

UNIVERZA V LJUBLJANI  
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA  
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Damjen KOSTIČ

**UPORABA HIDRAVLIČNIH VEZIV PRI  
STABILIZACIJI TAL, ONESNAŽENIH Z BAKROM**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2012

UNIVERZA V LJUBLJANI  
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA  
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Damjen KOSTIČ

**UPORABA HIDRAVLIČNIH VEZIV PRI STABILIZACIJI TAL,  
ONESNAŽENIH Z BAKROM**

DIPLOMSKO DELO  
Univerzitetni študij

**USAGE OF HYDRAULIC BINDERS IN STABILIZATION OF SOIL  
POLLUTED WITH COPPER**

GRADUATION THESIS  
University studies

Ljubljana, 2012

Diplomsko delo predstavlja zaključek Univerzitetnega študija agronomije. Opravljeno je bilo na Centru za pedologijo in varstvo okolja (CPVO) Oddelka za agronomijo, Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik: prof. dr. Ivan Kreft  
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Član: prof. dr. Domen Leštan  
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Član: prof. dr. Blaž Cigić  
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo

Datum zagovora:

Diplomsko delo je plod lastnega raziskovalnega dela. Podpisani se strinjam z objavo svoje naloge v polnem obsegu in tekstu na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete.

Izjavljam, da je naloga, ki sem jo oddal v elektronski obliki, identična tiskani verziji.

Kostič Damjen

## KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dn
DK	UDK 504.5:546.56(043.2)
KG	težke kovine/baker/stabilizacija/cement/imobilizacija/stabilizacija
KK	AGRIS P33
AV	KOSTIČ, Damjen
SA	LEŠTAN, Domen (mentor)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo
LI	2012
IN	UPORABA HIDRAVLIČNIH VEZIV PRI STABILIZACIJI TAL, ONESNAŽENIH Z BAKROM
TD	Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP	X, 39 str., 6 pregl., 5 sl., 78 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AL	

Pri solidifikaciji/stabilizaciji (S/S) s strupenimi elementi onesnažene zemljine v okolici stare Cinkarne Celje s hidravličnimi vezivi, smo zaznali problem S/S bakra. Celokupno koncentracijo bakra smo izmerili po ekstrakciji z zlatotopko kot povprečje koncentracij iz treh homogeniziranih vzorcev tal vzeti iz 4-6 podvorcev tal v okolici stare Cinkarne Celje. Koncentracije bakra so močno presegle kritično imisijsko vrednost določeno po Ur. L. RS št. 68/1996 in so znašale  $7614 \pm 236$  mg/kg. Ekstrakcijski test z deionizirano vodo (ETDV) je pokazal na povečano koncentracijo vodne ekstrakcije bakra, po S/S pa so bile vrednosti bakra pod 0.6 mg/kg določene po slovenski zakonodaji (Ur. l. RS, št. 34/2008). Rezultati testa toksično značilnega izpiranja (TCLP), so pokazali, da se je izluževanje bakra statistično značilno zmanjšalo v vseh cementnih formulacijah in doseglo vrednosti nižje od 25 mg/L. Masni difuzijski tok je pokazal, da se je iz večine cementov in dodatkov po S/S, difuzivnost bakra povečala. Statistično značilno zmanjšanje pa se je izkazalo pri cementni formulaciji s KAC. Rezultati so pokazali, da se pri stabilizaciji zemljine s cementi in dodatki izluži le malo bakra, ter tako potrdili primernost metode za remediiranje tal onesnaženih z bakrom.

## KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn  
DC UDC 504.5:546.56(043.2)  
CX heavy metals/copper/stabilization/cement/imobilization/stabilization  
CC AGRIS P33  
AU KOSTIČ, Damjen  
AA LEŠTAN, Domen (supervisor)  
PP SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101  
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Agronomy  
PY 2012  
TI USAGE OF HYDRAULIC BINDERS IN STABILIZATION OF SOIL  
POLLUTED WITH COPPER  
DT Graduation thesis (Univerity studies)  
NO X, 39 p., 6 tab., 5 fig., 78 ref.  
LA sl  
AL sl/en  
AB

After solidification/stabilization (S/S) of potentially toxic element polluted soils surrounding the immediate area of smelter plant Celje, we noticed problems with S/S of copper. Total copper concentrations were  $7614 \pm 236$  mg/kg as measured with extraction with aqua regia solution. Data represents the average concentration obtained from analysis of three homogenised samples taken from 4-6 subsample at Cinkarna brownfield sampling point. Such high concentration exceed Slovenian regulatory limits (Ur. l. RS št. 68/1996) by many times.

DW test showed an increase in water extractable copper however after S/S procedure concentrations of copper showed a decline and were below the 0.6 mg/kg limit as specified by the Slovenian legislation (Ur. l. RS, no. 34., 2008). TCLP results showed a statistically significant reduction of extractable copper in all S/S mixes in comparison to the original soil. Concentrations were lower than the US EPA regulatory limit of 25 mg/L. Mass transfer showed an increase in copper difusivity from nearly all S/S mixes compared to the original soil. Only CAC and it's corresponding additives showed a marked copper difusivity reduction. Results nontheless showed that only a small amount of copper would be expected to leach into the environment from S/S products (monoliths). Based on the results we have established usability and suitability of aforementioned S/S method in stabilization of copper polluted soils.

## KAZALO VSEBINE

Ključna dokumentacijska informacija	III
Key words documentation	IV
Kazalo preglednic	VI
Kazalo slik	VII
Okrajšave in simboli	VIII
Okrajšave in simboli	VIII
Slovarček	IX
<b>1 UVOD</b>	<b>1</b>
1.1 POVOD ZA IZDELAVO DIPLOMSKE NALOGE	2
1.2 DELOVNA HIPOTEZA	2
<b>2 PREGLED OBJAV</b>	<b>3</b>
2.1 ONESNAŽEVANJA TAL	3
<b>2.1.1. Procesi onesnaževanja tal</b>	<b>3</b>
2.2 PTE KOT ONESNAŽEVALCI	4
2.3 BAKER	6
2.4 METODE REMEDIACIJE TAL, ONESNAŽENIH S PTE	7
<b>2.4.1 Stabilizacija/solidifikacija</b>	<b>7</b>
2.5 DEJAVNIKI STABILIZACIJE/SOLIDIFIKACIJE PTE – PRIMER BAKRA	8
2.6 APLIKACIJE S/S TEHNOLOGIJE	11
2.7 ONESNAŽENOST TAL CELJSKE KOTLINE V REPUBLIKI SLOVENIJI	12
<b>3 MATERIALI IN RAZPRAVA</b>	<b>14</b>
3.1 MATERIALI	14
<b>3.1.1 Tla</b>	<b>14</b>
<b>3.1.2 Cementi in dodatki</b>	<b>14</b>
3.2 EKSPERIMENTALNE METODE	15
<b>3.2.1 Metoda remediacije tal</b>	<b>15</b>
<b>3.2.2 Priprava stabiliziranih vzorcev tal</b>	<b>17</b>
<b>3.2.3 Mehanska trdnost</b>	<b>17</b>
<b>3.2.4 Ekstrakcijski test z deionizirano vodo</b>	<b>17</b>
<b>3.2.5 Ekstrakcijski test TCLP</b>	<b>17</b>
<b>3.2.6 Masni tok Cu</b>	<b>18</b>
3.3 ANALITSKE METODE	18
<b>3.3.1 Celokupna koncentracija Cu v tleh</b>	<b>18</b>
3.4 STATISTIČNE METODE	19
<b>3.4.1 Statistična analiza</b>	<b>19</b>
<b>4 REZULTATI IN RAZPRAVA</b>	<b>20</b>
4.1 ONESNAŽENOST ZEMLJINE Z CU	20
4.2 MEHANSKA TRDNOST	20
4.3 EKSTRAKCIJSKI TEST Z DEIONIZIRANO VODO	21
4.4 EKSTRAKCIJSKI TEST TCLP	22
4.5 MASNI TOK Cu	23
<b>5 RAZPRAVA IN SKLEPI</b>	<b>25</b>
5.1 RAZPRAVA	25
5.2 SKLEPI	31
<b>6 POVZETEK</b>	<b>32</b>
<b>7 VIRI</b>	<b>33</b>
<b>ZAHVALA</b>	

## KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica: 1: Zasnova različnih cementnih formulacij. Vsi izračuni razen cementnih dodatkov temeljijo na suhih vzorcih tal.....	16
Preglednica: 2 Celokupna koncentracija bakra, v vzorcih tal.....	20
Preglednica: 3 Rezultati ekstrakcijskega testa z deionizirano vodo za zemljino pred in po S/S (vzorčno mesto št. 2) na vsebnost bakra v ekstrakcijskem vzorcu vode; MD je meja določljivosti, znak * označuje statistično značilno razliko.....	22
Preglednica: 4 Rezultati ekstrakcijskega testa z deionizirano vodo za zemljino pred in po S/S (vzorčno mesto št. 2) na vsebnost bakra v ekstrakcijskem vzorcu vode; MD je meja določljivosti, znak * označuje statistično značilno razliko.....	22
Preglednica: 5 Rezultati ekstrakcijskega testa TCLP za zemljino pred in po S/S (vzorčno mesto št. 2) za vsebnost bakra v 1 L ekstrakcijske raztopine; MD je meja določljivosti, znak * označuje statistično značilno razliko.....	23
Preglednica: 6 Rezultati ekstrakcijskega testa TCLP za zemljino pred in po S/S (vzorčno mesto št. 2) ) za vsebnost bakra v 1 L ekstrakcijske raztopine; MD je meja določljivosti, znak * označuje statistično značilno razliko.....	23
Preglednica: 7 Rezultati testa masnega toka za zemljino pred in po S/S (vzorčno mesto št. 2); MD je meja določljivosti, znak * označuje statistično značilno razliko .....	24
Preglednica: 8 Rezultati testa masnega toka za zemljino pred in po S/S (vzorčno mesto št. 2); MD je meja določljivosti, znak * označuje statistično značilno razliko .....	24
Preglednica: 9 Selektivnost adsorpcije PTE pri različnih tipih tal (Bone in sod., 2004).....	27

## KAZALO SLIK

Slika 1: Obseg proizvodnje PTE skozi različna obdobja (Nriagu 1996: 223).....	5
Slika 2: Topnost bakra in drugih PTE pri različnih pH vrednostih (Adaska in sod., 1998: 14) .....	10
Slika 3: Aplikacija S/S produktov v cestni konstrukciji (Board in sod., 2000: 9).....	11
Slika 4: Orto-foto degradiranega območja stare Cinkarne Celje za vzorčno točko 2 in pripadajočimi X, Y Gauss-Kruger koordinatami: (521493, 121071) (Voglar in Leštan, 2011) .....	15
Slika 5: Mehanska trdnost različnih cementnih formulacij po S/S, starano 28 dni (Voglar in Leštan, 2011) .....	21



## OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

CPVO	center za pedologijo in varstvo okolja
ROS	razgradljiva organska snov
AAS	atomska absorpcijska spektrofotometrija
TCLP	ekstrakcijski test TCLP
ETDV	ekstrakcijski test z deionizirano vodo
Mt	masni tok
PVC	polivinil klorid
MD	meja določljivosti
pH	negativni logaritem koncentracije vodikovih $[H^+]$ ionov v raztopini
S/S	Stabilizacija/Solidifikacija
PTE	potencialno toksični elementi
C-S-H	kalcijev silikatni hidratni gel
C <sub>3</sub> S	trikalcijev silikat
C <sub>3</sub> A	trikalcijev aluminat
Cu	baker
Cd	kadmij
Cu <sup>2+</sup>	bakrov ion
CuO	bakrov(2)oksid
Pb	svinec
Zn	cink
Ca <sup>2+</sup>	kalcijev ion
Ca(OH) <sub>2</sub>	kalcijev hidroksid
CO <sub>2</sub>	ogljikov dioksid
HCl	klorovodikova kislina
HNO <sub>3</sub>	dušikova (V) kislina
NaOH	natrijev hidroksid
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	aluminijev(3)oksid
NPC	navadni portland cement
PC	pucolanski cement
KAC	kalijev aluminatni cement
V/C	razmerje voda:cement

## SLOVARČEK

Zlatotopka	raztopina HCl in HNO <sub>3</sub> v razmerju 3:1
Spektrofotometrija transmisije	kvantitativna metoda merjenja optične prepustnosti ali materiala

## 1 UVOD

Tla so ključna komponenta naravnega ekosistema, saj okoljska trajnost temelji na trajnosti ekosistema tal, za razliko od ekosistema voda ali atmosfere pa imajo onesnažila trajnejšo obstojnost ravno v tleh. Tla služijo kot filter, skozi katerega se onesnažila hitro kopičijo, izčrpavajo pa se počasi (Lombi in sod., 1998; Adriano, 2001).

Onesnaževanje okolja pomeni posredni ali neposredni vnos snovi ali energije v zrak, vodo ali tla ali povzročanje odpadkov in je posledica človekove dejavnosti, ki lahko škoduje okolju ali človekovemu zdravju (Zakon, ...2004).

Ena glavnih skupin onesnažil, ki prizadenejo talni ekosistem, so potencialno toksični elementi (PTE) antropogenega izvora, med katere štejemo kovine kot svinec, cink, kadmij, baker in druge. Toksičnost takih elementov se kaže na več načinov, na primer inaktivacija encimov, moten biotransport ali prekinitve elektronske verige pri dihalnih procesih, pomembno pa je vedeti, da ti elementi niso nujno toksični, kar je odvisno predvsem od njihove koncentracije, antagonistov (drugih kovin, npr.) ter od številnih kemijskih procesov v samih tleh, ki PTE določajo biodostopnost in dosegljivost (Leštan, 2002).

V Sloveniji smo po letu 1990 opustili veliko gospodarskih objektov težke industrije, od predelovalnih obratov pa do metalurgije, kar je imelo in še ima za posledico neurejeno in onesnaženo okolje vsaj v neposredni bližini teh obratov. Slovenska zakonodaja prepoznava onesnaženost območij Jesenic, Mežiške doline in Celjske kotline. V celjski kotlini so presežene vrednosti v zraku (ozon), za katere ni potrebnih sanacijskih ukrepov, velika pa je tudi onesnaženost tal s Cd, Pb in Zn (Zupan in sod., 2008).

Diplomska naloga se je osredotočila na okolico stare Cinkarne v Celju.

V okolici stare Cinkarne sta prepoznana dva tipa onesnaževanja: prvi del predstavlja staro breme Cinkarne (onesnaževanje ožje lokacije, zalednega dela, kmetijskih površin s PTE ...), drugi del bremena pa je onesnaženost s TiO<sub>2</sub> – prašnimi delci, plini, SO<sub>2</sub> idr. (Lobnik in sod., 2010).

## 1.1 POVOD ZA IZDELAVO DIPLOMSKE NALOGE

Diplomska naloga sledi dosedanjim prizadevanjem na področju remediacije tal, onesnaženih s PTE v ožji okolici Celja, in se osredotoča na onesnaženost tal z bakrom.

