

Solidifikacija/stabilizacija sedimenta vodotoka Krivaja zagađenog metalima

Milena B. Dalmacija¹, Božo D. Dalmacija¹, Dejan M. Krčmar¹, Miljana Đ. Prica², Ljiljana M. Rajić¹, Srđan D. Rončević¹, Olivera Gavrilović³

¹Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad, Srbija

²Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad, Srbija

³JKP „Vode Vojvodine“, Novi Sad, Srbija

Izvod

Vodotok Krivaja je najduže prirodno vodno telo (109 km) koje se celom svojom dužinom nalazi na teritoriji AP Vojvodine (Srbija). Na osnovu holandske direktive za kvalitet sedimenta ustanovljeno je da je sediment Krivaje izuzetno zagađen bakrom i cinkom. Rezultati sekvencijalne ekstrakcione procedure su ukazali da ovi metali pokazuju umerenu opasnost po akvatičnu sredinu čime je pokazano da jedan kriterijum za procenu kvaliteta sedimenta nije dovoljan. Za remedijaciju ovog sedimenta odabran je tretman solidifikacije/stabilizacije (S/S) lokalnom glinom sa visokim kapacitetom katjonske izmene (70,2 meq/100g) i velikom specifičnom površinom ($630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Ova tehnologija, koja uključuje mešanje vezivnog materijala sa kontaminiranim materijalom, štiti životnu sredinu imobilisujući štetne komponente. Radi procene dugoročnog ponašanja S/S smeša, rađeni su testovi izluživanja u skladu sa ANS (American National Standard) difuzionim testom u periodu od 90 dana. Dobijeni rezultati ukazali su da glina efikasno vrši imobilizaciju ovih metala. Takođe, rezultati sekvencijalne ekstrakcije S/S smeša, ukazali su da su metali u smešama skoro potpuno imobilisani i ne predstavljaju rizik za životnu sredinu.

Ključne reči: sediment; solidifikacija/stabilizacija; metali; izluživanje.

Dostupno na Internetu sa adresе časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Brz tehnološki razvoj, povećana emisija polutanata u životnu sredinu i intenzivna eksploracija površinskih voda uslovili su degradaciju vodnih resursa, a samim tim i degradaciju kvaliteta sedimenta utičući na kvalitet celokupnog ekosistema. Potreba za analizom sedimenta proistekla je iz činjenice da sediment pokazuje snažno izraženu aktivnost za jonsku izmenu i adsorpciono-sorpcione procese vezivanja toksičnih jedinjenja i da na taj način predstavlja rezervoar toksičnih i perzistentnih jedinjenja dominantno antropogenog porekla. Zagađen sediment ima direktni negativan uticaj na faunu dna i predstavlja potencijalan dugotrajan izvor polutanata koji mogu nepovoljno da utiču na živi svet i ljudе kroz lanac ishrane, putem vode ili direktnog kontakta. Jednom kontaminiran sediment može postati izvor sekundarnog zagađenja, kada usled promene uslova u vodenom sistemu (poplave, acidifikacija, itd.) sorbovani polutanti bivaju desorbovani i vraćeni u vodenu fazu gde ponovo predstavljaju opasnost [1,2]. Takođe, zagađeni sediment može da utiče na kvalitet podzemnih voda što predstavlja poseban problem zbog njihove moguće upotrebe kao resursa vode za piće.

Prepiska: B.D. Dalmacija, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Srbija.

E-pošta: bozo.dalmacija@dh.uns.ac.rs

Rad primljen: 31. oktobar, 2011

Rad prihvaćen: 23. decembar, 2011

NAUČNI RAD

UDK 550.4(497.113Krivaja):546.3:504

Hem. Ind. 66 (4) 469–478 (2012)

doi: 10.2298/HEMIND111031110D

Poreklo metala u sedimentu može biti kako antropogeno tako i prirodno (geochemijsko). Metali predstavljaju opasnost za sediment, akvatične ekosisteme, ali i za čoveka zbog izražene tendencije inkorporacije u sediment, perzistentnosti, toksičnosti i sposobnosti bioakumulacije. Metali koji imaju geochemijsko poreklo, uobičajeno se nalaze u manje pristupačnim ili sasvim nepristupačnim oblicima. Sa druge strane, metali koji su u sediment dospeli iz antropogenih izvora se najčešće nalaze u oblicima koji su relativno lakše biodostupni. Podaci o ukupnom sadržaju metala, odnosno o takozvanom pseudo-ukupnom sadržaju često nisu dovoljni da definišu njihove potencijalne negativne uticaje i biodostupnost. Poznato je da toksičnost i mobilnost metala u sedimentu u velikoj meri zavisi od forme u kojoj su oni vezani (kompleksirani sa organskim ligandima, vezani za minerale, itd.) [1–3]. Korišćenje ukupne koncentracije metala u sedimentu kao mere njihove toksičnosti i sposobnosti da se bioakumuliraju je prilično problematična jer različiti sedimenti pokazuju različit stepen biodostupnosti za isti ukupni sadržaj metala [4]. Zbog toga je neophodno pored ukupne koncentracije metala odrediti njihovu raspodelu u različitim fazama sedimenta. Najzastupljenija metoda kojom je to moguće odrediti je sekvencijalna ekstrakcionala procedura (SEP). Sekvencijalna ili frakcionala ekstrakcija je metoda kojom se sukcesivnom primenom ekstrakcionih sred-

stava rastuće ekstrakcione moći, selektivno rastvaraju sasvim određene, specifično vezane frakcije teških metala iz istog uzorka geološkog materijala (sedimenta ili zemljišta). Princip sekvencijalne ekstrakcije zasniva se na shvatanju da metali mogu da formiraju sa čvrstom fazom sedimenta veze različite jačine i da te veze mogu biti postupno raskinute, delovanjem reagenasa rastuće jačine. Prednost ovog analitičkog postupka je u tome što omogućava istovremeno sagledavanje raspodele metala u različitim fazama sedimenta, što se ne može postići primenom pojedinačnih ekstrakcionih metoda [5]. Nedostaci ove metode su pre svega promenljiva efikasnost ekstrakcije, nedovoljno razdvajanje pa čak i preklapanje pojedinih frakcija, ali i pored toga ova metoda je široko zastupljena u današnjoj naučnoj javnosti [4–7].

Metali se u sedimentu mogu naći u nekoliko frakcija i u zavisnosti od toga za koju su fazu vezani pokazuju različit stepen mobilnosti: a) faza rastvorna u kiselinama (RAS) koju čine izmenljivi metali i metali vezani za karbonate (najlakše dostupna, najmobilnija); b) redukovana faza (RED) koja sadrži metale vezane za gvođe i mangan oksihidrokside (frakcija umereno mobilnih metala, oslobađaju se usled promene u redukcionim uslovima); c) oksidovana faza (OKS) koja predstavlja metale vezane za organsku materiju i sulfide (oslobađaju se pod oksidacionim uslovima) i rezidualna faza (REZ) koja sadrži najmanje interesantne metale sa aspekta mobilnosti i potencijalne toksičnosti jer su to metali vezani za minerale [4–7].

