with cement, lime and fly ash. *Engineering Geology* **166**, 90-99.
291. Wang, L., Chen, L., Tsang, D.C.W., Li, J.S., Yeung, T.L.Y., Ding, S., Poon, C.S. (2018a) Green remediation of contaminated sediment by stabilization/solidification with industrial by-products and CO₂ utilization. *Science of the Total Environment* **631-632**, 1321-1327.
292. Wang, L., Kwok, J.S., Tsang, D.C., Poon, C.S. (2015a) Mixture design and treatment methods for recycling contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials* **283**, 623-632.
293. Wang, Y. B., Liu, C.W., Wang, S.W. (2015b) Characterization of heavy-metal-contaminated sediment by using unsupervised multivariate techniques and health risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **113**, 469-476.
294. Wang, Y., Duc, M., Cui, Y.J., Tang, A.M., Nadia, B., Sun, W.J., Ye, W.M. (2017) Aggregate size effect on the development of cementitious compounds in a lime-treated soil during curing. *Applied Clay Science* **136**, 58-66.
295. Wang, Y., Han, F., Mu, J. (2018b) Solidification/stabilization mechanism of Pb(II), Cd(II), Mn(II) and Cr(III) in fly ash based geopolymers. *Construction and Building Materials* **160**, 818-827.
296. Wang, Y., Yang, Z., Shen, Z., Tang, Z., Niu, J., Gao, F. (2011) Assessment of heavy metals in sediments from a typical catchment

- of the Yangtze river, China. *Environmental Monitoring and Assessment* **172**, 407-417.
297. Wanyika, H. (2014). Controlled release of agrochemicals intercalated into montmorillonite interlayer space. *The Scientific World Journal* **10**, 1-9.
298. Wen, J., Yi, Y., Zeng, G. (2016) Effects of modified zeolite on the removal and stabilization of heavy metals in contaminated lake sediment using BCR sequential extraction. *Journal of Environmental Management* **178**, 63-69.
299. Woszek, A., Zofka, A., Bandura, L., Franus, W. (2017) Effect of zeolite properties on asphalt foaming. *Construction and Building Materials* **139**, 247-255.
300. Wu, Z., Deng, Y., Liu, S., Liu, Q., Chen, Y., Zha, F. (2016) Strength and micro-structure evolution of compacted soils modified by admixtures of cement and metakaolin. *Applied Clay Science* **127**, 44-51.
301. Wuana, R.A., Okieimen, F.E. (2011) Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *International Scholarly Research Notices* **2011**, 20.
302. Xia, X., Dong, J., Wang, M., Xie, H., Xia, N., Li, H., Zhang, X., Mou, X., Wen, J., Bao, Y. (2016) Effect of water-sediment regulation of the Xiaolangdi reservoir on the concentrations, characteristics, and fluxes of suspended sediment and organic carbon in the Yellow River. *Science of The Total Environment* **571**, 487-497.
303. Yang, M., Paudel, S.R., Asa, E. (2020) Comparison of pore structure in alkali activated fly ash geopolymer and ordinary concrete due to alkali-silica reaction using micro-computed tomography, *Construction and Building Materials* **236**, 117524.
304. Yi, Y., Gu, L., Liu, S. (2015) Microstructural and mechanical properties of marine soft clay stabilized by lime-activated ground granulated blastfurnace slag. *Applied Clay Science* **103**, 71-76.
305. You, N., Liu, Y., Gu, D., Ozbakkaloglu, T., Pan, J., Zhang, Y. (2020) Rheology, shrinkage and pore structure of alkali-activated slag-fly ash mortar incorporating copper slag as fine aggregate, *Construction and Building Materials* **242**, 118029.
306. Youcai, Z. (2017) Chapter Eight - Solidification/Stabilization Process of Fly Ash. *Pollution Control and Resource Recovery:*