Tla, ki so s težkimi kovinami onesnažena do te mere, ko predstavljajo nevarnost za okolje, je treba remedirati. Za remediacijo tal, onesnaženih z bakrom, smo uporabili preizkušeno metodo stabilizacije/solidifikacije (S/S) z dodajanjem cementov v tla, ki poleg zanesljivosti predstavlja cenovno ugodnost. Z ustreznim odmerjanjem dodatkov smo poskušali zmanjšati mobilnost in posledično toksičnost onesnažila v tleh.

Učinkovitost metode smo ocenili s testi za določanje mehanske trdnosti S/S monolitov, testom ravnotežnega izpiranja (ekstrakcijski test z deionizirano vodo (ETDV)), TCLP ter testom difuzije (masni tok). Teste smo opravili na zemljini pred in po S/S.

## 1.2 DELOVNA HIPOTEZA

Predvidevamo, da se po dodatku hidravličnih veziv zmanjša izluževanje in masni tok bakra v tleh, onesnaženih s to kovino.

## 2 PREGLED OBJAV

### 2.1 ONESNAŽEVANJA TAL

Definicija onesnaženosti tal je zelo široka. Tla so onesnažena takrat, ko vsebujejo toliko škodljivih snovi, da se zmanjša njihova samoočiščevalna sposobnost, poslabšajo fizikalne, kemijske in biotične lastnosti, zavirata ali preprečujeta rast rastlin, onesnažuje podtalnica oziroma rastline, ali je zaradi škodljivih snovi kako drugače okrnjena trajna rodovitnost tal (Uredba ... , 1990).

Za onesnažilo štejemo vsako kemikalijo bodisi naravnega ali antropogenega izvora, ki se kopiči v tleh in spreminja naravno ravnotežje, kot posledice človeške dejavnosti (Yaron in sod., 1996).

Primerov takih snovi je več (Zupan in sod., 2008):

- nevarni in posebni odpadki: gošče komunalnih, in drugih čistilnih naprav ter greznic, razne odpadne snovi iz industrije, radioaktivni odpadki ...;
- urbane in industrijske emisije v zraku;
- oporečne namakalne ali poplavne vode;
- organska (gnojevka) in mineralna gnojila;
- fitofarmacevtska sredstva;
- mulj iz rečnih strug in jezer.

Po kemijski sestavi se onesnažila delijo na organska in anorganska, s tem, da razen izjem anorganska veljajo za obstojnejša v tleh, medtem ko se večina organskih v tleh razgradi. Med anorganska onesnažila sodijo kovine in polkovine, kot so kadmij, arzen in svinec. Pod onesnažila pa štejemo, oz. so prepoznana kot problematična, tudi nitrate in fosfate (Adriano, 2001; Alloway, 1995).

Težava s katero se srečujemo v modernem svetu, je potreba po razvoju vedno novih sintetičnih polimerov in drugih izdelkov, nujnih za razvoj družbe na eni strani in na drugi potrebo po zagotovitvi načinov varovanja okolja – tal, pri čemer si prizadevamo minimizirati, da bi te snovi sploh dosegle površino tal, ter da obenem poskušamo omejevati navade onesnaževalcev pri samem odlaganju in spravi onesnažil (Yaron in sod., 1996).

#### 2.1.1. Procesi onesnaževanja tal

Interakcija med onesnažilom in tlemi poteka preko treh glavnih mehanizmov, tj. sorpcije, kompleksacije in izobarjanja.

Do sorpcije prihaja, ko se ioni in molekule prerazporedijo med tekočo fazo (voda v porah) in površino talnega delca. Poznamo mehansko in kemično adsorpcijo, pri čemer gre pri

prvi za privlačnost med površino talnih delcev z onesnažilom v tekoči fazi (voda v porah) preko naboja delcev, pri kemični adsorpciji pa gre za specifično vezavo preko tvorbe koordinacijskih vezi med ioni in atomi. Pri tem lahko ioni prebijejo koordinacijsko mrežo atomov in se tako vežejo na strukturne katione preko hidroksilnih skupin.

Pri kompleksaciji prihaja do reakcije med kovinskim kationom z anionom, ki služi kot ligand. Interakcije med kovinskimi ioni in organskimi ligandi so obstojnejše od interakcij med kovinskimi ioni in anorganskimi ligandi.

Izobarjanje pa je formiranje trde snovi iz raztopine (Paria in Yuet, 2006).

## 2.2 PTE KOT ONESNAŽEVALCI

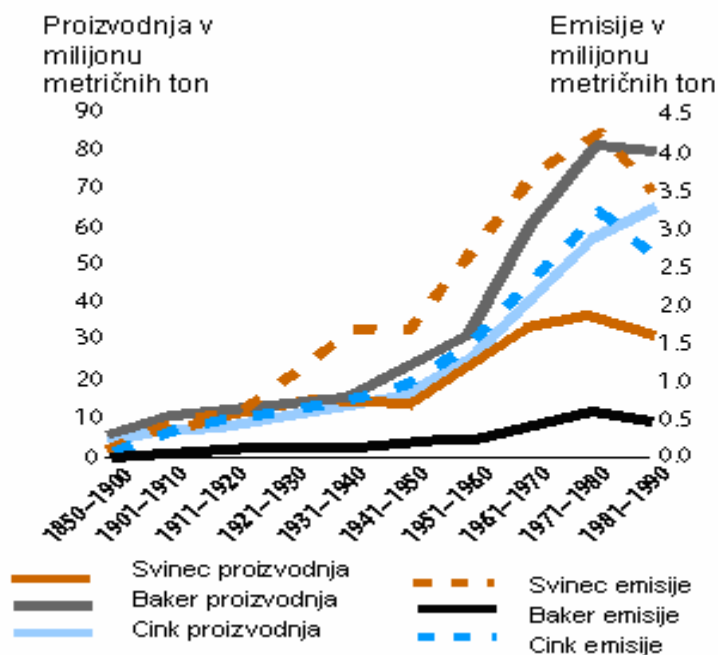
Zato da opišemo kovine in polkovine kot potencialne onesnaževalce se je uveljavil izraz Potencialno toksični elementi saj izraz kovine in polkovine, zajema širši spekter, ki ni povezan zgolj z onesnaževanjem (Duruibe in sod., 2007).

PTE naravno nastajajo v zemeljski skorji kot posledica procesov preperevanja kamninske osnove. Pojavljajo se v kamninah v obliki surovih rud z različno kemijsko sestavo, ki vključujejo sulfide (cink, železo, arzen ...) in okside (aluminij, magnezij ...); nekatere pa obstajajo in jih lahko pridobivamo tudi kot okside in sulfide (baker, kobalt, železo).

Največje zaloge PTE predstavljajo kamnine, sledi razporeditev po oceanih, atmosferi in sistemu tal, pri slednjem se poleg procesov onesnaževanja pojavljajo vulkanske dejavnosti izgorevanje organske mase (lesa) (Lombi in sod., 1998).

Količina PTE, ki izvira iz talnega sistema, je relativno konstantna, znatno pa se povečujejo antropogeni vnosi, tako se na primer As, Cd, Pb, Cu in Zn razširjajo preko atmosfere v oddaljene ekosisteme v količinah 22.000, 7.000, 400.000, 56.000 in 214.000 ton/leto, medtem ko se preko rudarjenja količine porabljenih PTE merijo v milijonih ton letno, pri čemer prevladuje poraba bakra z 250 Mton/leto (Alloway, 1995).

Obseg onesnaženja s PTE je visok v urbanih okoljih, npr. velikih cestnoprometnih sistemih in drugih urbanih kompleksih in rudnikih, pri tem, da je talni sistem tisti, ki je najbolj prizadet s PTE kot so Pb, Cd, Hg in As (Alloway, 1995). Trendi tudi ne kažejo na zmanjšanje porabe in izpustov PTE v okolje, kot prikazuje Slika 1, z izjemo nekaterih razvitih držav kot npr. Velike Britanije, kjer je delež izpustov PTE v obdobjih 1990 do 2000 v primerjavi s prejšnjimi obdobji manjši za okoli 50 % (Nriagu, 1996).



Slika 1: Obseg proizvodnje PTE skozi različna obdobja (Nriagu 1996: 223)

Tla so najbolj izpostavljena antropogenim vnosom PTE, predvsem kadmija, ki je prisoten v mnogih kamninah, najdemo pa ga tudi v fosfatnih gnojilih. Na drugi strani se kmetijstvo sooča s pomanjkanjem Cu, Zn in Mn, ker so pomembna makro/mikro hranila; večina odvečnega bakra v kmetijskih tleh je tako posledica prekomernega škropljenja s pripravki na podlagi bakrenih snovi (Yaron in sod., 1996; Alloway 1995).

### 2.3 BAKER

V diplomskem delu smo izpostavili problem bakra kot enega od količinsko najbolj izpostavljenih onesnaževalcev v okolju. Globalni trg z bakrom bo po napovedih (Global Industry Analysts) do leta 2015 dosegel 24.82 milijona kubičnih ton, kot razlog se navajajo obstoječi trgi gradbenih in drugih dejavnosti ter tržne niše v obliki elektronike in telekomunikacije.

Baker kot element nastaja preko različnih procesov preperevanja kamninske podlage, največji vnos v okolje pa predstavljajo človeške aktivnosti kot rudarjenje, uporaba fitofarmaceutskih sredstev v vinogradništvu in različnih urbanih gradbenih dejavnostih (Paria in Yuet, 2006).

Baker se veže na organske ligande v tleh močneje kot drugi PTE, z izjemo svinca, tvorba takih kompleksov pa potencialno pomeni povečanje mobilnosti bakra v tleh (Marks in sod., 1994).

Baker je esencialni element in prepoznan kot pomemben kofaktor encimov in nujno potreben vsem živim organizmom. V talnem sistemu je težko dostopen rastlinam, saj se veže na organsko snov, poleg tega pa je njegova dosegljivost v tesni korelaciji s talnim pH. Pri višjem pH je baker manj dostopen, zato se v nekaterih panogah kot je kmetijstvo, srečujejo tudi s pomanjkanjem tega elementa (Leštan, 2002).

Pri pojmovanju onesnaževanja z bakrom je treba ponovno poudariti, da je vire onesnaževanja najprej treba opredeliti, in sicer preko osnovne distinkcije na točkovno onesnaževanje, sem štejemo neposredne izpuste rudarske in metalurške dejavnosti ter difuzivne – razpršene izpuste; urbana okolja (strešne in druge konstrukcije) ter agrikultura, kot je že prej omenjeno vinogradništvo (TDC Environmental, 2004).

Nevarnost za človeka predstavlja baker, ki ga v prekomernih količinah zaužijemo oralno, medtem ko druge poti zaužitja ne predstavljajo večje nevarnosti. Največjo nevarnost predstavlja bakrov ion  $\text{Cu}^{2+}$ , ki je tudi najbolj biodostopen in mobilni, manj nevaren pa sta obliki hidroksid in oksid, ker sta tudi manj topni. Baker zaužijemo in absorbiramo preko prebavnega trakta, kjer se ga do 60 % absorbira ostalo pa se izloči preko blata. Preko jeter se baker, vezan v albumin, nato izloči preko ekskrecije žolča, ali pa se absorbira v intercelularne in ekstracelularne proteine, kar ugotavljata (Dameron in Howe, 1998).

Kljub vsemu naštetemu pa bakra vsaj v človeški prehrani pogosto primanjkuje, poti zastrupitve je relativno malo, razen v območjih točkovne onesnaženosti z izrazito povečano koncentracijo bakra. Tako je zastrupitev z bakrom mogoča le pri prekomernih 12mg/dan odmerkih skozi daljše časovno obdobje (Leštan, 2002).



## 2.4 METODE REMEDIACIJE TAL, ONESNAŽENIH S PTE

Poznamo (Leštan, 2002):

- naravno zmanjševanje onesnaženja z izolacijo onesnaženih zemljišč,
- fizikalno kemijske ter biološke metode uničenja ali spremembe kemijske strukture onesnažil,
- ekstrakcijske metode in izkopi onesnažene zemljine,
- imobilizacija onesnažil v tla z dodatki tlem.

### 2.4.1 Stabilizacija/solidifikacija

S/S je fizikalno-kemijski proces mehanskega mešanja onesnaženih tal-zemljine z vezivi oblike, ki jih je lažje skladiščiti z manj negativnimi vplivi na okolje (Mashni, 1993), ali pa v oblike, ki jih lahko uporabimo za sekundarne namene, npr. v gradbeništvu (Board in sod., 2000).

Stabilizacija je tehnika kemijske retencije toksičnega potenciala neke odpadne snovi – tal, pri čemer se kontaminanti preoblikujejo v manj topne, mobilne in toksične oblike.

Solidifikacija pa je tehnika fizične kompartmentizacije odpadne snovi, kar ima za posledico mehansko ločevanje kontaminantov od okolice preko procesov ad(b)sorpcije v sistem por ali na površino same matrice, to je matrice, ki nastane kot produkt mešanja onesnaženih tal z vezivom. Onesnaženo zemljino/odpadek pretvorimo v trdno agregatno stanje iz porušene v monolitno obliko (Spence in Shi, 2005).

S/S se je začela pojavljati leta 1970 kot tehnologija, ki je svojo aplikacijo doživela predvsem na področju problemov skladiščenja jedrskih odpadkov, na področju zasipanja starih rudnikov ter na področju stabilizacije terena za novogradnje (Conner in Hoeffner, 1998). Prepoznavnost tehnologije je bila predvsem posledica v ZDA sprejetega RCRA (Resource Conservation and Recovery Act) leta 1976, s čimer je dobila prepoznavnost tudi pri vladnih organizacijah in ne le v privatnem sektorju (Marks, 1994). Kot posledica novih raziskav se S/S razvija v smeri dodajanja različnih organskih in anorganskih aditivov že obstoječim vezivom (cementi). S/S na cementni osnovi je US (ameriška agencija za varovanje okolja) prepoznala kot najboljši prikaz remediacijske tehnologije za 57 različnih vrst nevarnih snovi, v ZDA pa je od 2004 v uporabi v 24 % vseh primerov čiščenja onesnaženih območij.

Tehnologija je v primerjavi z drugimi tehnologijami prepoznana po prednostih kot (Paria in Yuet, 2006):

- relativno majhni stroški in enostavnost uporabe,
- dobra kompozicija cementa – Portland ne glede na različne vire,
- dolgotrajna stabilnost in zanesljivost, tako fizikalna kot kemična,
- dobre lastnosti, kot so tlačna trdnost, nizka permeabilnost v vodi in odpornost proti biodegradaciji,
- možnost tretiranja velikih volumnov onesnažene zemljine, ter sanacije ind. območij

## 2.5 DEJAVNIKI STABILIZACIJE/SOLIDIFIKACIJE PTE – PRIMER BAKRA

S/S PTE poteka preko 3 glavnih mehanizmov (Bone in sod., 2004; Spence in Shi, 2005):

Fizična enkapsulacija je osnovna interakcija delcev kontaminantov z vezivi, kot so cementi.

Tako enkapsulirani delci reagirajo s cementno matrico preko adsorpcije na površino, v primeru bakra tudi na površino organske snovi tal (v sistemu stabilizirana cement-zemljina). Adsorpcija je odvisna od visokega pH ter mineralogije zemljine v procesu S/S.