Informacije o mogućem riziku prisustva metala koji je prisutan u izmenljivoj i karbonatnoj frakciji, odnosno u prvoj fazi sekvencijalne ekstrakcije daje tzv. kôd procene rizika (KPR). Prema ovom kodu, ako je procenat ove frakcije <1% nema rizika za vodene sisteme, 1–10% postoji nizak rizik, 11–30% umeren rizik, 31–50% visok rizik i >50% veoma visok rizik [8].

U zavisnosti od stepena zagađenja sediment je nekad neophodno podvrgnuti određenim tretmanima remedijacije. Iako su tehnike za remedijaciju zemljišta u velikoj meri razvijene, malo se zna o remedijaciji sedimenta. Osobine sedimenta se mogu u velikoj meri razlikovati od osobina zemljišta i tehnologije adekvatne za zemljište ne moraju odgovarati sedimentu [9]. Veoma je važno pri tome napraviti balans između zaštite životne sredine i ekonomske efikasnosti. Remedijacione tehnike često su ekonomski neprihvatljive zbog velike zapremine zagađenog sedimenta, ali i zbog izuzetno visokih cena [10].

Izbor odgovarajuće metode za remedijaciju sedimenta zavisi od specifičnih karakteristika datog sedimenta, koncentracija metala u pojedinim frakcijama, koncentracije i tipa polutanata koje treba ukloniti, kao i od krajnje upotrebe kontaminiranog sedimenta. Kontaminanti se mogu izolovati da bi se minimizirao njihov dalji tok i negativno dejstvo po okolinu, da se smanji permeabilnost sedimenta, itd. Međutim, neophodno je

voditi računa o velikoj specifičnosti sedimenta u zavisnosti od mesta uzorkovanja pa su nužne i modifikacije koje će uključiti sve relevantne karakteristike datog mesta koje utiču na toksičnost metala. Jedna od metoda remedijacije je imobilizacija, odnosno solidifikacija/stabilizacija (S/S). Pojam solidifikacije/stabilizacije je opšti pojam koji se koristi za opisivanje širokog spektra tehnika koje služe da transformišu otpad u oblike koji će biti manje problematični po životnu sredinu [10,11]. Obično je glavni cilj solidifikacije da se otpad pretvori u oblik koji je lakši za rukovanje i odlaganje, uz istovremeno minimiziranje štetnog potencijala smanjivanjem površine otpada koja je u kontaktu sa životnom sredinom. Solidifikacija/stabilizacija je prema Američkoj agenciji za zaštitu životne sredine (USEPA), okarakterisana kao najbolje dostupna tehnika za tretman opasnog i drugih vrsta otpada i kao jedna od najprimenjivijih tehnologija u ovoj oblasti [10,11]. Efikasnost imobilizacionih postupaka najčešće se prati korišćenjem tzv. testova „izluživanja“, odnosno određivanjem koncentracije metala koji su u toku određenog vremena iz imobilisane faze prešli u mobilnu fazu gde se smatraju potencijalno opasnim i biodostupnim. Krajnji cilj svakog testa izluživanja je mogućnost procene adekvatnosti primene određene imobilizacione, odnosno remedijacione tehnike. Ovde je korišćen semi-dinamički difuzioni test ANS 16.1 [12], jer se njegovom primenom dobija podatak o kumulativno izluženoj koncentraciji nakon 90 dana, a ne kao kod nekih testova samo jedan rezultat (engl. *toxicity characteristic leaching procedure – TCLP; synthetic precipitation leaching procedure – SPLP; waste extraction test – WET*).

S obzirom na to da metode pogodne za remedijaciju sedimenta nisu dovoljno razvijene i da je korišćenje pseudo-ukupne koncentracije metala nedovoljno za procenu stvarne dostupnosti metala i procenu kvaliteta sedimenta, ciljevi ovog rada su:

- određivanje stepena zagađenja sedimenta vodo-toka Krivaja na osnovu holandske direktive,
- određivanje distribucije metala u sedimentu i njihove potencijalne mobilnosti na osnovu metoda sekvencijalne ekstrakcije u netretiranom i tretiranom sedimentu,
- određivanje efikasnosti imobilizacionog tretmana, solidifikacije/stabilizacije za metale u sedimentu i
- određivanje dominantnog mehanizma izluživanja metala iz tretiranih smeša.

MATERIJAL I METODE

Predmet rada

Vodotok Krivaja, jeste najduže prirodno vodno telo (109 km) koje se celom svojom dužinom nalazi na teritoriji AP Vojvodine. Prvi radovi na vodotoku Krivaja izvodili su se davne 1886. godine kada je prvi put prokopan kanal od Lovćenca do mesta Pačir. Narednih go-

dina vršeno je proširivanje kanala, a već 1906. godine dolazi do prvog čišćenja tog sistema pri čemu je prokopana današnja trasa samo sa manjim dimenzijama (dno 1,0 m, nagib kosine 0,75). Ovako izgrađen kanal rekonstruisan je u svojoj istoriji u više navrata. Godine 1942. rekonstruisana je celi kanalska mreža, a u periodu od 1957–1960 god. izgrađeni su mostovi, propusti, kaskade, čuvarnice i drugi objekti duž celog kanala čime je uspostavljena regulacija čitavog sistema.

Vodotok Krivaja je podeljen na gornji i donji tok kod naselja Zobnatica, i sačinjen je od glavnog kanala koji prima veće i manje sporedne kanale.

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

Važan segment vodotoka Krivaja predstavljaju akumulaciona jezera od kojih je najveće i svakako najznačajnije akumulaciono jezero „Zobnatica“. Veštačka akumulacija Zobnatica je formirana u najnižem delu doline reke Krivaja izgradnjom zemljane brane dužine 296 i visine 7 m, čime je dobijena ukupna zapremina akumulacije od 4.830.000 m³ vode pri maksimalnom nivou jezera od 98,00 m n.m. Snabdevanje vodom akumulacije najvećim delom je od strane vodotoka Krivaje gde se iz pravca Žednika ulivaju objedinjene grane ovog kanala, a kao izvor vode značajne su i atmosferske padavine i podzemne vode (u priobalju Krivaje i akumulacije Zobnatica podzemna voda se nalazi na dubini od 1,5 do 3 m). Akumulacija se koristi za navodnjavanje i sportske aktivnosti.