- Municipal Solid Wastes Incineration. *Bottom Ash and Fly Ash* 257-286.
307. Youcai, Z., Sheng, H. (2017) Chapter Four - Pollution Characteristics of Industrial Construction and Demolition Waste. *Pollution Control and Resource Recovery - Industrial Construction and Demolition Wastes*, 51-101.
308. Yuan, F., Chaffin, J.D., Xue, B., Wattrus, N., Zhu, Y., Sun, Y. (2018) Contrasting sources and mobility of trace metals in recent sediments of western Lake Erie. *Journal of Great Lakes Research* **44(5)**, 1026-1034.
309. Yuan, J., He, P., Jia, D., Yang, C., Yan, S., Yang, Z., Duan, X., Wang, S., Zhou, Y. (2016) Effect of curing temperature and SiO₂/K₂O molar ratio on the performance of metakaolinbased geopolymers, *Ceramics International* **42**, 16184-16190.
310. Zahra, A, Hashmi, M. Z, Malik, R. N, Ahmed, Z. (2013) Enrichment and geo-accumulation of heavy metals and risk assessment of sediments of the Kurang Nallah-feeding tributary of the Rawal Lake Reservoir, Pakistan. *Science of the Total Environment* **470-471**, 925-33.
311. Žak, R., Deja, J. (2015) Spectroscopy study of Zn, Cd, Pb and Cr ions immobilization on C-S-H phase. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **134**, 614-620.
312. Zakir, H.M., Shikazono, N. (2011) Environmental mobility and geochemical partitioning of Fe, Mn, Co, Ni, and Mo in sediments of an Urban River. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology* **3**, 116-126.
313. Zentar, R., Wang, D., Abriak, N.E., Benzerzour, M., Chen, W. (2012) Utilization of siliceous-aluminous fly ash and cement for solidification of marine sediments. *Construction and Building Materials* **35**, 856-863.
314. Zha, X., Ning, J., Saafi, M., Dong, L., Dassekpo, J.B.M., Ye, J. (2019) Effect of supercritical carbonation on the strength and heavy metal retention of cement-solidified fly ash. *Cement and Concrete Research* **120**, 36-45.
315. Zhang, C., Yu, Z., Zeng, G., Jiang, M., Yang, Z., Cui, F., Zhu, M., Shen, L., Hu, L. (2014) Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment International* **73**, 270-281

316. Zhang, Y.J., Wang, Y.C., Xu, D.L., Li, S. (2010) Mechanical performance and hydration mechanism. *Materials Science and Engineering A* **527**, 6574-6580.
317. Zhang, Y., Zhu, C., Liu, F., Yuan, Y., Wu, H., Li, A. (2019) Effects of ionic strength on removal of toxic pollutants from aqueous media with multifarious adsorbents: A review. *Science of The Total Environment* **646**, 265-279.
318. Zhang, Z.Q., Wang, J.J., Ali, A., DeLaune, R.D. (2016) Heavy metal distribution and water quality characterization of water bodies in Louisiana's Lake Pontchartrain Basin, USA. *Environmental Monitoring and Assessment* **188(11)**, 628.
319. Zhao, M., Wei, L., Zheng, Y., Liu, M., Wang, J., Qiu, Y. (2019) Structural effect of imidazolium-type ionic liquid adsorption to montmorillonite. *Science of the Total Environment* **666**, 858-864.
320. Zheng, D., Yang, H., Yu, F., Zhang, B., Cui, H. (2019) Effect of Graphene Oxide on the Crystallization of Calcium Carbonate by C₃S Carbonation. *Materials* **12(13)**, 2045.
321. Zheng, N., Wang, Q., Liang, Z., Zheng, D. (2008) Characterization of heavymetal concentrations in the sediments of three freshwater rivers in Huludao City, Northeast China. *Environmental Pollution* **154**, 135-142.
322. Zhong, H., Kraemer, L., Evans, D. (2012) Effects of aging on the digestive solubilization of Cu from sediments. *Environmental Pollution* **164**, 195-203.
323. Zhou, C.H., Keeling, J. (2013) Fundamental and applied research on clay minerals: from climate and environment to nanotechnology. *Applied Clay Science* **74**, 3-9.
324. Zhu, R., Chen, Q., Zhou, Q., Xi, Y., Zhu, J., He, H. (2016) Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Applied Clay Science* **123**, 239-258.
325. Zhu, Y., Fan, W., Zhou, T., Li, X. (2019) Removal of chelated heavy metals from aqueous solution: A review of current methods and mechanisms. *Science of The Total Environment* **678**, 253-266.
326. Zhuang, W., Gao, X. (2014) Assessment of heavy metal impact on sediment quality of the Xiaoqinghe estuary in the coastal Laizhou Bay, Bohai Sea: inconsistency between two commonly used criteria. *Marine Pollution Bulletin* **83**, 352-357.
327. Zonta, R., Botter, M., Cassin, D., Bellucci, L. G., Pini, R., Dominik, J. (2018) Sediment texture and metal contamination in the Venice