Izobarjanje kontaminantov v cementnih matricah je odvisno od koncentracije kovinskih kationov v fazi por in koncentracije razpoložljivih anionov, s katerimi lahko kontaminant tvori precipitat. Poleg tega je izobarjanje odvisno tudi od pH. Alkalna narava cementa pomeni, da je zlasti hidroksilni ion  $\text{OH}^-$  glavni kandidat za tvorbo takega izborine. Povečanje koncentracije  $\text{OH}^-$  ionov lahko tako prispeva k tvorbi kovinskih kompleksov.

Inkorporacija v hidratacijske faze cementa poteka predvsem preko formacije C-S-H gela, ki je pomemben zaradi obstojne narave in posledične odpornosti na degradacijske vplive PTE. Tvori ga sistem nanopor z visoko specifično površino, katera lahko veže tako anione kot katione, ponovno pa je za stabilizacijo PTE pomemben pH.

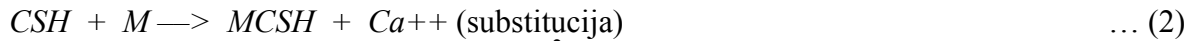
V S/S aplikaciji igrajo reakcije hidrolize pomembno vlogo pri stabilizaciji PTE. Pomembna je zlasti tvorba netopnih hidroksidov (Paria in Yuet, 2006). Hidrolizirani produkti lahko v vodni fazi reagirajo tako, da nastanejo nove ionske in nevtralne oblike, ali pa prispevajo k nastanku precipitativ kovinskih hidroksidov, oksidov ter soli (Mashni, 1993).

V cementih, ki smo jih uporabili v naših raziskavah, kot navadni portland cement (NPC) in njegove variacije, ključno vlogo stabilizacije PTE igrajo silikatne faze, ki sestavljajo sam cement, od teh najpomembnejša je alit oz. trikalcijev silikat ( $\text{C}_3\text{S}$ ). Pri kontaktu vode s  $\text{C}_3\text{S}$  se na površini delcev tvori membrana C-S-H (ali kalcijev silikatni hidratni gel), posledično pa prihaja do vstopa molekul vode na notranjo strani membrane in zunanjšega prostega prehajanja kalcijevih in silikatnih ionov, kar je posledica osmotskega pritiska na obeh straneh membrane. Rezultat tega procesa je tudi povečana tvorba portlantida (CH oz.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), ki je prav tako pomemben faktor vezave PTE, zlasti bakra,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  namreč deluje kot rezervoar  $\text{OH}^-$  ionov in tako vzdržuje visok pH (tvori se pri visokem 12,5 pH ob hidrataciji  $\text{C}_3\text{S}$ ) tudi skozi daljše časovno obdobje in ima visoko stopnjo odpornosti zoper napade kislih medijev, kot omenjajo raziskave (Singh in Pant, 2006; Ganjidoust in sod., 2009).

Vezavo in stabilizacijo PTE znotraj C-S-H gela lahko v splošnem opišemo preko reakcij adicije in substitucije, kot omenjajo v raziskavi (Adaska in sod., 1998) in je ponazarjeno v spodnjih enačbah:



M predstavlja kovinski ion, ki skupaj s C-S-H tvori kovinski kalcijev silikatni gel



V tem primeru prihaja do substitucije s  $Ca^{2+}$

Predvsem C-S-H je v več študijah (Chen in sod., 2009; Stegemann in Zhou 2008, 2009) omenjen kot glavni element, ki ima visoko sposobnost vezave PTE zaradi velike specifične površine samega gela in njegove relativne stabilnosti; baker in svinec ( $Cu^{2+}$  in  $Pb^{2+}$ ) sta na primer znana pospeševalca hidratacije gela, medtem ko drugi PTE proces zavirajo. Baker se tako poleg sorpcije na površino kovinskih (hidro)oksidov veže tudi kot ko-precipitat in tako doseže do 3-krat boljše stopnjo vezave kot v primeru sorpcije (Romkens in sod., 2004).

Conner (1990, cit. po Eijk, 2001) ugotavlja, da je ena boljših oblik vezave bakra njegova precipitacija v sulfidnih oblikah, zlasti v primerjavi s hidroksilnimi oblikami v aluminatni fazi; pri tem pa je treba poudariti, da aluminat predstavlja le majhen del vseh silikatnih faz cementa (okoli 12 %) in tako o velikem potencialu za vezavo bakra ne moremo govoriti (Paria in Yuet, 2006).

Kot alternativo NPC smo uporabili pucolanski cement (PC). PC je cement, sestavljen večinoma iz elementov, ki nastajajo v naravi kot pumicit, vulkanski pepel ipd. ..., ali pa elementov antropogenega izvora kot npr. elektrofiltrski pepel (fly ash) kot omenja (Thevarasah in sod., 1979). Ravno ti elementi so dejavniki imobilizacije PTE, predvsem se uporablja elektrofiltrski pepel, saj je dostopen v velikih in cenovno ugodnih količinah in ima dobre pucolanske lastnosti (Poon in sod., 2005; Chaudhary in sod., 2008).

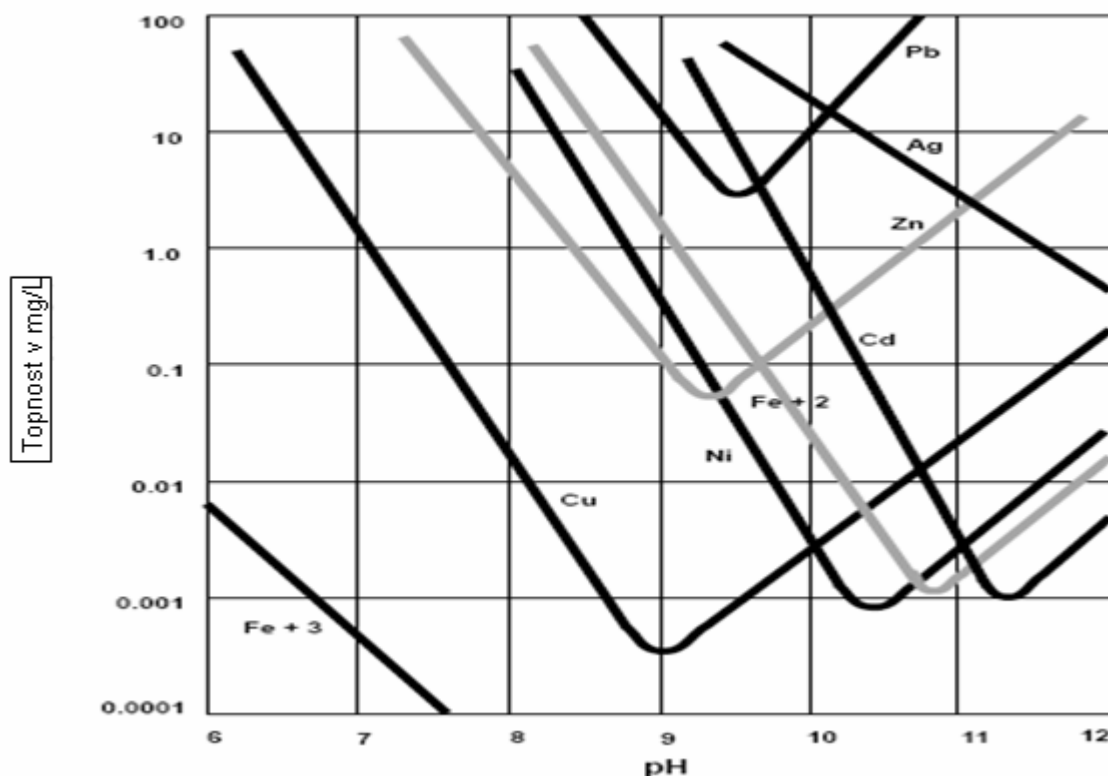
Pucolani so aluminatni ali silikatni minerali, ki ob dodatku kalcijevega hidroksida tvorijo kalcijeve silikate ( $Ca_2SiO_4$ ) ter s tem dobijo določene lastnosti cementov (Cook in Swamy, 1986). Eden od najbolj uporabljanih pucolanov je elektrofiltrski pepel, ki je sam po sebi industrijski odpadni produkt kar omenja (Raymond in Hywel, 2004), raziskave pa so pokazale, da se v prisotnosti alkalnega medija raztopi, pri čemer nastajajo tako imenovane reakcije geopolimerizacije, kot so ugotovili (Terzano in sod., 2005). Te reakcije igrajo ključno vlogo pri imobilizaciji PTE, kot je baker, saj vežejo kovino v trdni fazi geopolimerov, kot so zeoliti. Zeoliti so mikroporni aluminosilikati in dobri adsorbenti. Zeolite se kot dodatke uporablja v aplikacijah čiščenja tal, onesnaženih s PTE, in sicer kot kationske izmenjevalce, dodatno vlogo pa jim namenjajo tudi v aplikacijah čiščenja vodnih sistemov.

Sinteza zeolitov pri geopolimerizaciji elektrofiltrskega pepela je ključna tudi pri imobilizaciji bakra, saj tudi znatne količine ne zavirajo procesa sinteze zeolitov oz. lahko celo prispevajo k sami tvorbi novih mineralov, kot je ugotovila raziskava (Querol in sod., 2006).

Procesi, ki vplivajo na stabilizacijo bakra, so ponovno povišanje pH ob dodatku elektrofiltrskega pepela v tekoči fazi ter ko-precipitacija (inkorporacija elementa v sledovih v mineralno strukturo novoformiranega minerala) med z amorfnimi oblikami aluminosilikatov kot posledica raztapljanja elektrofiltrskega pepela; v tem primeru je baker stabiliziran v trdni fazi. Raziskave so potrdile (Qerol in sod., 2006; Cheeseman in sod., 2005), da imajo pucolanski materiali, predvsem elektrofiltrski pepel in njegove variacije, močan nevtralizirajoč učinek in igrajo pomembno vlogo pri stabilizaciji PTE.

Vsi opisani mehanizmi so pod močnim vplivom sprememb pH vrednosti. Umerjanje pH je za večino PTE najbolj neposredna in obenem tudi učinkovita metoda stabilizacije. Večina PTE je v cementnih sistemih rahlo topna, v primeru bakra pa je slika drugačna, in sicer se baker izlužuje v hidroksilni obliki tako pri nizkih kot pri visokih pH vrednosti kot omenja (Eijk, 2001).

Slika 2 (Adaska in sod., 1998) prikazuje topnost bakra pri različnih pH vrednostih, največ bakra je topnega pri nizkem in visokem pH, najmanjša topnost je pri pH 9, višje pH vrednosti ponovno kažejo povečano topnost bakra, vendar v manjši meri.



Slika 2: Topnost bakra in drugih PTE pri različnih pH vrednostih (Adaska in sod., 1998: 14)

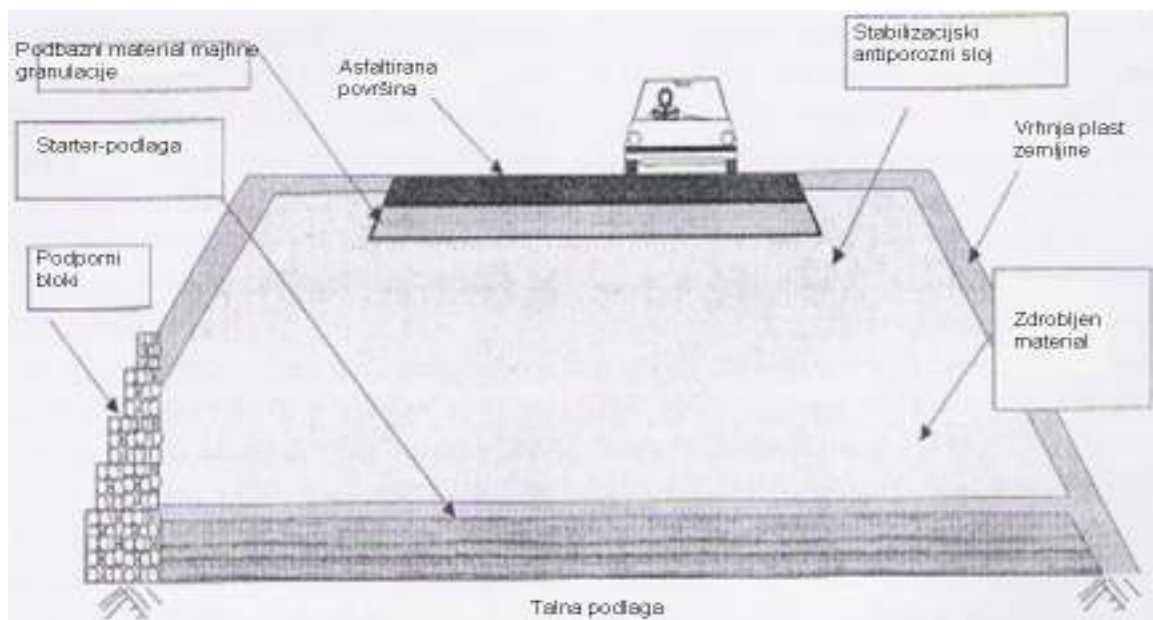
Raziskave (Kokkinaki in sod., 2007) so pokazale, da se pri  $\text{pH} \geq 5$  baker precipitira kot bakrov(2)oksid-mineral tenorit in da je taka oblika bakra prevladujoča, manjše količine bakra pa so predvsem hidroksilne oblike. Medtem, ko so (Reddy in sod., 1995) ugotovili, da se pri nizkem pH baker v talni raztopini lahko pojavlja tudi kot mobilni  $\text{Cu}^{2+}$  ion, oz. se baker v tej obliki pojavlja predvsem v vodnih sistemih, kot to omenja študija (Sauve in sod., 1997).

## 2.6 APLIKACIJE S/S TEHNOLOGIJE

Cilji tehnologije lahko obsegajo širši spekter rešitev, kot je samo skladiščenje materiala, ob izpolnjenih pogojih ekonomsko in okoljsko upravičene sanacije. Prednosti take sekundarne uporabe so v dodatni vrednosti stabiliziranega materiala, ki se ga lahko uporabi v namene drugačne narave kot le sanacija, torej ga ni treba skladiščiti v posebej pripravljenih odlagališčih. Le malo S/S produktov je uporabljenih v aplikativne namene zaradi še nezadostno raziskanega dolgoročnega vpliva izluževanja onesnažil iz stabiliziranega produkta v okolje (Mashni, 1993).

Alternative vključujejo uporabo S/S materiala v npr.: kmetijstvu kot dodatki tlom, za prekrivalni sloj odlagališč ali v gradnji cest.

V raziskavi Baldwin (1997, cit. po Board in sod., 2000) opisuje uporabo sekundarnih materialov v namene izgradnje prometnih poti. V Angliji se srečujejo z visokimi stroški vse višje porabe primarnih materialov in s tem povezanih okoljskih davkov. Na podlagi raziskave avtorji opredelijo sekundarne materiale (S/S produkte: 54 % netretiran material, 18 % apnenca, 10 % Portland cement, 17,85 % voda) kot primerne v gradnji cestno-prometnih podlag pod klasifikacijami: Zdrobljeni material; Stabilizac. antiporozni sloj; Starter podl.; Podporni bloki zemeljskega mat.; Podbazni mat. majhne granulacije; Tal. podl.; Vrhnja plast zemlj.; Asphalt. površ. (Slika 3).