Na osnovu ranijih rezultata monitoringa vode vodotoka Krivaja [13], ustanovljeno je da kvalitet vode Krivaje ne odgovara propisanoj kategoriji vodotoka (Krivaja pripada IIa/IIb klasi, a kod Bačke Topole III klasi), što je na prvom mestu posledica priticanja neprečišćenih komunalnih i industrijskih otpadnih voda. Vodotok Krivaja, prema datim podacima o kvalitetu vode, na deonicu nizvodno od Bačke Topole spada u IV klasu [14].

Prema Agenciji za zaštitu životne sredine razvijen je indikator životne sredine za oblast voda koji je namenjen izveštavanju javnosti, stručnjaka i donosioca političkih odluka (lokalna samouprava, državni organi), a koji se zasniva na metodi *Water Quality Index (Development of a Water Quality Index)*. Na osnovu toga voda Krivaje je okarakterisana kao veoma lošeg kvaliteta, tj. vode koje svojim kvalitetom nepovoljno deluju na životnu sredinu, i mogu se upotrebljavati samo posle primene posebnih metoda prečišćavanja [15].

U Krivaju se direktno ili indirektno ulivaju: otpadne vode industrijskog sektora (66%), komunalne otpadne vode (24%) i vode od poljoprivrede (10%, svinjogojske farme). Najveća koncentracija zagađivača je na lokaciji većih gradova lociranih na Krivaji. Otpadne vode poljoprivrede i komunalne otpadne vode sadrže znatne koncentracije metala, čime bi se mogla objasniti visoka koncentracija bakra i cinka u ispitivanim uzorcima [13].

Uzorkovanje, karakterizacija uzoraka sedimenta i gline

Rezultati su proistekli iz projekta koji je sproveden 2011. godine na Prirodnno-matematičkom fakultetu, Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Univerziteta u Novom Sadu pod nazivom Pilot projekat deponovanja toksičnog sedimenta iz Krivaje.

Na osnovu prethodnog istraživanja [13] utvrđeno je da je na lokaciji Feketić-1 najveće zagađenje sedimenta bakrom i cinkom i iz tog razloga je ova lokacija odabrana za ponovnu procenu kvaliteta sedimenta vodotoka Krivaja i za procenu mogućnosti njegove remedijacije. Uzorkovano je sa *Eijkelkamp core* uzorkivačem. Uzorak je odmah smešten u plastičnu kutiju (15 cm×15 cm i 20 cm dubine) koja je prethodno isprana kiselinom. Uzorci su čuvani na 4 °C i transportovani u laboratoriju i gde je analiza urađena u roku od sedam dana [16]. Sadržaj organske materije je određen gubitkom žarenjem u skladu sa standardnom procedurom i iznosio je 4,48±0,1 [17]. pH vrednost sedimenta je određena u skladu sa ASTM D 4972-01 [18] i bila je 7,3±0,4. Prikazane vrednosti predstavljaju srednju vrednost tri merenja.

Granulometrijska analiza sedimenta je urađena u skladu sa ISO 11277 [19] i dala je sledeće rezultate u procentima: 29 (<2 µm), 51 (2–63 µm) i 20 (>63 µm).

Pseudo-ukupni sadržaj metala u sedimentu određen je nakon metode mikrotalasne digestije prema standardnoj proceduri [20].

Da bi se uradila analiza distribucije metala u sedimentu primenjena je modifikovana BCR (*Community Bureau of Reference of European Union*) sekvenčialna ekstrakcionala procedura [21] polaznih uzoraka sedimenta i tretiranih smeša koje su korišćene za ispitivanje mogućnosti primene S/S tretmana ($RSD < 5\%$, $n = 3$). Ova ekstrakcija se sastoji iz četiri ekstrakcionala koraka: prvi (sircetna kiselina, 0,11 M, pH 2,85; 16 h), drugi (hidrosilamin-hidrohlorid, 0,5 M, pH 1,5, 16 h), treći (8,8 M H₂O₂, 2×1 h; 1 M NH₄CH₃COO, pH 2) i četvrti (kisela digestija u carskoj vodi). Odstupanje ukupne koncentracije dobijene sabiranjem četiri koraka sekvenčialne ekstrakcione procedure i koncentracije dobijene određivanjem pseudoukupnog sadržaja metala u sedimentu je 10%, što je u skladu sa literaturnim podacima [22]. Sve vrednosti su izražene u odnosu na suvu materiju.

Na osnovu prethodnih istraživanja [23] odabrani agens za solidifikaciju/stabilizaciju bio je autohtona gлина sa lokalitetom ciglana Potisje, Kanjiža u okolini vodotoka Krivaje. Sastav korišćene gline je bio sledeći (mas.%):

SiO_2 (55,7), Al_2O_3 (14,91), Fe_2O_3 (5,78), MgO (2,86), CaO (5,9), Na_2O (0,83), K_2O (0,14), SO_3 (0,22), TiO_2 (0,8) i gubitak žarenjem (10,58%). Karakteristike gline su sledeće: specifična površina: $630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, kapacitet katjon-ske izmene: 70,2 meq/100g, granulometrijski sastav: 46,1% čestica manjih od 2 μm , 28,8% čestica manjih od 0,4 μm i 0,3% čestica većih od 250 μm .

Priprema S/S smeša i test izluživanja ANS 16.1

Sediment sa početnom vlagom 73% osušen je na 105 °C do suva. Zatim je agens u odnosu 5, 10, 20, 50 i 80 mas.% mešan sa sedimentom.

Nakon homogenizacije, svakoj smeši je dodat optimalni sadržaj vode i zatim su kompaktirane u skladu sa ASTM D1557-00 [24], obezbeđujući pritisak od 2700 kN m/m^2 (56,000 ft lbf/ft³). Zatim su smeše smeštene u inertne plastične vrećice i ostavljene da odstope 28 dana na temperaturi od 20 °C. Nakon toga, smeše su isećene tako da se dobiju kocke dimenzija $3 \pm 0,3 \text{ cm}^3$, pa su zatim podvrgnute semi-dinamičkom ANS 16.1 testu [12]. Takođe, u svim smešama je nakon 28 dana analiziran pseudo-ukupni sadržaj metala. Ovaj test je izведен na sobnoj temperaturi sa deionizovanom vodom kao agensom za izluživanje. Uzorci su smešteni u inertne plastične mrežice i postavljeni u visećem položaju u plastičnu posudu sa destilovanom vodom, pri čemu je odnos tečnost/čvrsto (L/S) bio 10:1 (l kg^{-1}). Test je rađen pod semidinamičkim uslovima pri čemu su uzorci potapani u svež rastvor deionizovane vode nakon 2, 7, 24, 48, 72, 96, 120, 456, 1128 i 2160 h, a u rastvoru, nakon izluživanja i filtriranja na membranskom filtru (0,45 μm), određena je koncentracija metala.