- Lagoon (Italy): A snapshot before the installation of the MOSE system. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **205**, 131-151.
328. Zsirka, B., Horváth, E., Makó, É., Kurdi, R., Kristóf, J. (2015) "Preparation and characterization of kaolinite nanostructures: reaction pathways, morphology and structural order", *Clay Minerals*, **50(3)**, 329-340.
329. Zuo, X., Wang, D., Zhang, S., Liu, Q., Yang, H. (2017) Effect of intercalation agents on morphology of exfoliated kaolinite. *Minerals* **7**, 249-261.



Dunja Rađenović rođena je 06.04.1990. u Novom Sadu. Osnovnu školu "Branko Radičević" je završila 2005. godine. U periodu od 2005-2009. godine pohađala je Gimnaziju "Laza Kostić" u Novom Sadu, opšti smer. Osnovne akademske studije hemije - kontrola kvaliteta i upravljanja životnom sredinom, na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, upisala je 2009. godine, nakon čega je 2014. godine završila master studije. Iste godine upisuje Doktorske akademske studije životne sredine na istom fakultetu, gde trenutno radi kao istraživač-saradnik. Pravač istraživanja je solidifikacija/stabilizacija različitog otpada i sedimenta zagađenog teškim metalima, testovi izluživanja i ispitivanje mikrostrukturnih karakteristika sedimenta. Autor i koautor je 2 rada u vodećim međunarodnim časopisima i preko 10 radova na međunarodnim i domaćim konferencijama.

Novi Sad, 2020. godina

Dunja Rađenović

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada: Doktorska disertacija

VR

Autor: Dunja Rađenović

Au

Mentor: Vanredni profesor dr Đurđa Kerkez

MN

Naslov rada: Uticaj starenja stabilizovanog i solidifikovanog sedimenta na strukturne karakteristike matriksa i izluživanje metala

NR

Jezik publikacije: srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda: srpski/engleski

JI

Zemlja publikovanja: Republika Srbija

ZP

Uže geografsko područje: AP Vojvodina

ZGP

Godina: 2020.

GO

Izdavač: Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

MA

Fizički opis rada: (6/226/329/51/59/-/-)

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

FO

Naučna oblast: hemija

NO

Naučna disciplina: Zaštita životne sredine

ND

Predmetna odrednica/Ključne reči: stabilizacija/solidifikacija, dugoročni tretman, testovi izluživanja, mikrostrukturne karakteristike.