Slika 3: Aplikacija S/S produktov v cestni konstrukciji (Board in sod., 2000: 9)

Raziskava (Badur in Chaudhary, 2008) pa opisuje uporabo mešanega cementa (onesnažena zemljina+cement), kot t. i. zeleni cement, ki se lahko uporabi namesto navadnega – čistega cementa.

Nadalje se lahko ob primerni klasifikaciji S/S materiali uporabijo tudi v aplikacijah, kjer so v neposrednem kontaktu z vodnimi sistemi.

Board in sod. (2000. cit. po Baldwin, 1997) so klasificirali tri skupine materialov:

SKUPINA 1 Na podlagi potenciala za učinkovanje na kvaliteto vode ni nobenih omejitev uporabe

SKUPINA 2 Na podlagi potenciala za učinkovanje na kvaliteto vode je možna omejitev uporabe

SKUPINA 3 Na podlagi potenciala za učinkovanje na kvaliteto vode je nujna omejitev uporabe

Taki materiali se lahko nato uporabijo v različnih aplikacijah, kot je preprečevanje erozije obal preko podpornih elementov, ali pa za preoblikovanje strug rek ipd..

Primer uporabe sekundarnih materialov je opisan tudi v raziskavi (Loest in Wilk, 1998). V pristanišču New Yorka se soočajo s problemom naraščajočih količin usedlin, ki ovirajo plovo, obenem pa predstavljajo naraščajoči okoljski problem. Rešitev je predstavljala in-situ S/S tehnologija z NPC (8 % na tono mokre teže usedlin), ki je imobilizirala PTE, PCB-je in druga onesnažila, prisotna v usedlinah. Tak material je bil nato uporabljen kot osnova, na kateri so nato zgradili nakupovalni center, sledil pa je tudi center za varovanje gozdov.

## 2.7 ONESNAŽENOST TAL CELJSKE KOTLINE V REPUBLIKI SLOVENIJI

Raziskave, opravljane že v 70. letih, so pokazale, da v Sloveniji ni znatnega onesnaženja tal. Izjema so predvsem območja nedavne težke industrijske dejavnosti in območja rudniške dejavnosti, ki poteka še danes.

V Sloveniji tako izstopajo predvsem tri območja s povečano stopnjo onesnaženosti, to so Celjska kotlina, Mežiška dolina in okolica Jesenic (Zupan in sod., 2008).

V Celjski kotlini je znatno onesnaženje predvsem s Cd, Pb in Zn deloma tudi Cu kot posledica industrijske dejavnosti, urbanizacije in prometne infrastrukture, kar ugotavljajo (Zupan in sod., 2008). Kasnejše raziskave povezanosti vsebnosti težkih kovin v tleh vrtov in vsebnostjo kovin v vrtninah so ugotovitve potrdile (Lobnik in sod., 2010).

V občini Celje se onesnaženost tal kaže na območjih starih deponij, industrijskih tal ter kmetijskih in urbanih zemljiščih. Raziskava (Šajn, 2001) ugotavlja onesnaženosti tal z bakrom do globine 5 cm v mestnem središču Celja s povprečno vrednostjo 82 mg/kg, znatnejše onesnaženje pa ugotavlja pri vsebnosti bakra v podstrešnem prahu 129 mg/kg za okolico Celja ter 253 mg/kg za središče mesta. Po analizi (Romih in sod. 2010), opravljeni leta 2008 na zemljišču v okolici Bukovžlaka, ki meji na območje Cinkarne Celje, pa je vsebnost bakra preseгла kritično imisijsko vrednost 300 mg/kg (Uredba ..., 1996) na večini vzorčnih točk (tri od štirih).

Primer industrijskega zemljišča je deponija materiala v okolici stare Cinkarne Celje, katere zemljišče je heterogena mešanica gradbenega materiala in PTE.

Onesnaževanje oz. nevarnost kontaminacije za ljudi tu predstavlja predvsem:

- prašenje tal v suhem vremenu, vdihovanje prašnih talnih delcev;
- spiranje skozi tla v nižje horizonte in podtalnico,
- površinska erozija onesnaženih tal v vodotoke,
- izluževanje strupenih snovi in odtekanje odcednih voda v sosednje ekosisteme.

Onesnaženost je največja v neposredni okolici cinkarne, tako nove kot stare, kot posledica aerosolov, saj ni drugega prahu, medtem ko je stopnja onesnaženosti površinske plasti tal v krogu 1km okoli območja stare Cinkarne le malo manjša kot na samem zemljišču (Grilc, 2010).

### **3 MATERIALI IN RAZPRAVA**

#### **3.1 MATERIALI**

##### **3.1.1 Tla**

Vzorčenje je potekalo na zemljišču stare Cinkarne Celje, ki je antropogenega izvora in zelo heterogeno. Prejšnja študija (Voglar in Leštan, 2010) je služila kot osnova, na podlagi katere smo izbrali vzorčno mesto – točko z najvišjo pseudo-totalno koncentracijo bakra. Vzorčenje je potekalo na štirih točkah (Gauss-Krugerjev koordinatni sistem) globine 25cm zgornjega sloja tal in znotraj premera 1m od posamezne vzorčne točke, kot je prikazano na sliki 4.

##### **3.1.2 Cementi in dodatki**

Osnovo so predstavljali navaden portland cement (NPC) (CEM II/B-M 42.5 Salonit Anhovo, Anhovo, Slovenija), kalcij aluminatni cement (KAC) (KAC Kalucem, Pula, Hrvaška) in pucolanski cement (PC) (CEM V/A 32.5 Salonit Anhovo, Slovenija). Dodatke smo razdelili v več skupin. Plastifikatorje sta predstavljala plastifikator Cementol delta ekstra (PCDE) in plastifikator Cementol antikorodin (PCA). PCDE zmanjšuje vodno komponento ter posledično upočasnjuje začetno hidratacijo cementa, mehanska trdnost je proporcionalna zmanjšani količini vodne komponente, PCA pa močno poveča odpornost S/S monolitov na kemijske napade in zapolni zračne pore v cementu. Neionski detergent Polisorbat monooleat Tween 80 (TW80) smo uporabili, ker se baker močno veže na organsko snov v tleh, kar ima negativne lastnosti pri procesu S/S, TW80 pa interagira z organsko snovjo v tleh, ki tako postane bolj hidrofilna oz. topna.

Polipropilenska fibrilna vlakna (PFV) (Motvoz, Grosuplje, Slovenija) smo izbrali, ker zmanjšujejo možnost nastanka mehanskih razpok v porah cementnih monolitov. Vodno akrilno polimerno disperzijo Akriminal –E (APD) (Gras, Ljubljana, Slovenija) smo uporabili v dveh komponentah (komponenta A v suhem vzorcu tal in komponenta B v cementu). APD je cementna malta, ki se nanaša na poškodovane elemente cementnih sistemov. Zasnova cementnih formulacij je prikazana v Preglednici 1.





Slika 4: Orto-foto degradiranega območja stare Cinkarne Celje za vzorčno točko 2 in pripadajočimi X, Y Gauss-Kruger koordinatami: (521493, 121071) (Voglar in Leštan, 2011)

## 3.2 EKSPERIMENTALNE METODE

### 3.2.1 Metoda remediacije tal

Uporabili smo preizkušeno metodo (S/S) onesnaženih tal s cementi in cementnimi dodatki. Osnovo so predstavljali navadni Portland cement (NPC), kalcij aluminatni cement (KAC) in pucolanski cement (PC). Dodatke cementom smo razdelili na štiri skupine (Preglednica 1); v prvo skupino smo izbrali plastifikator Cementol delta ekstra in superplastifikator Cementol antikorodin (PCDE in SCA, TKK Srpenica, Srpenica, Slovenija), druga skupina je vsebovala neionski detergent Polisorbat monooleat Tween 80 (TW80, Sigma–Aldrich, St. Louis, MO, ZDA)), tretjo skupino so predstavljali polipropilenska fibrilna vlakna (FIBRILs (PFV), Motvoz, Grosuplje, Slovenija)), zadnja skupina pa je vsebovala vodno akrilno-polimerno disperzijo (AKRIMAL–E (APD), Gras, Ljubljana, Slovenija)). Vse cementne formulacije so predstavljene v Preglednici 1.

Preglednica: 1: Zasnova različnih cementnih formulacij. Vsi izračuni razen cementnih dodatkov temeljijo na suhih vzorcih tal

Sestava matric	Nomenklatura	Razmerja komponent (%)			Vsebnost dodatkov v ut. odst. cementa (%)
		Tla	Cement	Voda	
Navadni portland cement	NPC	68	10	22	-
Kalcij aluminatni cement	KAC	69	10	21	-
Pucolanski cement	PC	68	10	22	-
Navadni portland cement + Plastifikator cementol delta ekstra	NPC + PCDE	68	10	22	0.02
Kalcij aluminatni cement + Plastifikator cementol delta ekstra	KAC + PCDE	68	10	22	0.02
Pucolanski cement + Plastifikator cementol delta ekstra	PC + PCDE	67	10	23	0.02
Navadni portland cement + Plastifikator cementol antikorodin	NPC + SCA	68.5	10	21.5	0.51
Kalcij aluminatni cement + Plastifikator cementol antikorodin	KAC + SCA	68.5	10	21.5	0.51
Pucolanski cement + Plastifikator cementol antikorodin	PC + SCA	68.5	10	21.5	0.51
Navadni portland cement + Polioksietilenski-sorbitan monooleate - Tween 80	NPC + TW80	68	10	22	0.05
Kalcij aluminatni cement + Polioksietilenski-sorbitan monooleate - Tween 80	KAC + TW80	68	10	22	0.05
Pucolanski cement + Polioksietilenski-sorbitan monooleate - Tween 80	PC + TW80	68	10	22	0.05
Navadni portland cement + Polipropilenska fibrilna vlakna - FIBRILs F120	NPC + PFV	68	10	22	0.04
Kalcij aluminatni cement + Polipropilenski fibrili - FIBRILs F120	KAC + PFV	69	10	21	0.04
Pucolanski cement + Polipropilenska fibrilna vlakna - FIBRILs F120	PC + PFV	68	10	22	0.04
Navadni portland cement + vodna akrilna disperzija - Akrimal-E	NPC + APD	65	10	25	1.37
Kalcij aluminatni cement + vodna akrilna disperzija - Akrimal-E	KAC + APD	67	10	23	1.39
Pucolanski cement + vodna akrilna disperzija - Akrimal-E	PC + APD	67	10	23	1.39

### 3.2.2 Priprava stabiliziranih vzorcev tal

18 kombinacij smo pripravili na način, kot je prikazano v Preglednici 1. Zemljinu smo zračno presušili na konstantno težo in jo presejali skozi 5 mm sito. Zemljinu teže 3 kg smo zmešali skupaj s 15 % utežnimi odstotki posamičnega cementa z dodatki ter dodali zadostno količino deionizirane vode (od 300 za KAC do 361 ml/kg za NPC + APD) za zagotovitev ustrezne plastičnosti materiala. Vse cementne dodatke smo raztopili v deionizirani vodi do koncentracije, kot je razvidno iz Preglednice 1. Cementno obdelano zemljinu smo nato porazdelili v 10 PVC cevastih kalupov (dimenzij  $D = 4.54$ ,  $H = 4.99$  cm) in v kalupe pravokotne oblike (dimenzij  $\check{S}$ ,  $V$  in  $D = 4$ ,  $4$  in  $16$  cm). Po 24-urni inkubaciji smo iz obeh kalupov dobili S/S zemljinu v obliki monolitov (v obliki cilindrov in pravokotnih prizem), jih odstranili iz kalupov ter tretirali 28 dni na  $15^{\circ}\text{C}$  ob 80 % relativni vlagi. Po tretmaju so sledili testi mehanske trdnosti monolitov, izluževanje PTE ter testi difuzije PTE.

### 3.2.3 Mehanska trdnost

Monoliti pravokotne oblike so služili za determinacijo mehanske trdnosti stabilizirane zemljine. Monolite smo izpostavili sili pritiska na enoto površine z uporabo ToniNORM avtomatske stiskalnice (Toni Technik, Berlin, Nemčija) do točke mehanskega loma, z upoštevanjem SIST-EN 196-1 standarda. Teste mehanske trdnosti smo opravili v treh ponovitvah, rezultate pa izrazili v  $\text{N/mm}^2$ .

### 3.2.4 Ekstrakcijski test z deionizirano vodo

Cu smo v deionizirani vodi kot izlužke iz prvotne nestabilizirane zemljine in iz tretiranih monolitov določili po standardu SIST-EN 12457-4. Vzorce zemlje in monolite smo zmleli in jih presejali skozi 2 mm sito. Z 100 ml deionizirane vode smo prelili vse vzorce in jih hranili za 24 ur pri sobni temperaturi. Izlužke smo filtrirali preko  $0.45 \mu\text{m}$  membranskega filtra, koncentracije Cu pa določili v treh ponovitvah z uporabo spektrometrije. Rezultati so predstavljeni kot mg Cu vodno-ekstrahirani iz kg suhe zemljine (mg/kg).

### 3.2.5 Ekstrakcijski test TCLP

Izluževanje Cu pred in po S/S smo določili s testom TCLP po (US EPA 1995). Ekstrakcijsko tekočino smo pripravili tako, da smo 5,7 ml ohlajene 0.0922 M očetne kisline dodali 500 ml deionizirane vode, nato dodali 64.3 ml 0.0643 M NaOH in vse skupaj zmešali do volumna 1 L (deionizirane vode), ter mešanici izmerili  $\text{pH } 4.93 \pm 0.05$ . Vzorce smo zdrobili in zmešali do velikosti delcev 2 mm in jih raztopili v 20 ml ekstrakcijski mešanici in jih 18 ur stresali na 300 obratih/min. Ekstrakcijsko tekočino smo prefiltrirali skozi  $0.45 \mu\text{m}$  membranski filter in ločili večje delce. Tako pripravljeno tekočino smo hranili na hladnem do določitve vsebnosti-koncentracije bakra s AAS, pri čemer smo ekstrakcije opravljali v treh ponovitvah.