Pseudo-ukupna koncentracija metala, koncentracija metala u fazama sekvencijalne ekstrakcije i koncentracije metala u rastvoru nakon izluživanja su analizirane AAS (Perkin Elmer AAnalyst™ 700) ili ICP-MS (Perkin Elmer Sciex Elan 5000) u zavisnosti od koncentracije u skladu sa standardnim procedurama [25,26].

REZULTATI I DISKUSIJA

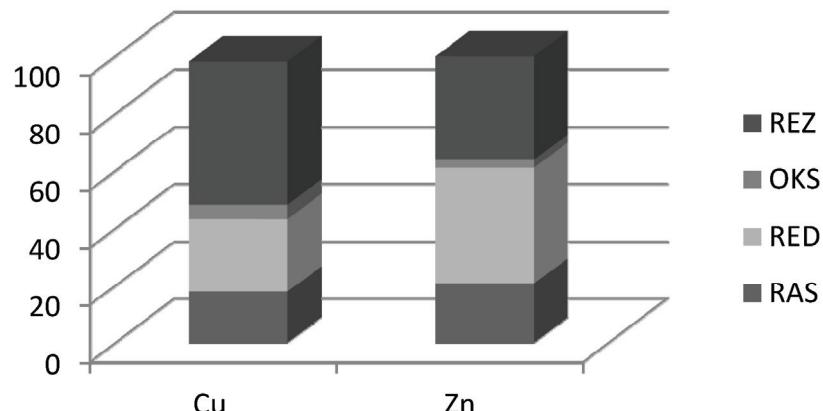
„Pseudo“- ukupni sadržaj metala

Kvalitet sedimenta određen je u skladu sa holandskom metodologijom klasifikacije [27], u nedostatku nacionalne legislative. Holandska regulativa obuhvata dve numeričke vrednosti: ciljnu i interventnu. Ciljna vrednost je niža vrednost, osnovna koncentracija ispod koje se zna ili predpostavlja da element/jedinjenje ne utiču na prirodne osobine sedimenta. Interventna vrednost je viša vrednost, maksimalna tolerantna koncentracija iznad koje se zahteva remedijacija. Ove dve vrednosti za metale zavise od sadržaja gline i organske materije. U skladu sa holandskim sistemom, klase i vrednosti su definisane za „standardni“ sediment, sa 10% organske materije i 25% gline. Pri oceni kvaliteta sedimenta vrednosti za standardni sediment se prevede u vrednosti za aktuelni sediment na osnovu određenog sadržaja organske materije (izmerene kao izgubljeni procenat mase nakon volatilizacije, računato preko suve mase sedimenta) i sadržaja gline (maseni procenat čestica manjih od 2 μm). Uz pomoć matematičkog modela koji su razvili DHV (Dwars, Heederik i Verhey), koncentracije metala su prvo korigovane na standardni sediment i zatim klasifikovane u skladu sa holandskim sistemom. Konačno, kvalitet sedimenta je određen na osnovu parametra koji je bio u najlošijoj, najvećoj kategoriji, kako to predviđa model.

Utvrđeno je da je sediment Krivaje izuzetno zagađen bakrom i cinkom (192 mg kg^{-1} Cu i 1218 mg kg^{-1} Zn), i kao takav predstavlja izuzetan rizik za životnu sredinu i zdravlje ljudi, uzimajući u obzir pre svega, namenu ovog vodotoka. Prema holandskoj direktivi sediment je klase 4 i sedimentu ovakvih karakteristika, neophodna je remedijacija.

Sekvencijalna ekstrakciona procedura

Rezultati sekvencijalne ekstrakcije za polazni sediment prikazane su na slici 1. Udeo Cu i Zn je 18 i 22% u



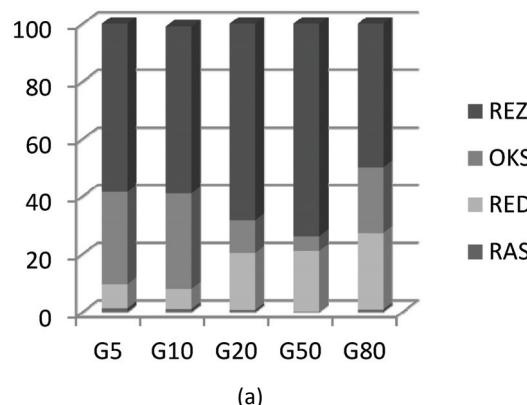
Slika 1. Distribucija Cu i Zn metodom sekvencijalne ekstrakcije u netretiranom sedimentu.

Figure 1. Distribution of Cu and Zn in sequentially extracted fractions of untreated sediment sample.

rastvorljivoj fazi, redom. Prema kôdu procene rizika, u polaznom sedimentu Krivaje bakar i cink pokazuju umeren rizik. Oba metala se u visokom procentu nalaze u redukovanoj fazi, Cu (25%) i Zn (40%), što ukazuje da se ovi metali mogu ponašati umereno mobilno, odnosno da se mogu oslobođiti pri promeni oksido-redukcionih uslova. I druge studije ukazale su na slično vezivanje ovih metala za labilne frakcije [4,8,21,28].

Poređenje rezultata dobijenih različitim procenama kvaliteta sedimenta (holandska direktiva, SEP) pokazalo je da su oni ponekad kontradiktorni, što je u skladu sa literaturnim podacima [29–32]. Koncentracije metala u sedimentu ukazuju na prisustvo ozbiljnog zagađenja jer su uzorci klase 4. Prema holandskoj regulativi, sediment klase 4 je neprihvatljivog kvaliteta i zahteva hitnu reakciju u smislu izmulfavanja, odlaganja u specijalne rezervoare i ako je moguće, remedijaciju. Jedna od osnovnih prednosti holandskog sistema klasifikacije je korekcija na sadržaj organske materije i gline što na neki način prilagođava preporuku ispitivanom sedimentu. A sa druge strane, ukoliko posmatramo procenu potencijalne dostupnosti metala (indikacija zagađenja), na osnovu rezultata SEP možemo zaključiti da je dostupnost umerena a nikako alarmantna kao u prethodnom kriterijumu. Naravno, nedostatak prvog kriterijuma je pre svega zasnovanost na ukupnim koncentracijama kontaminanta, pa i pored korekcije procenjen rizik često prevazilazi stvarni rizik. Jednostavan pristup i samo jedan pristup nije dovoljan u oceni kvaliteta sedimenta. Trebalo bi uključiti dodatne aspekte koji bi jasnije definisali način vezivanja metala za pojedine frakcije u sedimentu što će u mnogome tačnije predvideti njihovu mobilnost, potencijalnu toksičnost i biodostupnost, ali i uvesti dodatne kriterijume (testove toksičnosti, aspekt radioaktivnosti, itd.) [29].