UDK

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

ČU

Važna napomena: -

VN

Izvod: Predmet izučavanja ove disertacije obuhvatio je ispitivanje uticaja starenja stabilizovanog/solidifikovanog (S/S) sedimenta zagađenog teškim metalima i arsenom, i efikasnost primenjenih imobilizacionih agenasa (Portland cement, kreč, leteći pepeo, zeolit, montmorilonit i kaolinit) nakon dugogodišnjeg starenja S/S smeša. Shodno tome ispitana je dugoročna stabilnost i postojanost dobijenih S/S smeša sa aspekta izluživanja pomenutih metala, promene u mineraloškim i strukturnim karakteristikama, kao i uticaj sušenja i zrenja materijala na pomenute parametre. Istraživanja u disertaciji obuhvatila su dve faze. Prva faza imala je za cilj procenu rizika i početnu karakterizaciju netretiranog sedimenta primenom analize pseudo-ukupnog sadržaja metala kojom je utvrđen sadržaj metala u početnom uzorku sedimenta. Druga faza uključivala je primenu tretmana stabilizacije i solidifikacije na kontaminirani sediment dodavanjem različitih imobilizacionih agenasa. Analize su se vršile nakon 7 i 28 dana od primenjenog S/S tretmana, kao i nakon 7 godina sa ciljem da se utvrdi uticaj višegodišnjeg starenja i zrenja monolitnih smeša na mobilnost metala i strukturne karakteristike smeša. U okviru druge faze istraživanja ispitana je toksičnost S/S smeša primenom DIN i TCLP testova izluživanja, dok je test toksičnosti primenom bakterija *Vibrio Fischeri* doprineo u sagledavanju procene rizika S/S smeša po organizme. Nakon 28 dana i 7 godina korišćena je sekvencijalna ekstrakcija za određivanje mobilnost i biodostupnost metala u monolitnim matriksima. U cilju utvrđivanja mikrostrukturnih karakteristika sedimenta primenjena je rendgenska difrakciona analiza (XRD) za ispitivanje kristalnih struktura S/S smeša i detekciju mineralnog sastava. Pomoću elektronskog mikroskopa i energodisperzivnog detektora sa X-zrakom (SEM/EDS) određena je kvalitativna i kvantitativna distribucija metala i drugih elemenata od interesa, dok se za identifikaciju formiranih funkcionalnih grupa u monolitnim smešama primenio spektrometar sa infracrvenom Furijeovom

transformacijom (FTIR). Na osnovu dobijenih rezultata zaključeno je da se mobilnost teških metala i arsena značajno smanjila nakon 7 godina za smeše tretirane cementom (C5), krečom (L10), letećim pepelom (F30) i kaolinitom (K20), a efekat stabilizacije je pokazan transformacijom metala iz direktne toksične frakcije u stabilnije oblike. Smeše C5 i K20 ispoljavaju najmanje toksične efekte od svih smeša, jer je procenat inhibicije na bioluminiscentnim bakterijama manji od 13%, dok je u pogledu izdržljivosti monolitna smeša C5 pokazala najveću pritisnu čvrstoću od svih smeša. Dobijeni podaci su neprocenjivi za dobijanje stvarnog uvida u dugoročnu efikasnost primenjenog tretmana i mogućnost bezbedne upotrebe ili odlaganja dobijenih S/S smeša sa aspekta zaštite životne sredine, kao i ekonomski i ekološki prihvatljivog upravljanja opasnim otpadom.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN Veća: 15.11.2018.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik: dr Božo Dalmacija, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu

Član: dr Đurđa Kerkez, vanredni profesor, Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, mentor

Član: dr Srđan Rončević, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu

Član: dr Dragana Tomašević Pilipović, vanredni profesor, Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu

Član: dr Miljana Prica, redovni profesor, Fakultet tehničkih nauka 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: Dunja Radjenovic

AU

Mentor: Associate Professor dr Djurdja Kerkez

MN

Title: Influence of aging of stabilized and solidified sediment on the structural characteristics of the matrix and metal leaching

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: 2020.