### 3.2.6 Masni tok Cu

Masni tok Cu smo določili na zemljini pred in po S/S (monolitni vzorci) v treh ponovitvah, po postopku, opisanem v študiji (Kosson in sod., 2002). Nestabilizirano zemljino smo zapolnili v PVC plovce oz. stojala ( $R = 4.54$  cm in  $V = 4.99$  cm), te pa potopili v kozarce z deionizirano vodo, s tem da smo zagotovili stik površine vzorcev z deionizirano vodo. Stabilnost stojal smo zagotovili z najlonskimi vrvicami in s tem zagotovili potopljenost vzorcev. Prostornina deionizirane vode je bila 323.8 mL za zemljino pred S/S in 321 mL za monolitne vzorce. Volumen je ustrezal zahtevanemu razmerju 1:10 med trdo in tekočo fazo. Kozarce smo zapečatili in inkubirali pri temperaturi 21 °C. Po vsakem intervalu (2, 3, 3, 16, 24, 48, 96, in 192 ur), določenem po (Kosson in sod., 2002), smo vzorčili tekočino v kozarcih na vsebnost Cu z AAS. Po vsakem intervalu smo vzorce stehali, kozarce pa očistili in jih napolnili s svežo deionizirano vodo. Masni tok (Mt) Cu smo izračunali po spodnjih enačbah:

$$Mt_i = C_i * V_i / A \quad \dots(3)$$

Enačba 3:  $Mt_i$  (mg/m<sup>2</sup>) je masa Cu, izluženih med intervalom  $i$ ;  $C_i$  (mg/L) je koncentracija PTE v intervalu  $i$ ;  $V_i$  je volumen-prostornina izcedne vode v intervalu  $i$ ;  $A$  pa je površina vzorca, izpostavljena izcedni vodi (m<sup>2</sup>).

$$Da = \pi \left( \frac{(Mt_i)}{2 \times \rho \times U_{max} \times (\sqrt{ti} - \sqrt{t_{i-1}})} \right)^2 \quad \dots(4)$$

Enačba 4:  $Da$  (m<sup>2</sup>/s) predstavlja difuzijski koeficient Cu, izračunan za  $Mt$  v intervalu  $i$ ,  $t_i$  (s) je kontaktni čas do intervala  $i$ ,  $t_{i-1}$  (s) je kontaktni čas do intervala  $i-1$ ,  $\rho$  (kg/m<sup>3</sup>) predstavlja gostoto vzorca,  $U_{max}$  (mg/kg) pa je maksimalna izlužena količina Cu. Difuzijski koeficient je mogoče izračunati za vsako izluževanje v posameznem intervalu, v katerem je krivulja določena z naklonom  $0.5 \pm 0.15$ . Skupna difuzivnost za PTE je nato izračunana preko povprečij difuzivnosti v posamezni periodi. V prikazu skupne difuzivnosti so upošteevane le difuzivnosti v posameznih periodah, katerih naklon variira med 0.35 in 0.65.

## 3.3 ANALITSKE METODE

### 3.3.1 Celokupna koncentracija Cu v tleh

Zemljino je bilo potrebno pred nadaljnjo analizo homogenizirati. Za določitev koncentracije bakra v izkopani zemljini smo uporabili mehanski proces drobljenja, presejanja skozi 5 mm sito in mešanja-homogenizacije. Temu je sledilo fino drobljenje in mešanje posušenih vzorcev tal (1g) ter presejanja skozi 160  $\mu$ m sito. Vzorce smo raztopili za 2 uri v 28 ml suspenziji klorovodikove in dušikove kisline z razmerjem 3:1 (v/v) med HCl in HNO<sub>3</sub>. Tako raztopljene vzorce smo filtrirali skozi Whatmanov filtrski papir št.4 in

jih razredčili z deionizirano vodo do skupne prostornine 100 ml. Koncentracije bakra smo določili z uporabo atomskega absorpcijskega spektrometra (AAS, Varian AA240FS).

Za analizo smo uporabili standardne referenčne teste kakovosti za medlaboratorijske primerjave (WEPAL 2004.3.4, HBFLA Raumberg-Gumpenstein, Irdning, Avstrija) za zagotavljanje protokola QA/QC. Meja določljivosti (MD) pri merjenju z AAS za baker je bila 0.03 mg/L. Za zagotavljanje natančnosti in ponovljivosti postopka smo uporabljali slepe vzorce in analitske duplikate.

### 3.4 STATISTIČNE METODE

#### 3.4.1 Statistična analiza

Za statistično analizo smo uporabili Fischerjev LSD (test najmanjše signifikantne vrednosti) multi rang test ( $p < 0.05$ ) (Statgraphics 4.0 Windows). S testom smo izmerili razlike v izluževanju in difuziji PTE med zemljino pred S/S in stabiliziranimi monoliti.

## 4 REZULTATI IN RAZPRAVA

Po slovenski zakonodaji so v vzorcu tal, celokupne koncentracije za baker in PTE večkratno presegle kritične vrednosti na vzorčni točki 2, saj je bilo pri bakru izmerjenih 7614 mg/kg. Vrednost je izračunana in podana kot povprečna koncentracija treh homogeniziranih vzorcev, vzeti iz 4-6 podvorcev, ki smo jih vzorčili na degradiranem območju stare Cinkarne v Celju.

### 4.1 ONESNAŽENOST ZEMLJINE Z CU

V preglednici 2 so predstavljena vzorčna mesta po Gauss-Krieger koordinatnem sistemu, ter koncentracije Cu na teh mestih.

Preglednica: 2 Celokupna koncentracija bakra, v vzorcih tal

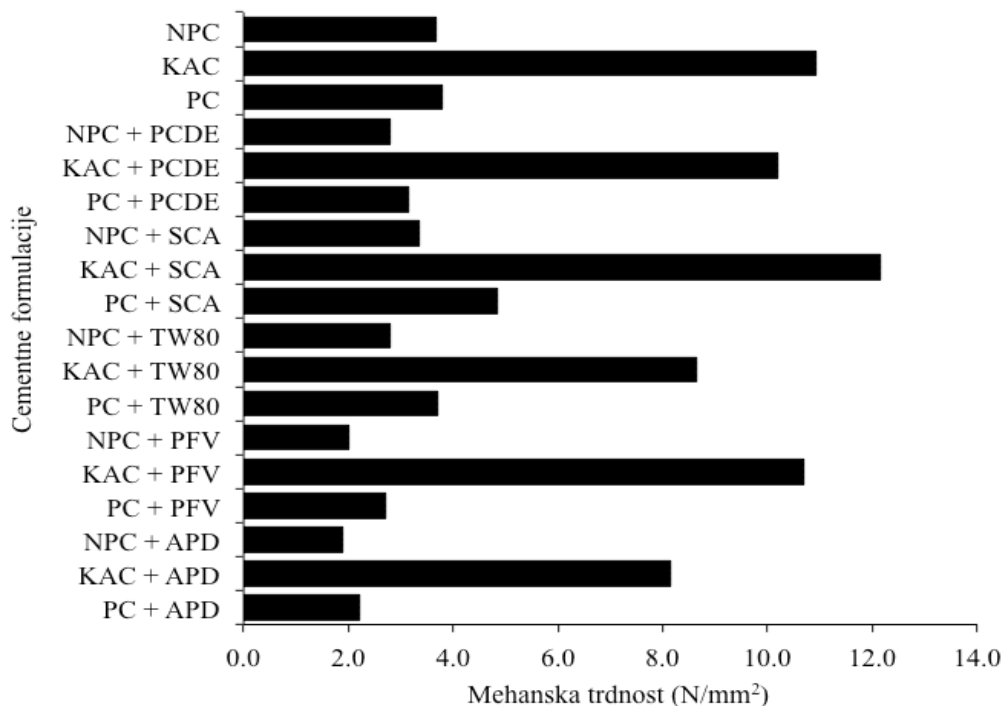
Vzorec tal /novo vzorčenje	X Gauss- Krieger koordinate	Y Gauss-Krieger koordinate	Organska snov v tleh (%)		PTE (mg/kg)
			stdev	povp.	
1	521703	121076	0,04	3,08	Cu 514
2	521493	121071	0,02	2,90	7614
3	521670	121025	0,08	9,17	287
4	521795	121079	0,08	1,84	157

### 4.2 MEHANSKA TRDNOST

Formiranje S/S monolitov in njihova mehanska trdnost služita kot osnovna primerjava učinkovitosti S/S metode glede na zemljinu pred S/S in po S/S. Mehanska trdnost je odvisna od hidratacijskih reakcij v zemljini, stabilizirani s cementi, in je poleg odpornosti na izluževanje PTE ključna postavka za vrednotenje učinkovitosti S/S metode. Mehanska trdnost je pomemben parameter pri sekundarnih uporabah S/S monolitov; raziskave (Board in sod., 2000; Loest in Wilk, 1998) omenjajo možnost uporabe monolitov v konstrukcijske namene.

Študije (Anagnostopoulos in Chatziangelou, 2009; Stegemann in Zhou, 2008) so pokazale, da ima čas hranjenja monolitov precejšen vpliv na mehansko trdnost, zlasti pa je pomembno razmerje V/C (voda/cement), ki naj bo čim manjše, da se zagotovi ustrezna vezava delcev vode in cementa. Velja, da več cementa prispeva k boljši mehanski trdnosti, medtem ko ima več vode običajno obratni učinek.

Na sliki 5 so podani rezultati merjenja mehanske trdnosti S/S monolitov tal stare Cinkarne Celje. Prejšnja študija (Voglar in Leštan, 2010) je pokazala, da imajo tla v okolici Cinkarne znatno mehansko trdnost, ki presega 0.35 N/mm<sup>2</sup> in tako zadostuje US EPA standardom; v Veliki Britaniji je ta meja sicer višja in znaša 0.7 N/mm<sup>2</sup>, vendar pa dopušča tudi nižje vrednosti, kot je 0.35 N/mm<sup>2</sup> (Hills in Pollard, 1997).



Slika 5: Mehanska trdnost različnih cementnih formulacij po S/S, starano 28 dni (Voglar in Leštan, 2011)

Testi v naši raziskavi so pokazali da vse cemente formulacije tvorijo stabilne S/S monolite. Po rezultatih najboljša formulacija je KAC+SCA z izmerjeno vrednostjo nad 12.000 N/mm<sup>2</sup>, najslabša pa formulacija NPC+AAPD 1.900 N/mm<sup>2</sup>. KAC pred ostalima cementoma praktično ne glede na dodatke kaže vrednosti do 3-krat večje mehanske trdnosti, ne glede na to pa so vse kombinacije aplikativne v sekundarne namene, saj dosegajo vsaj 1,9 N/mm<sup>2</sup>.

#### 4.3 EKSTRAKCIJSKI TEST Z DEIONIZIRANO VODO

Test se uporablja za prikaz simulacije scenarijev, kjer so onesnažena tla lahko izpostavljena tekočinam z nizko pufersko kapaciteto kot na primer deževnica (Souhail in sod., 2006). Naša raziskava je pokazala, da so se koncentracije Cu po aplikaciji S/S povišale.

V preglednicah 3 in 4 so prikazani rezultati našega testa z deionizirano vodo.

Kljub izboru neionskega emulzifikatorja TW 80, ki naj bi služil za stabilizacijo organskih komponent onesnaženih tal, je ravno formulacija NPC+TW80 dosegla največjo koncentracijo bakra po S/S, po drugi strani pa najmanjšo PC+PCDE, kar je lahko posledica večje vsebnosti elektrofilterskega pepela v cementu samem, kot je npr. pokazala raziskava (Chaudhary in sod., 2008). Ne glede na to pa so bile koncentracije bakra po S/S v

splošnem nižje kot regulatorne vrednosti, predpisane v slovenski zakonodaji (Uredba...2008), tj. (0,6 mg/kg), zlasti za KAC cementne formulacije.

Preglednica: 3 Rezultati ekstrakcijskega testa z deionizirano vodo za zemljino pred in po S/S (vzorčno mesto št. 2) na vsebnost bakra v ekstrakcijskem vzorcu vode; MD je meja določljivosti, znak \* označuje statistično značilno razliko

Zemljina 2 (Cu)	Pred S/S	NPC, S/S	KAC, S/S	PC, S/S	NPC + PCDE, S/S	KAC+ PCDE, S/S	PC + PCDE, S/S	OPC + SCA, S/S	KAC+ SCA, S/S	PC + SCA, S/S
MD										
ETDV (mg/kg <sup>-1</sup> )		2.68±0.02*	MD	2.39±0.24*	2.19±0.21*	MD	0.99±0.26*	1.71±0.07*	MD	2.99±0.14*

Preglednica: 4 Rezultati ekstrakcijskega testa z deionizirano vodo za zemljino pred in po S/S (vzorčno mesto št. 2) na vsebnost bakra v ekstrakcijskem vzorcu vode; MD je meja določljivosti, znak \* označuje statistično značilno razliko

Zemljina 2 (Cu)	NPC + TW80, S/S	KAC+ TW80, S/S	PC + TW80, S/S	NPC + PPF, S/S	KAC+ PPF, S/S	PC + PPF, S/S	NPC + APD, S/S	KAC+ APD, S/S	PC + APD, S/S
MD									
ETDV (mg/kg <sup>-1</sup> )	3.41±0.17*	MD	2.79±0.17*	1.26±0.09*	MD	1.57±0.14*	2.90±0.36*	MD	2.83±0.26

#### 4.4 EKSTRAKCIJSKI TEST TCLP

Je test, pri katerem določimo mobilnost organskih in anorganskih konstituentov, prisotnih v tekočih, trdnih ali multifaznih odpadnih snoveh. Analiza TCLP nam prikaže simulacijo scenarija na odlagališčih, kjer v daljšem obdobju prihaja do pronicanja vode ali drugih tekočin skozi odpadne snovi, takšne reakcije absorpcije kontaminantov pa so potencialno nevarne okolju in zdravju ljudi.

Pri naši analizi smo TCLP ekstrakcijsko raztopino na podlagi testa TCLP raztopin (TCLP 1 in TCLP 2) določili pri  $4,93 \pm 0,05$ ; raztopino z nižjim pH ( $2,88 \pm 0,05$ ) se uporablja za močno alkalne odpadne snovi. Zaradi nizkega pH smo pričakovali povečano ekstrakcijo Cu glede na ekstrakcijski test z deionizirano vodo iz onesnaženih tal.

Rezultati naše raziskave so prikazani v preglednicah 5 in 6. V naši raziskavi je zemljina pred S/S kazala nižje vrednosti od tistih, določenih po US EPA, prav tako so vse cemente formulacije dosegle dobre učinke in za baker dosegle vrednosti, znatno nižje od predpisane  $25\text{mg L}^{-1}$  po US EPA.

Najboljše rezultate je pokazal KAC ( $0.03 \pm 0.01^* \text{mg L}^{-1}$ ), ki je z večkratnim zmanjšanjem (213-krat) močno znižal izluževanje bakra v primerjavi z zemljino pred S/S ( $6.41 \pm 0.49 \text{mg L}^{-1}$ ), vse ostale formulacije dodatkov s KAC so bile pod mejo določljivosti. NPC in PC ter njune formulacije z dodatki, so v povprečju dosegali od 2- do 3-krat slabše rezultate od KAC. Bistvenih razlik med NPC in PC in njunimi dodatki ni bilo opaziti. Tako smo največje koncentracije izluževanja bakra opazili pri formulaciji PC+SCA ( $0.12 \pm 0.02^*$



mg/L), sledila pa je formulacija NPC+TW 80 ( $0.11 \pm 0.01^*$  mg L<sup>-1</sup>). Najmanjše koncentracije izluževanja bakra pri NPC in PC pa sta dosegli formulaciji NPC+PCDE in PC+PCDE ( $0.06 \pm 0.01^*$  mg L<sup>-1</sup> ter  $0.06 \pm 0.02^*$  mg L<sup>-1</sup>).