Na osnovu rezultata sekvenčalne procedure u tretranim uzorcima, može se zaključiti da se u pojedinim smešama značajno smanjio deo cinka i bakra u prvoj, karbonatnoj fazi koja je ujedno i najproblematičnija jer je najlakše dostupna i najmobilnija.



(a)

Dominantan je deo cinka i bakra u rezidualnoj fazi, što ga praktično čini nedostupnim za akvatične sisteme (Zn 35–58%, Cu 58–73%) (slika 2). Bakar (Cu) u svim smešama sa glinom, sudeći po KPR [8], pokazuje nizak rizik po vodenu sredinu, jer je zastupljen u karbonatnoj frakciji sa manje od 2%. Cink (Zn) sa druge strane, u smešama sa 5 i 10% gline skoro je u jednakom procentu vezan za karbonatnu frakciju kao i u polaznom sedimentu (21 i 18%), ali se sa povećanjem udela gline ovaj procenat smanjuje, sve do smeše sa 80 % gline gde je ipak prisutan sa 10% u rastvorljivoj frakciji.

ANS 16.1 test

ANS 16.1 test [12] korišćen u ovom eksperimentu, koristi Fikovu difuzionu teoriju i obezbeđuje vrednosti o brzini difuzije koji mogu da omoguće procenu efikasnosti S/S tretmana na osnovu određivanja koeficijenata difuzije D_e i indeksa izluživanja LX prema jednačinama:

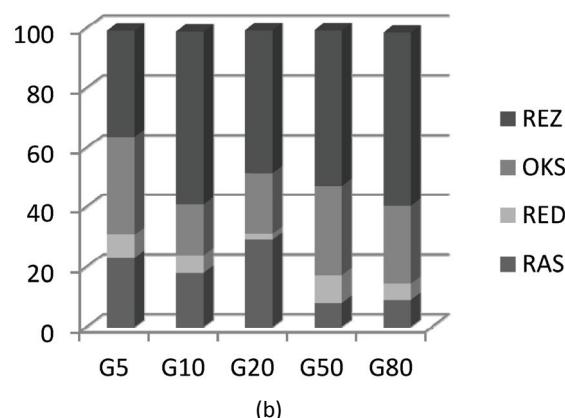
$$D_e = \pi \left[\frac{a_n / A_0}{(\Delta t)_n} \right]^2 \left[\frac{V}{S} \right]^2 T_n \quad (1)$$

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

Kada se odrede D_e vrednosti korišćenjem prethodne jednačine može se odrediti i indeks izluživanja (LX) koji je negativan logaritam stvarnog koeficijenta difuzije. Vrednost LX data je sledećom jednačinom :

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

gde je n broj određenih perioda izluživanja, a m ukupan broj pojedinačnih perioda izluživanja.



(b)

Slika 2. Raspodela Cu (a) i Zn (b) metodom sekvenčalne ekstrakcije u tretranim uzorcima.

Figure 2. Distribution of Cu (a) and Zn (b) in sequentially extracted fractions of treated samples.

LX vrednosti se mogu uzeti kao kriterijum za korišćenje i odlaganje S/S tretiranog otpada [33]. Za LX vrednosti iznad 9, tretman se smatra efikasnim i S/S tretiran otpad adekvatan za „kontrolisanu upotrebu”, na primer rehabilitaciju kamenoloma, zatvaranje laguna, osnova za puteve. Za LX vrednosti između 8 i 9, S/S tretiran otpad može se odlagati u sanitарne deponije. S/S otpad sa vrednostima manjim od 8 smatra se neadekvatnim za odlaganje.

Kumulativni procenti izluženog bakra i cinka u netretiranom sedimentu su 10,1% za bakar i 13,2% za cink što ukazuje na mogućnost primene ANS 16.1 testa jer je gornja granica primenljivosti ovog testa 20% [12]. Kumulativni procenti izluženog bakra u smešama sa glinom su u opsegu 0,001% (smeša sa 80% gline) do 0,15% (smeša sa 10% gline), a u smešama sa cinkom i glinom su u opsegu 0,06% (smeša sa 80% gline) do 0,10% (smeša sa 10% gline). Ukoliko poredimo ove podatke sa kumulativno izluženim metalima u netretiranim uzorcima vidimo da je došlo do značajnog smanjenja procenta izluženih metala. Ukoliko kumulativne izlužene koncentracije Cu i Zn (tabela 1) poredimo sa koncentracijama koje za otpad propisuje Evropska Unija [34] (100 mg Cu kg⁻¹ i 200 mg Zn kg⁻¹) dolazimo do zaključka da se sve smeše sedimenta i gline mogu smatrati inertnim otpadom, te se može zaključiti da je tretman bio efikasan za oba metala. Ovo potvrđuje literaturne podatke da glina pokazuje dobra metal imobilizaciona svojstva [35–39].

Tabela 1. Kumulativna izlužena koncentracija metala, Σc_s u mg kg⁻¹, iz S/S smeša nakon tretmana u odnosu na početnu koncentraciju

Table 1. Cumulative metal concentration, Σc_s in mg kg⁻¹, leached from S/S mixtures after the treatment with respect to initial concentration

Metal	G5	G10	G20	G50	G80
Cu	0,223	0,297	0,204	0,086	0,020
Zn	0,426	0,369	0,617	0,490	0,197

Nakon tretmana sa glinom, postoji nekoliko mogućih mehanizama koji su odgovorni za imobilizaciju metala: precipitacija; inkluzija (fizička inkapsulacija ili hemijska inkluzija) ili sorpcija na glini. Proces solidifikacije rezultira različitim hemijskim promenama. Hemijsko vezivanje metala može podrazumevati transformaciju rastvornih oblika metala u nerastvorne oblike, dok druge promene mogu dovesti do inkorporiranja metala mehanizmom adsorpcije [9,37,38,40]. Hemijska stabilnost solidifikovanih/stabilizovanih materijala zavisi od hemijskih osobina kako matriksa tako i rastvora koji vrši izluživanje. Zato bi trebalo za ove smeše ispitati ponašanje u akcidentnim situacijama (uslovima kiselih kiša, velikog organskog opterećenja) ili uslovima koji bi oponašali njihovo ponašanje na primer na deponijama.