PY

Publisher: Authors reprint

PU

Publ.place: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovica 3

PP

Physical description: (6/226/329/51/59/-/-)

(chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)

PD

Scientific field: Chemistry

SF

Scientific discipline: Environmental protection

SD

Subject/Key words: stabilization/solidification, long-term treatment, leaching tests, microstructural characteristics

UC

Holding data: Department of Chemistry (Library), Novi Sad, Trg Dositeja Obradovica 3

HD

Note: -

N

Abstract: The subject of study in this dissertation included to investigate the effect of aging of stabilized/solidified (S/S) sediment contaminated with heavy metals and arsenic, and the efficacy of the applied immobilization agent (Portland cement, lime, fly ash, zeolite, montmorillonite and kaolinite) after long-term aging of S/S mixtures. The long - term stability and stability of the obtained S/S mixtures from the aspect of leaching of the mentioned metals, changes in mineralogical and structural characteristics, as well as the influence of drying and maturation of the material on the mentioned parameters were examined. The research in the dissertation included two phases. The first phase aimed at risk assessment and initial characterization of untreated sediment using pseudo-total metal content analysis which determined the metal content in the initial sediment sample. The second phase involved applying stabilization and solidification treatments to the contaminated sediment by adding various immobilizing agents. The analyzes were performed after 7 and 28 days from the applied S/S treatment, as well as after 7 years in order to determine the influence of perennial aging and maturation of monolithic mixtures on metal mobility and structural characteristics of the mixtures. In the second phase of the study, the toxicity of S/S mixtures using DIN and TCLP leaching tests was examined, while the toxicity test using bacteria *Vibrio Fischeri* contributed to the assessment of the risk of S/S mixtures to organisms. After 28 days and 7 years, sequential extraction was used to determine the mobility and bioavailability of metals in monolithic matrices. In order to determine the microstructural characteristics of the sediment, x-ray diffraction analysis (XRD) was used to examine the crystal structures of S/S mixtures and to detect the mineral composition. The qualitative and quantitative distribution of metals and other elements of interest was determined using an electron microscope and an energy-dispersive X-ray detector (SEM / EDS), while an infrared Fourier transform

spectrometer(FTIR) was used to identify the formed functional groups in monolithic mixtures. Based on the obtained results, it was concluded that the mobility of heavy metals and arsenic decreased significantly after 7 years for mixtures treated with cement (C5), lime (L10), fly ash (F30) and kaolinite (K20), and the stabilization effect was shown by transformation of metals from direct toxic fractions into more stable forms. Mixtures C5 and K20 exhibit the least toxic effects of all mixtures, because the percentage of inhibition on bioluminescent bacteria is less than 13%, while in terms of durability, the monolithic mixture C5 showed the highest compressive strength of all mixtures. The obtained data are invaluable for gaining real insight into the long-term efficiency of the applied treatment and the possibility of safe use or disposal of the obtained S/S mixtures from the aspect of environmental protection, as well as economically and ecologically acceptable hazardous waste management.

AB

Accepted by the Scientific Board on: 15.11.2018.

ASB

Defended:

DE

Thesis defended board:

(Degree/Name/Surname/Title/Faculty)

DB

President: dr Bozo Dalmacija, Full Professor, Faculty of Science, Novi Sad

Member: dr Djurdja Kerkez, Associate Professor, Faculty of Science, Novi Sad,
mentor

Member: dr Srdjan Roncevic, Full Professor, Faculty of Science, Novi Sad

Member: dr Dragana Tomasevic Pilipovic, Assistant Professor, Faculty of Science, Novi Sad

Member: dr Miljana Prica, Full Professor, Faculty of Technical Sciences, Novi Sad

Овај Образац чини саставни део докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта који се брани на Универзитету у Новом Саду. Попуњен Образац укоричити иза текста докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта.