Preglednica: 5 Rezultati ekstrakcijskega testa TCLP za zemljino pred in po S/S (vzorčno mesto št. 2) za vsebnost bakra v 1 L ekstrakcijske raztopine; MD je meja določljivosti, znak \* označuje statistično značilno razliko

Zemljina 2 (Cu)	Pred S/S	NPC, S/S	KAC, S/S	PC, S/S	NPC + PCDE, S/S	KAC+ PCDE, S/S	PC + PCDE, S/S	NPC + SCA, S/S	KAC+ SCA, S/S	PC + SCA, S/S
TCLP (mg L <sup>-1</sup> )	6.41±0.49	0.11±0.02*	0.03±0.01*	0.09±0.00*	0.06±0.01*	MD	0.06±0.02*	0.09±0.01*	MD	0.12±0.02*

Preglednica: 6 Rezultati ekstrakcijskega testa TCLP za zemljino pred in po S/S (vzorčno mesto št. 2) za vsebnost bakra v 1 L ekstrakcijske raztopine; MD je meja določljivosti, znak \* označuje statistično značilno razliko

Zemljina 2 (Cu)	NPC + TW80, S/S	KAC+ TW80, S/S	PC + TW80, S/S	NPC + PFV, S/S	KAC+ PFV, S/S	PC + PFV, S/S	NPC + APD, S/S	KAC+ APD, S/S	PC + APD, S/S
TCLP (mg L <sup>-1</sup> )	0.11±0.01*	MD	0.08±0.02*	MD	MD	MD	0.06±0.01*	MD	MD

#### 4.5 MASNI TOK Cu

Določa izluževanje kontaminantov skozi daljše obdobje in tako daje popolnejšo sliko od ostalih testov, ki izluževanje določajo na podlagi idealnega ravnovesja gostote med kontaminanti (PTE) in talnim sistemom. Test je specifično zasnovan za meritve izluževanja kontaminantov iz monolitskih S/S produktov (cilindrov, kock ...) preko procesov prenosa mase iz trde faze v raztopino. Mehanizmi izluževanja v takih razmerah so difuzija, disolucija oz. raztapljanje (trda faza v raztopino) ter površinsko izpiranje, kot zasledimo v delu (Groot in Sloop, 1992).

Na podlagi raziskav (Groot in Sloop, 1992) je bilo pričakovati povišano izluževanje bakra v začetnih intervalih masnega toka predvsem kot posledica površinskega izobarjanja bakra na površino cementnih monolitov in posledičnega izpiranja zunanje plasti. V kasnejših intervalih pa je bilo pričakovati, da bo masni tok glavni mehanizem izluževanja in da se bo izluževanje upočasnilo.

V preglednicah 7 in 8 so podani rezultati masnega toka za baker za osem intervalov izluževanja. Medtem ko se cementi in dodatki dobro obnesejo za ostale težke kovine, smo pri bakru opazili povečanje izluževanja pri večini cementnih formulacij. Glede na dejstvo, da je največ bakra vezanega na organsko snov tal in da v procesu alkalizacije (preko dodajanja cementa) le-ta depolimerizira, se vsi cementi niso enakovredno obnesli.

Najboljše rezultate so dosegle formulacije KAC ( $1.11 \pm 0.19^*$  mg m<sup>-2</sup>), KAC +APD ( $1.02 \pm 0.42^*$  mg m<sup>-2</sup>) in KAC+TW80 ( $0.94 \pm 0.18^*$  mg m<sup>-2</sup>) z večkratnim zmanjšanjem

izluževanja v primerjavi z zemljino pred S/S ( $4.79 \pm 0.59 \text{ mg m}^{-2}$ ). Le KAC formulacije kažejo statistično značilno zmanjšanje izluževanja bakra. Zmanjšano stopnjo izluževanja smo opazili še pri formulaciji NPC +SCA ( $2.83 \pm 0.06^* \text{ mg m}^{-2}$ ) ter PC+TW80 ( $4.10 \pm 0.19 \text{ mg m}^{-2}$ ), vse ostale formulacije s cementoma PC in NPC so po drugi strani pokazale povišano stopnjo izluževanja bakra, najvišjo stopnjo od teh je dosegla formulacija NPC+APD ( $24.7 \pm 2.0^* \text{ mg m}^{-2}$ ).

Preglednica: 7 Rezultati testa masnega toka za zemljino pred in po S/S (vzorčno mesto št. 2); MD je meja določljivosti, znak \* označuje statistično značilno razliko

Zemljina 2 (Cu)	Pred S/S	NPC, S/S	KAC, S/S	PC, S/S	NPC + PCDE, S/S	KAC+ PCDE, S/S	PC + PCDE, S/S	NPC + SCA, S/S	KAC+ SCA, S/S	PC + SCA, S/S
$\sum M_i$ ( $\text{mg m}^{-2}$ )	$4.79 \pm 0.59$	$17.2 \pm 1.0^*$	$1.11 \pm 0.19^*$	$9.03 \pm 6.81$	$11.0 \pm 1.9^*$	$1.16 \pm 0.22^*$	$7.72 \pm 0.57^*$	$2.83 \pm 0.06^*$	$1.51 \pm 0.50^*$	$8.43 \pm 0.85^*$

Preglednica: 8 Rezultati testa masnega toka za zemljino pred in po S/S (vzorčno mesto št. 2); MD je meja določljivosti, znak \* označuje statistično značilno razliko

Zemljina 2 (Cu)	NPC + TW80, S/S	KAC+ TW80, S/S	PC + TW80, S/S	NPC + PFV, S/S	KAC+ PFV, S/S	PC + PFV, S/S	NPC + APD, S/S	KAC+ APD, S/S	PC + APD, S/S
$\sum M_i$ ( $\text{mg m}^{-2}$ )	$11.4 \pm 4.3$	$0.94 \pm 0.18^*$	$4.10 \pm 0.19$	$17.9 \pm 1.4^*$	$0.58 \pm 0.43^*$	$16.0 \pm 1.4^*$	$24.7 \pm 2.0^*$	$1.02 \pm 0.42^*$	$17.2 \pm 0.58^*$

## 5 RAZPRAVA IN SKLEPI

### 5.1 RAZPRAVA

Raziskave, ki smo jih opravili, so pokazale, da vsebnosti bakra na zemljini 2 (vzorčna točka 2) presegajo kritične imisijske vrednosti, določene v skladu s slovensko zakonodajo (Uredba..., 1996). V našem primeru so koncentracije bakra dosegale vrednosti  $7614 \pm 236$  mg/kg in tako močno presegle zakonsko določeno mejo (kritična emisijska vrednost) 300 mg/kg, govorimo o več kot 20-krat povečanju. Heterogenost zemljine s tega območja lahko pokaže še precejšnje variacije glede vsebnosti bakra. Tako močno kontaminirana zemljina ne predstavlja le neprimernosti za njeno uporabo v namene, kot je na primer pridelava vrtnin (ki v tem primeru sploh ni mogoča), ampak predstavlja nevarnost za zdravje ljudi in neoporečnosti okolja že s samo prisotnostjo na območju, kjer so nevarnosti iznosa PTE zlasti preko vektorjev, kot sta veter (prašni delci) in voda (onesnaževanje podtalnice).

Raziskave onesnaženosti tal z bakrom smo opravili po študiji za prepoznavanje in ocenjevanje izluževanja PTE (Kosson in sod., 2002). V skladu s tem smo opravili teste merjenja mehanske trdnosti monolitov, ravnotežne teste ekstrakcije z deionizirano vodo in ekstrakcijski test TCLP ter test masnega toka kot test, ki nam poda natančnejši vpogled v daljše obdobje parametrov izluževanja.

#### Mehanska trdnost

Je določena preko stopenj hidratacijskih reakcij cementa in predstavlja okvirno razumevanje uspešnosti teh reakcij, obenem pa z odpornostjo materiala na izluževanje kaže na učinkovitost S/S metode (Malviya in Chaudhary, 2006). Mehanska trdnost tal služi kot osnova za sekundarno uporabo S/S produktov v konstrukcijske namene, če rezultati dosegajo vsaj minimalno določene vrednosti, opredeljene v US EPA, t.j.  $0.35 \text{ N mm}^2$ .

V svojih raziskavah smo kot osnovna hidravlična veziva uporabili tri cemente (KAC, NPC, PC) ter pet dodatkov (PCDE, SCA, TW80, PFV, APD), ki krepijo mehansko trdnost cementa. V primeru dodatka TW80 le-ta stabilizira organsko snov, uporablja pa se poleg že naštetega tudi za stabilizacijo policikličnih aromatskih ogljikovodikov (Jinbao in sod., 2010).

Testi kažejo, da ima KAC najboljše lastnosti, vsaj kar zadeva mehansko trdnost, kar ni presenetljivo, saj ti cementi razvijejo najmočnejšo začetno mehansko trdnost in so uporabni pri zahtevnih konstrukcijskih opravilih, kot so podporni stebri in ojačane strukture. Razvijejo do  $25 \text{ N/mm}^2$  začetne moči v prvem dnevu ter do  $49 \text{ N/mm}^2$  moči v 28 dneh (Spence in Shi, 2005). NPC in PC sta po rezultatu primerljiva, s tem da ima NPC navadno višjo mehansko trdnost kot PC. V naši raziskavi sicer ni večjih odstopanj, druge študije pa lahko kažejo tudi rezultate do 2-krat večje mehanske trdnosti NPC nad PC (Thevarash in sod., 1979).

Dodatka PCDE in SCA smo uporabili, ker so plastifikatorji znani (Paria in Yuet, 2006) po lastnostih zmanjševanja površinske napetosti vode in tako omogočajo boljšo razporeditev cementnih delcev, kar posledično pomeni večjo odpornost na agresivne substance ter ojača

mehansko trdnost. PFV oz mikrofibrilna vlakna služijo povečanju mehanske odpornosti in trdnosti materiala, zlasti funkciji mehanskega popravila razpok in drugih pomanjkljivosti v cementih, podobno funkcijo pa opravlja tudi polimerska disperzija APD. TW 80 je neionski emulzifikator in se uporablja za stabilizacijo organskih komponent (Jinbao in sod, 2010) ter v medicini za vezavo in prenos mikro in nanopartikov preko membran in pa v aplikaciji s cementi za obnovo kosti (Montufar in sod., 2010).

Vse cementne formulacije so dosegle vsaj minimalne vrednosti ( $0.35 \text{ N mm}^2$ ), najboljše lastnosti pa je izkazal KAC. KAC je v štirih primerih (KAC, KAC+PFV, KAC+SCA, KAC+PCDE) presegel vrednost  $10 \text{ N mm}^2$ , za najboljšo se je z izmerjenimi  $> 12.000 \text{ N mm}^2$  izkazala formulacija KAC+SCA, vse formulacije KAC pa so za 2-krat presegle drugouvrščeno formulacijo PC+SCA. Rezultati niso presenetljivi ob upoštevanju dejstva, da KAC odlikuje velika začetna mehanska moč in primerno majhna velikost delcev. Kot tak se uporablja v zahtevnih konstrukcijskih delih.

NPC in PC brez dodatkov sta dosegala skoraj  $4000 \text{ N mm}^2$ , presenetljivo pa so razen dodatkov TW80 (PC+TW80) in SCA (PC+SCA) vse druge formulacije dodatkov pri teh dveh cementih pokazale na upad mehanske trdnosti. Rezultate si je vsaj v primeru SCA možno razložiti z dejstvom, da se mehanska trdnost zmanjšuje ob naraščajočih količinah vode oz neustreznem razmerju voda: cement, superplastifikator, kot je SCA, pa ustrezno zmanjšuje porabo vodne komponente med procesom hidratacije, kot zasledimo v raziskavah (Malviya in Chaudhary, 2006; Bedard in Mailvaganam, 2006)

#### Ekstrakcijski test z deionizirano vodo

Večjo stopnjo ekstrakcije bakra lahko pripišemo več dejavnikom, zlasti vezavi na organsko snov v zemlji, razlikam v pH vrednostih, vezavi na OH komplekse, povečanju  $\text{Ca}^{2+}$  ionov. Za baker, ki ni antropogenega izvora, so raziskave kot (Lena in Gade, 1997; Diatta in sod., 2000) pokazale na največjo vsebnost te bakra v rezidualni frakciji (kamnine), relativno malo bakra pa so določili v organski frakciji in praktično nič v frakciji Fe-Mn oksidov. Po drugi strani raziskava (Bone in sod., 2004) kaže na povišano sorpcijsko selektivnost bakra na Fe, Al in Mn okside.

Za vezavo bakra na kovinske hidrokside je raziskava (Romkens in sod. 2004) pokazala, da ga največ tako vezanega najdemo v tleh vinogradov. Po drugi strani je raziskava (Diatta in sod., 2000) pokazala, da je večinoma baker vezan na organsko snov. Vezava bakra na organsko snov v tleh je opisana kot ena najpomembnejših, ker org. snov po deprotonaciji svojih fenolnih in karboksilnih skupin nase lahko veže kompleksne katione, kot je baker, kar omenja raziskava (Romkens in sod. 2004; Alumaa in sod. 2001).

Raziskave specifično omenjajo predvsem razgradljivo organsko snov kot komponento, ki močno veže baker in svinec. Tako disertacija (Altaher, 2001) trdi, da je baker vezan na komplekse z majhno molekularno težo, in sicer je tako vezanega od 30 pa do 70 % bakra; ti kompleksi pa so hitro razgradljivi.

Raziskava (Weng in sod., 2002) pojasnjuje, da razgradljiva org. snov prispeva k do 20-kratnemu povečanju koncentracije bakra, vsak faktor, ki prispeva k povišani koncentraciji razgradljive organske snovi (ROS), obenem prispeva tudi k povišani mobilnosti in razgradljivosti bakra in drugih ROS PTE.

Pomemben faktor vezave bakra so tudi glineni minerali kot montmoriloniti (vulkanski belit), kaolinit in smektiti, kar omenjajo različne raziskave (Vilks, 2001; Nemeth in sod., 2005). Vezava bakra na glinene minerale poteka preko zamenjave hidroksilnih skupin na površini mineralov, kjer se le-te zaradi povišanega  $\text{pH} > 7$  deprotonirajo in tako omogočijo kemijske vezi z bakrom. Vezava na kaolinite tako na primer poteka preko substitucije površinskih Al ionov z  $\text{Na}^+$ , čemur lahko nato sledi zamenjava s  $\text{Cu}^{2+}$ , ne glede na to pa je naravna vezava na kaolinit šibkejše narave ravno zaradi dominantnosti Al ionov na substitucijskih mestih.

Preglednica: 9 Selektivnost adsorpcije PTE pri različnih tipih tal (Bone in sod., 2004)

MATERIALI	VRSTNI RED SELEKTIVNOSTI
Kaolinitna glina (pH 3.5-6)	Pb> Ca> Cu> Mg> Zn> Cd
Kaolinitna glina (pH 5.5-7.5)	Cd> Zn> Ni
Ilitna glina (pH 3.5-6)	Pb> Cu> Zn> Ca> Cd> Mg
Montmorilonitna glina (pH 3.5-6)	Ca> Pb> Cu> Mg> Cd> Zn
Montmorilonitna glina (pH 5.5-7.5)	Cd=Zn> Ni
Al oksidi (amorfnih oblik)	Cu> Pb> Zn> Cd
Mn oksidi	Cu> Zn
Fe oksidi (amorfnih oblik)	Pb> Cu> Zn> Cd
Geotit	Cu> Pb> Zn> Cd
Fulvične kisline (pH 5.0)	Cu> Pb> Zn
Humične kisline (pH 4-6)	Cu> Pb> Cd> Zn
Mineralna tla (pH 5.0; brez organskih snovi)	Pb> Cu> Zn> Cd
Mineralna tla (20-40 g/kg organske snovi)	Pb> Cu> Cd> Zn

Iz povedanega sledi, da so povišane koncentracije-ekstrakcije bakra iz S/S zemljine lahko posledica sproščanja bakra kot posledica omenjenih dejavnikov.