Najvažniji procesi koji utiču na mobilizaciju kontaminanata su rastvaranje i desorpcija, budući da u neravnotežnim uslovima kakvi vladaju u životnoj sredini postoji kompeticija između procesa vezivanja i otpuštanja [3,40]. Pored osnovnih hemijskih mehanizama i hemijski oblik kontaminanta određuje njegove karakteristike izluživanja. Takođe, metali imaju težnju da grade stabilne kompleksne prisutne u vodi, zemljištu ili vezivnim sredstvima koja se koriste. Kompleksni oblici metala su obično visokorastvorni i stoga se oslobođaju mnogo brže od nekompleksiranih oblika. U slučaju teških metala, oksidacija obično povećava izluživanje dok redukcija ima suprotan efekat. Čvrstu i rastvorenu organsku materiju i huminske supstance čine kompleksni molekuli koji imaju velik afinitet za vezivanje teških metala [3,40,41]. Prisustvo ovih molekula često se izražava kao rastvoreni organski ugljenik (engl. dissolved organic carbon – DOC). Prisustvo DOC može povećati izluživanje metala za nekoliko redova veličina. Kao rezultat, uspostaviće se nova raspodela između metala vezanih za DOC i slobodnih metala. Organske materije su veoma prisutne u prirodnim materijalima (zemljište i sediment) i o tome treba voditi računa prilikom procene mogućnosti primene određenog tretmana remedijacije (da li će biti u kontaktu sa organskom materijom itd). Takođe, jonska jačina rastvora u proizvodu i njegovoj okolini utiče na rastvorljivost komponenata iz proizvoda. Najčešće, velika jonska jačina povećava izluživanje kontaminanata. Druge komponente prisutne u rastvoru takođe mogu izazvati povećano izluživanje usled kompleksiranja, mogućnost stvaranja koloidnih grupacija kao i biovezivanje metala za čvrsti materijal kada mikroorganizmi ili biljke učestvuju u vezivanju metala za čvrstu fazu [40].

U tabeli 2 dati su srednji difuzioni koeficijenti i indeksi izluživanja za S/S smeše sa glinom.

Tabela 2. Srednji difuzioni koeficijenti, \bar{D}_e , i indeksi izluživanja LX

Table 2. Mean diffusion coefficients \bar{D}_e , and leaching indices LX

Smeša	Cu		Zn	
	$D_e / 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	LX	$D_e / 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	LX
G5	7,1	12,1	1,1	12,9
G10	15	11,8	1,1	12,9
G20	9,2	12,0	3,6	12,4
G50	3,7	12,4	5,3	12,3
G80	0,37	13,4	1,5	12,8

Prema literaturnim podacima [42] koeficijenti difuzije metala iz S/S smeša se generalno kreću od vrednosti za veoma mobilne metale (oko $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) do vrednosti oko i manje od $10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ za metale praktično imobilisane u S/S smešama. Na osnovu rezultata u tabeli 2 može se zaključiti da tretman efikasan za imo-

bilizaciju oba metala, jer se koeficijenti difuzije kreću u opsegu $1,5 \times 10^{-12}$ do $3,7 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, što ukazuje da su metali praktično imobilisani u S/S smešama, čak i sa niskim udelom imobilizacionog agensa.

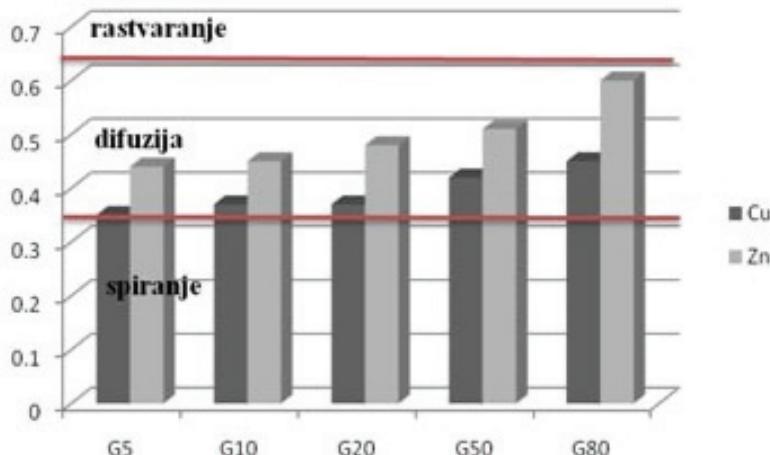
Sa aspekta LX vrednosti, tretman se smatra efikasnim, sve S/S smeše mogu imati kontrolisanu upotrebu, jer su indeksi izluživanja u ospegu 11–13,4 za oba metala [33].

Mehanizam koji kontroliše izluživanje metala iz S/S smeša određuje se modelom difuzione teorije koji su razvili Groot i van der Sloot [43]. Vrednosti nagiba iz zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena su prikazani na slici 3. Prema vrednosti nagiba iz zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala, B_t (mg m^{-2}), i vremena može se odrediti mehanizam izluživanja:

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

nju i na kompleksne interakcije organske materije prisutne u sedimentu, glini i vodi koja zbog snažno izražene tendencije vezivanja metala značajno utiče na njihovu sudbinu. Fizičko-hemijski, hemijski i biohemski procesi, u ovim kompleksnim sistemima će svakako biti predmet daljih istraživanja.

Krajnji cilj primene ovog remedijacionog tretmana bila bi mogućnost termičkog tretmana sedimenta sa glinom radi dobijanja, na primer, cigli ili crepa, ali za ovu vrstu primene su neophodna dalja ispitivanja u smislu karakterizacije njihovih fizičkih, hemijskih i mehaničkih osobina. Ovaj remedijacioni tretman se pokazao efikasnim u smislu imobilizacije metala koji se nalaze u smeši u veoma visokim koncentracijama i različito su raspodeljeni u fazama sedimenta što je svakako posebno pogodno sa tehnno-ekonomskog aspekta primenjivosti same metode.



Slika 3. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za S/S smeše.

Figure 3. The leaching mechanism determined by the value of the slope from graph of the cumulative metals fraction leached dependence of time for the S/S mixtures sample.

U svim smešama gline i sedimenta dominantan mehanizam izluživanja je difuzija, sa vrednostima nagiba od 0,35 do 0,60, što još jednom potvrđuje efikasnost primjenjenog tretmana. Mehanizam izluživanja koji je dominantan u ovom slučaju ukazuje da je izluživanje metala u ovom slučaju veoma sporo i da tokom dužeg vremenskog perioda ne bi trebali očekivati značajnije izlužene koncentracije metala. Ovo je u skladu sa literaturnim podacima za metale u S/S stabilizovanim uzorcima zemljišta i sedimenta [32,37,38].