План третмана података

Назив пројекта/истраживања
УТИЦАЈ СТАРЕЊА СТАБИЛИЗОВАНОГ И СОЛИДИФИКОВАНОГ СЕДИМЕНТА НА СТРУКТУРНЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ МАТРИКСА И ИЗЛУЖИВАЊЕ МЕТАЛА
Назив институције/институција у оквиру којих се спроводи истраживање
а) Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет, Трг Доситеја Обрадовића 3, 21000 Нови Сад б) Институт БиоСенс, Истраживачко-развојни институт за информационе технологије биосистема у Новом Саду, др Зорана Ђинђића 1, 21000 Нови Сад
Назив програма у оквиру ког се реализује истраживање
<ul style="list-style-type: none"> • Докторска дисертација • Пројекат у оквиру ког је рађена докторска дисертација: Унапређење ремедијационих технологија и развој метода за процену ризика загађених локалитета, евиденциони број пројекта III43005
1. Опис података
<p>1.1 Врста студије</p> <p><u>Докторска дисертација</u></p> <p><i>Укратко описати тип студије у оквиру које се подаци прикупљају</i></p> <p>Подаци су прикупљени у оквиру израде докторске дисертације <i>Утицај старења стабилизованог и солидификованог седимента на структурне карактеристике матрикса и излуживање метала</i>. Докторска дисертација рађена је у оквиру пројекта финансираног од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја чији је шири циљ унапређење метода ремедијације седимента и порне (оцедне) воде (III43005).</p>

1.2 Врсте података

а) квантитативни

б) квалитативни

1.3. Начин прикупљања података

а) анкете, упитници, тестови

б) клиничке процене, медицински записи, електронски здравствени записи

в) генотипови: навести врсту _____

г) административни подаци: навести врсту _____

д) узорци ткива: навести врсту _____

ђ) снимци, фотографије: Фотографије приликом испитивања микроструктурних карактеристика С/С смеша.

е) текст, навести врсту преглед литературе

ж) мапа, навести врсту _____

з) остало: лабораторијски експерименти и мерења

1.3 Формат података, употребљене скале, количина података

1.3.1 Употребљени софтвер и формат датотеке:

а) Excel фајл, датотека .xlsx, .csv

б) SPSS фајл, датотека _____

в) PDF фајл, датотека pdf

д) Текст фајл, датотека .docx

е) JPG фајл, датотека .jpg, .tif

ф) Остало, фајлови аналитичких инструмената коришћених за обраду узорака - Excel, Word, ASC, QPS

1.3.2. Број записа (код квантитативних података)

а) број варијабли 10

б) број мерења (испитаника, процена, снимака и сл.) 2000-3000

1.3.3. Поновљена мерења

а) да

б) не

Уколико је одговор да, одговорити на следећа питања:

- а) временски размак између поновљених мера је 48 часова
- б) варијабле које се више пута мере односе се на испитиване концентрације метала
- в) нове верзије фајлова који садрже поновљена мерења су инкорпориране у постојеће фајлове

Напомене:

Да ли формати и софтвер омогућавају дељење и дугорочну валидност података?

а) Да

б) Не

Ако је одговор не, образложити

2. Прикупљање података

2.1 Методологија за прикупљање/генерисање података

2.1.1. У оквиру ког истраживачког нацрта су подаци прикупљени?

- а) експеримент: анализа стабилованих и солидификованих смеша у циљу праћења промена излужених концентрација метала и структурних карактеристика матрикса након вишегодишњег старења
- б) корелационо истраживање: регресиона и мултиваријантна анализа прикупљених експерименталних података
- ц) анализа текста: прикупљање података из литературе
- д) остало: Фотографије приликом испитивања микроструктурних карактеристика монолитних смеша

2.1.2 Навести врсте мерних инструмената или стандарде података специфичних за одређену научну дисциплину (ако постоје).

ICP-MS, Скенирајућа електронска микроскопија са енергодисперзивном рендгенском спектроскопијом (SEM/EDS), XRD дифрактометар, Трансмитујући електронски микроскоп, Quantachrome инструмент, Пенетрометар, EPA; TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure), DIN 38414-4 (German Organisation for Standardisation).

2.2 Квалитет података и стандарди

2.2.1. Третман недостајућих података

а) Да ли матрица садржи недостајуће податке? Да Не

Ако је одговор да, одговорити на следећа питања:

а) Колики је број недостајућих података?

б) Да ли се кориснику матрице препоручује замена недостајућих података? Да Не

в) Ако је одговор да, навести сугестије за третман замене недостајућих података

2.2.2. На који начин је контролисан квалитет података? Описати

Квалитет података је контролисан на основу статистичке процене добијених резултата, одбацивањем екстремних резултата и поређењем експерименталних и теоријских података.