Test je pokazal na povišane koncentracije bakra pa tudi svinca, kar je najverjetneje posledica močne vezave obeh PTE na organsko talno snov, lahko pa je tudi posledica visokega pH; pH nad vrednostjo 10 prispeva k povišani mobilnosti bakra zaradi tvorbe topnih hidroksilnih kompleksov (Kumpiene in sod., 2008). Povišane koncentracije pa lahko pripišemo tudi morebitni kompeticiji med bakrom in svincem za mesta vezave na organski snovi, poleg bakra je namreč tudi svinec dosegal visoke koncentracije, ki so 2 x presegle koncentracije bakra (Voglar in Leštan, 2011).

Presenetljive rezultate smo opazili pri formulaciji NPC+TW80; kljub temu da naj bi TW80 stabiliziral organsko snov in da je lahko uporabljan v aplikacijah stabilizacije bakrenih nanopartiklov (Koroleva in sod., 2011), je bila koncentracija bakra najvišja ravno v tem primeru. Temu bi sicer lahko botrovalo to, da ima TW80 slabe adsorpcijske lastnosti vezave na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kot omenja disertacija (Byron, 2000), ki je sestavni del portland cementa. Vendar pa vsebnost  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dosega manj kot 6 % vseh komponent portland cementa (Paria in Yuet, 2006) in bi zaradi neprimerno večje vsebnosti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v KAC cementu pričakovali še slabše rezultate v tem primeru. Na podlagi tega bi bilo smotno opraviti nadaljnje preiskave.

### Ekstrakcijski test TCLP

Je poleg testa z deionizirano vodo drugi ravnotežen test, ki predstavlja simulacijo počasnega pronicanja vode skozi porozen ali granuliran material (Kosson in sod., 2002). Z raziskavami smo pri TCLP testu pokazali na statistično značilno zmanjšanje izluževanja bakra iz vseh cementnih formulacij, kljub dejstvu, da bi bilo na podlagi nekaterih raziskav (Salam in El-Fadel, 2008; Feng in sod., 2007) pričakovati povišano koncentracijo PTE vsaj v zemljini pred S/S zaradi nizkega pH TCLP raztopine. Raziskave omenjajo, da se baker izlužuje pri nizkem pH kot posledica povečanja pozitivno nabitih vezavnih mest (Kokkinaki in sod., 2007), povečanje izluževanja pa lahko nastopi tudi pri  $\text{pH} > 9$  (Townsend in sod., 2002). Raziskava (Wang. in sod., 2001) kaže, da se največ bakra izluži v začetnih fazah večkratnih TCLP testov, sčasoma pa vrednosti upadajo. Raziskava (Olcay in sod., 2003) pa omenja, da ima tekstura PTE znotraj S/S matrice ravno tako pomemben vpliv na samo stabilizacijo, manjši delci se tako bolje vežejo v S/S matrico.

Pri S/S s hidravličnimi vezivi se ob dodatku cementa kislemu mediju kalcij raztopi v raztopini, kar ima za posledico povišanje pH med samo ekstrakcijo; splošno je vsaj za baker pa tudi druge PTE znano, da je pH najpomembnejši dejavnik stabilizacije. Baker je v kislem okolju vezan predvsem v izmenljivi obliki, medtem ko se v alkalnem okolju veže preko precipitacije kot CuO (bakrov 2-oksidi), kar omenja študija (Townsend in sod., 2002).

S hidravličnimi vezivi in dodatki smo tako dosegli pogoje za imobilizacijo bakra preko uspešne vezave bakra v cementne matrice in uravnavanja pH. Predvidevamo, da so cementi uspešno vezali najbolj biodostopne oblike bakra v cementne faze, ob povišanem pH pa so večino bakra vezali v obliki CuO.

### Masni tok Cu

Nam predstavlja celovitejšo sliko parametrov izluževanja skozi daljše časovno obdobje. Za baker smo ugotovili, da le cimente formulacije s KAC kažejo na statistično značilno zmanjšanje izluževanja.

V procesu S/S cement fizično veže onesnaženo zemljino, poleg tega pa v procesu enkapsulacije PTE v silikatne minerale stabilizira tudi te. Dodajanje cementnih veziv onesnaženi zemljini tako predvsem alkalizira tla s povišanjem pH vrednosti, ki je pglavitni dejavnik pri stabilizaciji PTE, kot je baker, kar omenja več raziskav (Adaska in sod., 1998; Kokkinaki in sod., 2007; Reddy in sod. 1995; Chaudhary in sod., 2008).

Vsi cementi se na testu niso obnesli enakovredno oz. so razen KAC vsi pokazali povišano stopnjo izluževanja-difuzije bakra. Glede na to morajo tako obstajati specifični faktorji, ki preprečujejo učinkovito stabilizacijo bakra v cimente, kot sta to PC in NPC. Slabšim rezultatom bi tako lahko botrovalo dejstvo, da je naša zemljina vsebovala ne samo baker, ampak tudi druge PTE, ki so lahko kompeticija bakru, zlasti svinec; raziskave (Caoa in sod., 2004; Irha in sod., 2009) omenjajo, da baker in svinec lahko tekmujeta za vezavna mesta na organski snovi tal, svinec pa tudi inhibira vezavo bakra.

Nadalje več raziskav (Malviya in Chaudhary, 2006; Chen in sod., 2009) omenja gostoto oz. velikost delcev cementa kot pomemben parameter v fizični solidifikaciji, pri KAC smo pri filtraciji skozi 0.45  $\mu\text{m}$  membranski filter opazili motnost raztopine- povečano gostoto

delcev in počasnejšo filtracijo, česar pri PC in NPC nismo. Tako majhni delci imajo večjo specifično površino in posledično večje sposobnosti sorpcije kovinskih ionov na svojo površino.

KAC je tudi znan po tem, da razvije visoko začetno mehansko trdnost v primerjavi z drugimi cementi, tako lahko postuliramo, da močno veže PTE kot baker v svojo silikatno matrico preko procesov izobarjanja v večjih količinah razmeroma hitro in da v tem primeru prevladujoče veže baker kot bakrov(2)oksid  $\text{CuO}$ .

Poleg KAC je le formulacija NPC +SCA ( $2.83 \pm 0.06^* \text{ mg m}^{-2}$ ) dosegla znatno zmanjšanje izluževanja bakra; medtem ko je formulacija z NPC+ APD ( $24.7 \pm 2.0^* \text{ mg m}^{-2}$ ) dosegla najslabši rezultat. Razlika, ki se kaže pri teh dveh dodatkih, lahko nastopi kot posledica interakcij cementa z vodo oz hidratacijskih reakcijah. Medtem ko plastifikator (SCA) skrbi za boljše pogoje pri hidrataciji cementa ravno preko ustreznega razmerja voda: cement in zmanjšanja količine porabe vode, akrilna polimerna emulzija (APD) deluje na osnovi vodne disperzije; tako bi lahko sklepali, da dodatna vodna komponenta v primeru NPC+APD slabi fizikalne lastnosti končnega produkta.

Rezultatsko zanimivi sta formulaciji KAC+TW80 in KAC+PFV. Raziskava (Groot in Slood, 1992) omenja, da imajo lahko pri merjenju masnega toka pomemben učinek na izpiranje onesnažil tudi kemijske spremembe in ne le fizična enkapsulacija onesnažil v matrico S/S monolitov. Tako je zlasti v primerih, ko je znotraj kategorije materialov, uporabljenih v S/S, razpon v razmerju med difuzivnostjo v prostem prostoru in difuzivnostjo v poroznem mediju relativno majhen. Omenjena predpostavka bi se v primerih KAC+PFV in KAC+TW80 lahko izkazala za pomemben faktor vpliva na končno izpiranje bakra.

Mikrofibrilna vlakna (PFV) skrbijo predvsem za fizično trdnost cementa preko povišanja mehanske trdnosti, zmanjšujejo pornost, obenem pa preprečujejo erozijo. Problemi, ki lahko nastopijo, nastanejo ravno v primeru bakra, saj ta negativno vpliva na mikrofibrile preko oksidacijskih reakcij, ki posledično zmanjšajo funkcionalnost vlaken, kar omenja študija (Brown in sod., 2002).

Glede na povedano je formulacija KAC+PFV pokazala slabši rezultat ravno v primeru bakra ( $4.74 \pm 0.58^* \text{ mg m}^{-1}$ ), opazili smo le majhno zmanjšanje difuzivnosti v primerjavi z zemljino pred S/S. V tem primeru bi lahko trdili, da je prevladovala kemijska sprememba (oksidacija) nad fizično (enkapsulacija onesnažil) in prispevala k povečani difuzivnosti bakra.

TW80 se lahko uporabi kot stabilizator organskih snovi, lahko pa stabilizira tudi same PTE preko ionskih vezi in jih tako preko precipitacije izloči iz talnega sistema, kot trdijo v raziskavi (Płociniczak in sod., 2011). Zanimiva je medicinska aplikacija, kjer TW80 uporabijo kot vezivno sredstvo pri cementu, ki ga nanašajo na poškodovana mesta na kosteh. Pri tem se TW80 uporabi kot stabilizator hidroksil-apatitne pene, ki tako v aplikaciji s kalcijevo fosfatno-aluminatnim cementom tvori sistem medsebojno povezanih makropor, ki skrbijo za ustrezno poroznost oz. permeabilnost kosti; kar omenjajo raziskave (Montufar in sod., 2009, 2011).

Ob implikaciji, da se podobni mehanizmi pojavijo v našem primeru (KAC+TW80), bi na podlagi tega lahko pričakovali povišanje izluževanja preko difuzije (makropor), vendar pa je bila formulacija KAC+TW80 najboljša na testu. V tem primeru kaže, da predpostavka o pomembnosti kemijskih reakcij drži, saj makropornost (fizikalna lastnost) ni bistveno vplivala – pospeševala difuzivnost bakra, medtem ko je lastnost stabilizacije organske snovi in vezave ionov PTE očitno pripomogla k boljšemu rezultatu. Ne glede na to pa je potrebno poudariti, da je malo verjetno, da je do tvorbe makropornega sistema sploh prišlo, formulacija KAC+TW80 je namreč dosegla dobre rezultate pri testu mehanske trdnosti monolita. Ob predpostavki tvorbe makropor bi verjetno pričakovali slabši rezultat že pri omenjenem testu. Ob zgoraj povedanem bi bilo smiselno opraviti nadaljnje preiskave.

V naši raziskavi smo tako določili cement KAC kot tistega z najboljšimi lastnostmi S/S PTE in zmanjšanja njihove difuzivnosti. KAC je tvoril stabilne S/S monolite največje mehanske trdnosti v primerjavi z NPC in PC cementi.

Dodatki, ki smo jih uporabili, niso bistveno pripomogli k boljši učinkovitosti samega cementa, v nekaterih primerih pa so pokazali na manjšo učinkovitost.

Najboljša formulacija v primeru stabilizacije bakra je bila KAC + TW80. Pri ekstrakcijskem testu z deionizirano vodo so bile meritve pod MD. Koncentracija bakra v TCLP ekstraktih tal pa je bila nižja kot v zemljini pred S/S (do 214-krat). Pri meritvah masnega toka smo izmerili 5,1-kratno zmanjšanje difuzivnosti bakra. Ob upoštevanju vsebnosti ostalih PTE, kot omenja raziskava (Voglar in Leštan, 2011), je bila najboljša formulacija v raziskavi KAC +APD. Rezultati TCLP so tako pokazali na 214-kratno zmanjšanje izluževanja bakra. Test masnega toka pa je pokazal na 4.7-kratno zmanjšanje izluževanja bakra.



## 5.2 SKLEPI

Vzorčenje zemljine na degradiranem območju stare Cinkarne Celje je pokazalo na močno povečane celokupne koncentracije bakra. Te so presegale kritično emisijsko vrednost določeno po Ur. l. RS, št. 68/1996, za 20-krat. Taka tla so neprimerna za pridelavo rastlin in bivanje in so klasificirana kot nevarna.

Predhodne raziskave (Voglar in Leštan, 2010) so pokazale, da se uporaba S/S samo s cementom za tla onesnažena z bakrom, nezadostna.

Za remediacijo tal smo uporabili kombinacijo 15 % w/w cementov KAC, NPC in PC ter različnih dodatkov kot metodo solidifikacije/stabilizacije onesnaženih tal. Učinkovitost metode smo ocenili preko testov mehanske trdnosti monolitov, koncentracije bakra v deionizirani vodi in TCLP raztopini ter difuzije bakra preko masnega toka.

Koncentracije bakra v vodnih ekstraktih S/S cementnih formulacij so bile povišane. Koncentracije bakra v ekstraktu TCLP raztopine za S/S cementne formulacije so bile v splošnem nižje od tistih pred S/S in pod regulatornimi mejami. Difuzivnost bakra se je povečala v praktično vseh cementnih formulacijah, razen v primeru KAC, kjer smo dosegli statistično značilno zmanjšanje izluževanja.

Po remediaciji z metodo S/S smo dosegli povišanje pH in tako zagotovili ustrezno stabilizacijo bakra. Ob upoštevanju postavljene hipoteze lahko trdimo, da se je metoda S/S ustrezno obnesla pri remediaciji bakra v primeru KAC.

## 6 POVZETEK

PTE kot baker v prekomernih količinah predstavljajo grožnjo okolju in zdravju ljudi. Baker je element v sledovih in je pomemben mikroelement v številnih procesih. Največji problem predstavljajo antropogeni vnosi v okolje, ki so posledica metalurške in drugih dejavnosti, trendi pa napovedujejo vse večjo proizvodnjo zlasti bakra.

Ena od močno onesnaženih točk v Sloveniji je kotlina Celja s svojo zgodovino težke industrijske dejavnosti. Tla na deponiji stare cinkarne Celje so heterogena in močno onesnažena z različnimi PTE.

V diplomskem delu smo tla, kjer so pseudo totalne koncentracije bakra presegale zakonsko določeno mejo 300 mg/kg, remedirali metodo S/S in obenem preučevali njeno učinkovitost na primeru specifične PTE, to je bakra. Izbrali smo skupino testov, ki nam je podala realno oceno speciacije in izluževanja bakra skozi daljše časovno obdobje.

Z ekstrakcijskim testom TCLP smo določili mobilnost bakra, ki so prisotni v tekočih ali trdnih odpadnih materialih. Z metodo smo tako določili koncentracije PTE (bakra in drugih), ki se lahko zaradi pronicanja odcednih voda sperejo in preidejo v neonesnaženo okolje. S testom z deionizirano vodo smo simulirali scenarij, kjer so onesnažena tla lahko izpostavljena tekočinam z nizko pufersko kapaciteto kot na primer deževnica. Test mehanske trdnosti nam je dal vpogled v osnovno oceno o primernosti S/S metode med primerjavo stabilizirane in nestabilizirane zemljine. Masni tok Cu pa nam je podal realno oceno o izluževanju bakra skozi daljše časovno obdobje.

Mehanska trdnost je pokazala, da se zemljina veže v stabilne S/S produkte (monolite) v vseh primerih, najboljše rezultate pa je dosegal cement KAC.