Dalja istraživanja treba da budu usmerena na detaljniju analizu s ciljem rasvetljavanja inkapsulacije metala u strukturu smeše (uvođenjem savremenih metoda analize: XRD i SEM-EDX), kao i na interakciju sedimenta, vode i gline bilo da je reč o adsorpciono-sorpcionim procesima, redoks procesima i procesima stvaranja kolloidnih micela. Takođe bi trebalo obratiti posebnu paž-

ZAKLJUČAK

Na osnovu pseudo-ukupnog sadržaja metala u sedimentu Krivaje ustanovljena je njegova ozbiljna kontaminacija bakrom i cinkom u koncentracijama koje zahtevaju remedijaciju sedimenta prema Holandskoj direktivi. Procedura sekvenčne ekstrakcije pokazala je da ova dva metala pokazuju umeren rizik, sa procenom u karbonatnoj frakciji 18, odnosno 22%. Nakon tretmana, udeo ova dva metala u prvoj frakciji se smanjuje (Cu manje od 2%, Zn 10%).

Na osnovu primjenjenog semi-dinamičkog testa izluživanja kumulativne izlužene frakcije ova dva metala su u opsegu 0,001% (smeša sa 80% gline) do 0,15% (smeša sa 10% gline) za bakar, a za cink su u opsegu 0,06% (smeša sa 80% gline) do 0,10% (smeša sa 10% gline).

U pogledu koeficijenata difuzije može se zaključiti da je tretman efikasan za imobilizaciju oba metala, jer se koeficijenti difuzije kreću u opsegu $1,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ do $3,7 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, što ukazuje da su metali praktično imobilisani u S/S smešama, čak i sa niskim udelom imobilizacionog agensa. Sa aspekta *LX* vrednosti, sve S/S smeše mogu imati kontrolisanu upotrebu, jer su indeksi izluživanja u opsegu 11,8–13,4 za oba metala. U svim smešama gline i sedimenta dominantan mehanizam izluživanja je difuzija, sa vrednostima nagiba od 0,35 do 0,60, što još jednom potvrđuje efikasnost primjenjenog tretmana i može se očekivati da se vrlo mala količina kontaminanta izluži u životnu sredinu u toku vremena.

Na osnovu izvedenih ispitivanja utvrđeno je da se tehnika solidifikacije/stabilizacije može uspešno koristiti za tretman toksičnog sedimenta iz Krivaje, a koji sadrži nedozvoljene količine bakra i cinka. Kao agens za ovaj tretman se može koristiti lokalna glina, koja se pokazala vrlo efikasnom u imobilizaciji ovih metala.

Jedan od daljih pravaca istraživanja u ovoj oblasti bi trebalo biti rešavanje problema nagomilavanja iskorišćenog prirodnog adsorbenta nakon tretmana, mogućnost njegovog trajnog odlaganja, njegove regeneracije, ali i mogućnost primene ove smeše u izradi građevinskih materijala.

Zahvalnost

Istraživanja su finansirana od strane Ministarstva za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj (Projekat III43005 i TR37004).

LITERATURA

- [1] D.L. Wise, D.J. Trantolo, E.J. Cichon, H.I. Inyang, U. Stottmeister (Eds.), *Remediation Engineering of Contaminated Soils*, Marcel Decker, NY, USA, 2000.
- [2] C. Gleyzes, S. Tellier, M. Astruc, Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures *Trend Anal Chem.* **21** (2002) 451–467.
- [3] T. Zoumis, A. Schimdt, L. Grigorova, W. Calmano, Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *Sci. Total Environ.* **266** (2001) 195–202.
- [4] E. Pertsemli, D. Voutsas, Distribution of heavy metals in Lakes Doirani and Kerkini, Northern Greece, *J. Hazard. Mater.* **148** (2007) 529–537.
- [5] A. Sahuquillo, A. Rigol, G. Rauret, Overview of the use of leaching/ extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends Anal. Chem.* **22** (2003) 152–159.
- [6] K.F. Mossop, C.M. Davidson, Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. *Anal. Chim. Acta* **478** (2003) 111–118.
- [7] J. Hlavay, T. Prohaska, M. Weisz, W.W. Wenzel, G.J. Stinngeder, Determination of trace elements bond to soils and sediment fractions. *Pure Appl. Chem.* **76** (2004) 415–442.
- [8] C.K. Jain, Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India, *Wat. Res.* **38** (2004) 569–578.
- [9] C.N. Mulligan, R.N. Yong, B.F. Gibbs, An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments, *J. Hazard. Mater.* **85** (2001) 145–163.
- [10] USEPA *Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites*, (2005) EPA-540-R-05-012 Office of Solid Waste and Emergency Response OSWER 9355.0-85 ,December 2005.
- [11] R.D. Spence, C. Shi, *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [12] ANS (American National Standard) ANSI/ANS-16.1. American National Standard for the Measurement of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes by a Short-Term Tests Procedure, ANSI/ANS-16.1. American National Standards Institute, New York, NY, 1986..
- [13] B. Dalmacija, M. Bećelić, D. Krčmar, V. Pešić, S. Rončević, J. Agbaba, J. Tričković, S. Maletić, A. Tubić, J. Molnar, M. Dalmacija, Lj. Božović, S. Ugarčina, M. Watson, Analiza vode i sedimenta vodotoka Krivaja, Departman za hemiju PMF, Novi Sad, 2008.
- [14] Službeni glasnik RS, 31, Pravilnik o opasnim materijama u vodama, 1982.
- [15] US EPA United States Environmental Protection Agency. Current National Recommended Water Quality Criteria, United States Environmental Protection Agency, 2005.
- [16] US EPA (United States Environmental Protection Agency), Methods for collection, storage and manipulation of sediments for chemical and toxicological analyses. Technical Manual, EPA-823-B-01-002, Office of Science & Technology, Office of Water, Washington, DC, 2001.
- [17] Netherlands Normalisation Institute, NEN 5754:1994 Determination of organic matter content in soil as loss-on-ignition, 1994.
- [18] ASTM D4972-01, Annual Book of ASTM Standards, vol. 04.08, American Society for Testing and Materials, Soil and Rock, 2007.
- [19] ISO 11277, Soil quality – Determination of particle size distribution in mineral soil material – Method by sieving and sedimentation, 1998
- [20] USEPA Method 3051a. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and, Revision 1, 2007.
- [21] A. Guevara-Riba, A. Sahuquillo, R. Rubio, G. Rauret, Assessment of metal mobility in dredged harbour sediments from Barcelona, Spain. *Sci. Total Environ.* **321** (2004) 241–255.
- [22] K. Fytianos, A. Lourantou, Speciation of elements in sediment samples collected at lakes Volvi and Koronia, N. Greece, *Environ. Int.* **30** (2004) 11–17.
- [23] M. Dalmacija, Procena potencijala remedijacije sedimenta kontaminiranog metalima primenom imobilizacionih agenasa, doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 2010.
- [24] ASTM D1557-00. 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, ASTM, Philadelphia, 2000.
- [25] NEN 5758:1990 – Determination of copper content by atomic absorption spectrometry (flame technique).
 - [26] NEN 5759:1990 – Determination of Zinc Content by Atomic Absorption Spectrometry (flame technique).
 - [27] Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate-General for Environmental Protection. Circular on target values and intervention values for soil remediation, Netherlands Goverment Gazette 39, 2000.
 - [28] S.R. Stephens, B.J. Alloway, A. Parker, J.E. Carter, M.E. Hodson, Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation. *Environ. Pollut.* **114** (2001) 407–413.
 - [29] B. Dalmacija, M. Prica, I. Ivancev-Tumbas, A. van der Kooij, S. Roncevic, D. Krčmar, I. Bikit, I. Teodorovic, Pollution of the Begej Canal sediment-metals, radioactivity and toxicity assessment, *Environ. Int.* **32** (2006) 606–615.
 - [30] M. Prica, B. Dalmacija, S. Rončević, D. Krčmar, M. Bečelić, A comparison of sediment quality results with acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) ratio in Vojvodina (Serbia) sediments, *Sci. Total Environ.* **389** (2008) 235–244.
 - [31] M.B. Velimirović, M.Dj. Prica, B.D. Dalmacija, S.D. Rončević, M.B. Dalmacija, M.Dj. Bečelić, J.S. Tričković, Characterisation, availability, and risk assessment of the metals in sediment after aging, *Water Air Soil Pollut.* **214** (2011) 219–229.
 - [32] M. Dalmacija, M. Prica, B. Dalmacija, S. Roncevic, M. Klasnja, Quantifying the environmental impact of As and Cr in stabilized/solidified materials, *Sci. Total Environ.* **412–413** (2011) 366–374.
 - [33] Environment Canada, Proposed Evaluation Protocol for Cement-Based Solidified Wastes, Environmental Protection Series, Report No. EPS 3/HA/9, 1991.
 - [34] Official Journal of the European Communities, L11, Council Decision 2003/33/EC of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC, 2003.
 - [35] K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* **140** (2008) 114–131.
 - [36] P. Sipos, T. Németh, V. Kovács Kis, I. Mohai, Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases, *Chemosphere* **73** (2008) 461–469.
 - [37] D. Dermatas, D.H. Moon, N. Menounou, X. Meng, R. Hires, An evaluation of arsenic release from monolithic solids using a modified semi-dynamic leaching test, *J. Hazard. Mater.* **B116** (2004) 25–38.
 - [38] D.H. Moon, D. Dermatas, An evaluation of lead leachability from stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions, *Eng. Geol.* **85** (2006) 67–74.
 - [39] E. Koutsopoulou, D. Papoulis, P. Tsolis-Katagas, M. Kornaros, Clay minerals used in sanitary landfills for the retention of organic and inorganic pollutants, *Appl. Clay Sci.* **49** (2010) 372–382.
 - [40] A. Fairbrother, R. Wenstel, K. Sappington, W. Wood Framework for metals risk assessment, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **68** (2007) 145–227.
 - [41] E.B.M. Güngör, M. Bekbölet, Zinc release by humic and fulvic acid as influenced by pH, complexation and DOC sorption, *Geoderma* **159** (2010) 131–138.
 - [42] J.S. Nathwani, C.R. Phillips, Leachability of Ra-226 from uranium mill tailings consolidated with naturally occurring materials and/or cement: II. Analysis based on mass transport equation, *Water, Air, Soil Pollut.* **14** (1980) 389–402.
 - [43] G.J. de Groot, Van der Sloot, in: *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed wastes*, T.M. Gilliam, C.C. Wiles, Eds., Vol. 2, ASTM STP 1123, ASTM, PA, 1992, p. 149.