2.2.3. На који начин је извршена контрола уноса података у матрицу?

Контрола уноса података у матрицу је извршена статистичком контролом изведеног резултата.

3. Третман података и пратећа документација

3.1. Третман и чување података

3.1.1. Подаци ће бити депоновани у Репозиторијум докторских дисертација на Универзитету у Новом Саду

3.1.2. URL адреса: <https://cris.uns.ac.rs/searchDissertations.jsf>

3.1.3. DOI _____

3.1.4. Да ли ће подаци бити у отвореном приступу?

а) Да

б) Да, али после ембарга који ће трајати до

в) Не

Ако је одговор не, навести разлог

3.1.5. Подаци неће бити депоновани у репозиторијум, али ће бити чувани.

Образложење

3.2 Метаподаци и документација података

3.2.1. Који стандард за метаподатке ће бити примењен?

3.2.1. Навести метаподатке на основу којих су подаци депоновани у репозиторијум.

Ако је потребно, навести методе које се користе за преузимање података, аналитичке и процедуралне информације, њихово кодирање, детаљне описе варијабли, записа итд.

3.3 Стратегија и стандарди за чување података

3.3.1. До ког периода ће подаци бити чувани у репозиторијуму?

3.3.2. Да ли ће подаци бити депоновани под шифром? Да Не

3.3.3. Да ли ће шифра бити доступна одређеном кругу истраживача? Да Не

3.3.4. Да ли се подаци морају уклонити из отвореног приступа после извесног времена?

Да Не

Образложити

4. Безбедност података и заштита поверљивих информација

Овај одељак МОРА бити попуњен ако ваши подаци укључују личне податке који се односе на учеснике у истраживању. За друга истраживања треба такође размотрити заштиту и сигурност података.

4.1 Формални стандарди за сигурност информација/података

Истраживачи који спроводе испитивања с људима морају да се придржавају Закона о заштити података о личности

(https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_zastiti_podataka_o_licnosti.html)

и одговарајућег институционалног кодекса о академском интегритету.

4.1.2. Да ли је истраживање одобрено од стране етичке комисије? Да Не

Ако је одговор Да, навести датум и назив етичке комисије која је одобрила истраживање

4.1.2. Да ли подаци укључују личне податке учесника у истраживању?

Да Не

Ако је одговор да, наведите на који начин сте осигурали поверљивост и сигурност информација везаних за испитанике:

- a) Подаци нису у отвореном приступу
- б) Подаци су анонимизирани
- ц) Остало, навести шта

5. Доступност података

5.1. Подаци ће бити

a) јавно доступни

б) доступни само уском кругу истраживача у одређеној научној области

ц) затворени

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести под којим условима могу да их користе:

Уз претходну комуникацију и писмено одобрење власника података

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести на који начин могу приступити подацима:

Добијањем шифре од власника података за приступ подацима који су похрањени на Репозиторијуму Универзитета у Новом Саду

5.4. Навести лиценцу под којом ће прикупљени подаци бити архивирани.

Ауторство - некомерцијално

6. Улоге и одговорност

6.1. Навести име и презиме и мејл адресу власника (аутора) података
Дуња Рађеновић, [e-mail: dunja.radjenovic@dh.uns.ac.rs](mailto:dunja.radjenovic@dh.uns.ac.rs)

6.2. Навести име и презиме и мејл адресу особе која одржава матрицу с
подацима
Дуња Рађеновић, [e-mail: dunja.radjenovic@dh.uns.ac.rs](mailto:dunja.radjenovic@dh.uns.ac.rs)

6.3. Навести име и презиме и мејл адресу особе која омогућује приступ
подацима другим истраживачима
Дуња Рађеновић, [e-mail: dunja.radjenovic@dh.uns.ac.rs](mailto:dunja.radjenovic@dh.uns.ac.rs)