SUMMARY

SOLIDIFICATION/STABILIZATION OF METAL POLLUTED SEDIMENT OF KRIVAJA RIVER

Milena B. Dalmacija¹, Božo D. Dalmacija¹, Dejan M. Krčmar¹, Miljana Đ. Prica², Ljiljana M. Rajić¹, Srđan D. Rončević¹, Olivera Gavrilović³

¹University of Novi Sad, Faculty of Sciences, Novi Sad, Serbia

²University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Novi Sad, Serbia

³JKP "Vode Vojvodine", Novi Sad, Serbia

(Scientific paper)

The Krivaja River is the longest natural water body (109 km) that flows completely within the borders of Serbian province of Vojvodina. In the absence of national legislation, the sediment quality was assessed in accordance with the Dutch classification methodology. It was found that the river sediment is highly contaminated with copper and zinc (192 and 1218 mg kg⁻¹, respectively), and as such is an extreme risk to the environment and human health. The solidification/stabilization (S/S) treatment with local clay, that has high capacity of cation exchange 70.2 meq/100 g and specific surface area of 630 m² g⁻¹, was employed for remediation of the contaminated sediment. The sequential extraction procedure showed that the copper and zinc have medium risk for the environment, with the percentage in the carbonate fraction of 18 and 22%, respectively. The results of sequential extraction are not in full agreement with the results of pseudo-total metal concentration in the sediment, which only confirms that the total metal concentration is not sufficient to define the real danger to the environment. Based on the pseudo-total metals concentration, the sediment is of Class 4 (Dutch standards). However, judging from the results of sequential extraction, the metals show medium risk. Obviously, these results have to be taken into account in the assessment of the sediment quality, remediation procedures and sediment disposal in general. After the treatment, the proportion of these two metals in the first fraction is significantly reduced (Cu less than 2%, Zn 10%) in most of samples. In order to determine the long-term behavior of S/S mixtures, leaching tests were conducted in accordance with semi-dynamic ANS diffusion test for 90 days. The results indicated that clay can effectively immobilize Cu and Zn: the cumulative leached fraction of copper in mixtures with clay was in the range from 0.001% (mixture with 80% clay) to 0.15% (mixture with 10% clay), and the cumulative leached fraction of zinc in the range of 0.06% (mixture with 80% clay) to 0.10% (mixture with 10% clay). The diffusion coefficients, ranging from 1.5×10^{-12} to 3.7×10^{-14} cm² s⁻¹, showed an effective immobilization of both metals which suggests that these metals are practically immobilized in S/S mixtures even if the level of clay is low. From the point of LX values, all S/S mixtures can be used for the controlled utilization, because the leaching indices ranged from 11.8 to 13.4 for both metals. In all clay and sediment mixtures the dominant leaching mechanism is diffusion (slope values of 0.35 to 0.60), which once again confirms the effectiveness of the applied treatment and can be expected that only a very small amount of contaminants would leach into the environment over time. Future research is heading in the direction of troubleshooting the accumulation of used natural adsorbent after treatment, the possibility of permanent disposal, its regeneration or the possibility of its application as construction material.

Keywords: Sediment • Solidification/stabilization • Metals • Leaching