Rezultati testa TCLP so pokazali na statistično značilno zmanjšanje izluževanja bakra pri vseh cementnih formulacijah.

Rezultati testa z deionizirano vodo so po drugi strani pokazali na zvišanje koncentracije bakra po S/S za nekatere cementne formulacije.

Test masnega toka je pokazal, da je pričakovati, da se bo le malo PTE dejansko izluževalo v okolje iz S/S monolitov, najbolje se je za baker ponovno obnesel KAC. Formulacija KAC+TW80 se je izkazala za najuspešnejšo.

S/S metoda se je zaradi svoje aplikativnosti in cenovne ugodnosti izkazala kot primerna za zmanjšanje izluževanja z bakrom onesnaženih tal v primeru KAC in dodatkov. Na podlagi nekaterih rezultatov (predvsem razlik med cementi) bi nadaljnje preiskave lahko pokazale natančnejšo sliko.

## 7 VIRI

- Adaska W.S., Stewart W. T., Presbury B. W. 1998. Solidification and stabilization of wastes using portland cement. 2nd. ed. Portland Cement Association: 16 str.
- Adriano D.C. 2001. Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry. Bioavailability and risks of metals. 2nd. ed. Springer-Verlag. New York: 867 str.
- Alloway B.J. 1995. Heavy metals in soils. Blackie Academic and Professional Publ., New York. Springer-Verlag: 363 str.
- Anagnostopoulos C.A., Chatziangelou M. 2009. Compressive strength of cement stabilized soils. A new statistical model. *Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, 13: 32-41
- Alumaa P., Steinnes E., Kirso U., Petersell V. 2001. Heavy metal sorption by different estonian soil types at low equilibrium solution concentrations. *Proceedings of Estonian Academy Sciences. Chemistry*, 50, 2: 104–115
- Altaher H. M. 2001. Factors affecting mobility of Copper in soil-water matrices. Faculty of The Virginia Polytechnic Institute and State University. Civil and Environmental Engineering. Blacksburg, Virginia: 103 str. (feb. 2001)  
<http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-02062001-154844/unrestricted/submission2.PDF> (9. okt. 2011)
- Badur S., Chaudhary R. 2008. Utilization of hazardous wastes and by-products as a green concrete material through S/S process: a review. *Reviews on Advanced Material Science Journal*, 17: 42-61
- Bedard C. P. E., Mailvaganam N. P. 2006. The use of chemical admixtures in concrete: Part II: Admixture-admixture compatibility and practical problems. *Journal of Performance of Constructed Facilities*, 20, 1: 2–5
- Bone B. D., Barnard H.L., Boardman D.I., Carey P.J., Hills C.D., Jones H.M., MacLeod C.L. Tyrer M. 2004. Review of scientific literature on the use of stabilisation/solidification for the treatment of contaminated soil, solid waste and sludges. Environment Agency (2004).  
<http://publications.environment-agency.gov.uk/pdf/SCHO0904BIFP-e-e.pdf> (16. nov. 2011)
- Board M.J., Reid J.M., J. Fox, Grant D.I. 2000. The long term assesment of a cement stabilised/solidified contaminated made ground for use as a road construction material. *Land contamination and reclamation*, 8, 2: 75-85

- Brown R., A. Shukla in K.R. Natarajan. 2002. Fiber reinforcements of concrete structures. University of Rhode Island. Dept. of Chemical Engineering. Crawford Hall. Kingston: 14-18 str. (sep. 2002).  
<http://www.uritc.uri.edu/media/finalreportspdf/536101.pdf> (19. nov. 2011)
- Byron J. P. 2000. Mixed surfactant systems to control dispersion stability in severe environments for enhancing chemical mechanical polishing (CMP) of metal surfaces. Dissertation. University of Florida: 191 str. (2000).  
<http://etd.fcla.edu/UF/ana6408/byronpalla.PDF> (20.11. 2011)
- Cao X., Lena Q. Ma, Dean R. Rhue, Chip S. Appel. 2004. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock. *Environmental Pollution*, 131, 3: 435-444
- Chaudhary R., Srivastava S., Khale D., 2008. Influence of pH, curing time and environmental stress on the immobilization of hazardous waste using activated fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 3: 1103-1109
- Chen Q.Y., Tyrer M., Hills C.D., Yang X.M., Carey P. 2009. Immobilisation of heavy metal in cement based solidification/stabilization: A review. *Waste management*, 29, 1: 390-403
- Cheeseman C.R., Fowler G.D., Zhou X. 2005. Effect of different binder systems on the stabilization/solidification of metal finishing wastes. V: Proceedings of the International Conference on Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation. Cambridge UK, 12-13 apr. 2005. Stegemann J. A., Tabbaa A. A. Taylor and Francis: 31-37
- Copper sources in urban runoff and shoreline activities. TDC Environmental report (nov. 2004). <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/surfwttr/copper1104.pdf> (17. dec. 2011)
- Cook D.J., Swamy R.N., (1986). Natural pozzolanas. *Concrete Technology and Design; Cement Replacement Materials*, 3: 200 str.
- Conner R., Hoeffner L. 1998. The history of stabilization/solidification technology. *Environmental Science and Technology*, 28, 4: 325-396
- Dameron C., Howe P. D. 1998. Copper. *Environmental health criteria 200*. World Health Organization: 360 str.
- Diatta J.B., Kociałkowski W.Z., Grzebisz W. 2000. Copper distribution and quantity-intensity parameters of highly contaminated soils in the vicinity of a copper plant. *Polish Journal of Environmental Studies*, 9, 5: 355-361
- Duruibe, J. O., Ogwuegbu, M. O. C., Egwurugwu, J. N., 2007. Heavy metal pollution and human biotoxic effects, *Academic Journals. International Journal of Physical Sciences*, 2, 5: 112-118

- Eijk R. J. 2001. Hydration of cement mixtures containing contaminants. PhD Thesis. University of Twente. The Netherlands (22. jun. 2001). <http://josbrouwers.bwk.tue.nl/publications/ThesisVanEijk.PDF> (10. okt. 2011)
- Feng S., Wang X., Wei G., Peng P., Yang Y., Cao Z. 2007. Leachates of municipal solid waste incineration bottom ash from Macao: Heavy metal concentrations and genotoxicity. *Chemosphere*, 67: 1133–1137
- Ganjidoust H., Hassani A., Rajabpour A. A. 2009. Cement-based solidification/stabilization of heavy metal contaminated soils with the objective of achieving high compressive strength for the final matrix. *Sharif University of Technology. Civil Engineering*, 16, 2: 107-115
- Groot G.J., Sloot H.A. 1992. Determination of leaching characteristics of waste materials leading to environmental product certification. *Stabilization / solidification of hazardous, radioactive, and mixed wastes*, 2, 1123: 149-170
- Global Industry Analysts 2011. Copper market report (11. feb. 2011). [http://www.prweb.com/releases/copper\\_telecom/construction\\_automotive/prweb8128149.htm](http://www.prweb.com/releases/copper_telecom/construction_automotive/prweb8128149.htm) (21. mar. 2011)
- Hills, C.D., Pollard, S.J.T. 1997. Influence of interferences effect on the mechanical, microstructural and fixation characteristics of cement - solidified hazardous waste forms. *Journal of Hazardous Materials*, 52:171–191
- Irha N., Eiliv S., Kirso U., Petersell V. 2009. Mobility of Cd, Pb, Cu, and Cr in some Estonian soil types. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 58, 3: 209-214
- Jinbao W., Zongqiang G., Liyan Z., Yanli YI, Jinghua J., Xiaojun L., Peijun LI 2010. Removal of high concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil by biodiesel. *Front. Environmental Science and Engineering*, 4, 4: 387–394
- Kokkinaki A., Tzoraki O., Tyrovola K., Nikolaidis N. 2007. Mobility of copper in greenhouse soils. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 3: 557-561
- Kosson D.S., Sloot H.A., Sanchez F., Garrabrants A.C. 2002. An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environmental engineering science*, 19, 3: 159-204
- Koroleva M. Yu., D. A. Kovalenko, Shkinev V. M., Katasonova O. N, B. Ya. Spivakov, E. V. Yurtov. 2011. Synthesis of copper nanoparticles stabilized by polyoxyethylenesorbitan monooleate. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 56, 1: 6–10
- Kumpiene J., Lagerkvist A., Maurice C. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: a review. *Waste Management*, 28, 1: 215–225
- Leštan D. 2002. Ekopedologija. Študijsko gradivo. Ljubljana. Biotehniška fakulteta.

Oddelek za agronomijo. Katedra za pedologijo in varstvo okolja: 277 str.

Lombi E., Wenzel W.W., Adriano D.C. 1998. Soil contamination, risk reduction and remediation. *Land Contamination & Reclamation*, 6, 4: 183-197

Lobnik F., Zupan M., Žibret G., Šajn R., Grilc V., Romih N., Eržen I., Konec N. J., Šuštar B., Ribarič L. C., Kramer R., Leštan D., Vrščaj B., Švab J., Pihler B., Ocepek M., 2010. Onesnaženost okolja in naravni viri kot omejitveni dejavnik razvoja v Sloveniji – modelni pristop za degradirana območja, 1. konferenca pod pokroviteljstvom Inštituta za okolje in prostor, v Celju, 21. aprila 2010. Zbornik 1. konference. Inštitut za okolje in prostor Celje: 196 str.

Loest K., Wilk C.M. 1998. Solidification/Stabilization Treatment and Examples of Use at Port Facilities. Portland Cement Association.  
[http://www.cement.org/waste/pdfs/ports\\_cmw.pdf](http://www.cement.org/waste/pdfs/ports_cmw.pdf) (10. jun. 2011)

Lena Q. Ma, Gade N. R. 1997. Chemical Fractionation of Cadmium, Copper, Nickel, and Zinc in Contaminated Soils. *Journal of Environmental Quality*, 26, 1: 259-264

Malviya R., Chaudhary R. 2006. Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1: 267-276

Marks P.J., Wujcik W.J., Loncar A.F. 1994. Remediation technologies screening matrix and reference guide, 2nd.ed.: 611 str. (oct. 1994).  
<http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA439505> (13. nov. 2011)

Mashni C. 1993. Technical resource document solidification/stabilization and its application to waste materials. US EPA. (jun. 1993).  
<http://www.cement.org/waste/pdfs/EPATechnicalResourceDocument.pdf> (10. okt. 2011)

Montufar E. B., Traykova T., Gil C., Harr I., Almirall A., Aguirre A., Engel E., Planell J.A., Ginebra M.P. 2010. Foamed surfactant solution as a template for self-setting injectable hydroxyapatite scaffolds for bone regeneration. *Acta Biomaterialia*, 6, 3: 876-885

Montufar B.E., Tania T., Planell J.A., Ginebra M.P. 2011. Comparison of a low molecular weight and a macromolecular surfactant as foaming agents for injectable self setting hydroxyapatite foams: Polysorbate 80 versus gelatine. *Materials Science and Engineering C*, 31: 1498–1504

Nriagu J.O., 1996. History of global metal pollution. *Science. New Series*, 272, 5259: 223-224

Nemeth T., Mohai I., Toth M. 2005. Adsorption of copper and zinc ions on various montmorillonites: an XRD study. *Acta Mineralogica-Petrographica*, 46: 29-36

Olçay Y., Cokca E., Kahraman U. 2003. Comparison of Two Leaching Tests to Assess the

Effectiveness of Cement-Based Hazardous Waste Solidification/Stabilization. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 27: 201-212

Łłociniczak P. M., Grażyna A. P., Piotrowska-S. Z., Cameotra S.S. 2011. Environmental applications of biosurfactants: Recent Advances. *International Journal of Molecular Sciences*, 12, 1: 633-654

Paria S., Yuet K. P. 2006. Solidification/Stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: A literature review. *Environmental Reviews*, 14: 217-255

Poon C.S., Qiao X.C., Cheeseman C.R., 2005. Applications of rejected fly ash in stabilization and solidification processes. V: *Proceedings of the International Conference on Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation*. Cambridge UK, 12-13 apr. 2005. Stegemann J. A., Tabbaa A. A. Taylor and Francis: 63-68

Pravilnik o spremembah in dopolnitvah pravilnika o odlaganju odpadkov. Priloga 4: Standardi za izvajanje kemične analize odpadkov. SIST EN 12457-4. Ur. l. RS, št. 43/04

Reddy KJ., Wang L. in Gloss S.P. 1995. Solubility and mobility of copper, zinc and lead in acidic enrichments. *Plant and Soil*, 171, 1: 53-58

Romkens P.F.A.M., Bonten L.T.C., Rietra R.P.J.J. 2004. Copper leaching from soils: an inventory of and available data and model concepts. *Alterra report 1031*. Wageningen: 60 (18.feb. 2004)  
<http://www2.alterra.wur.nl/Webdocs/PDFFiles/Alterraraapporten/AlterraRapport1031.pdf>  
(17. nov. 2011)

Raymond N. Y., Hywel R. T. 2004. Geoenvironmental engineering: integrated management of groundwater and contaminated land. V: *In proceedings of the 4th Geoenvironmental Engineering Conference*, Cardiff University, London, 28-30. jun. 2004. Thomas Telford Ltd.: 283-291

Salam D., El-Fadel M. 2008. Mobility and availability of copper in agricultural soils irrigated from water treated with a copper sulfate algacide. *Water, Air, & Soil Pollution*, 195, (1-4): 3-13

Singh T.S., Pant K.K. 2006. Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials, *Journal of Hazardous Materials*, B131: 29-36

Spence R. and Shi C. 2005. *Stabilization /solidification of hazardous, radioactive, and mixed Wastes*. New York. CRC Press: 392 str.

Stegemann J.A., Zhou Q. 2009. Screening tests for assessing treatability of inorganic industrial wastes by stabilization/solidification with cement. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1: 300-306

Stegemann J.A., Q. Zhou. 2008. Development of process envelopes for cement-based

stabilisation/solidification of metal treatment filtercakes. Department of Civil, Environmental and Geomatic Engineering University College London, UK. Waste Management and the environment, 109, 4: 21-30

Sauve S., McBride M.B., Norvell W.A., Hendershot W.H. 1997. Copper solubility and speciation of in-situ contaminated soils: Effects of copper level, pH and organic matter. Water, Air, and Soil Pollution, 100, 1: 133–149

Souhail R., Al-Abed, Philip L. Hageman, G. Jegadeesan, Narain M., Allen D. 2006. Comparative evaluation of short-term leach tests for heavy metal release from mineral processing waste. Science of the Total Environment 364: 14–23

SIST EN 196-1, 2005. Metode preskušanja cementa - 1. del: Določanje trdnosti

Thevarasah A., Perampalam, Selvaratnam M. 1979. Some studies on pozzolanic cement. Department of Chemistry. University of Peradeniya. Sri Lanka. Journal of national Science Council. 7, 1: 57-63

Terzano R., Spagnuolo M., Medici L., Vekemans B., Vincze L., Janssens K. 2005. Copper Stabilization by Zeolite Sythesis in Polluted Soils Treated with Coal Fly Ash. Environmental Science and Technology, 39, 16: 6280-6287

Townsend T., Chul Jang Y., Tolaymat T. 2002. Leaching tests for evaluating risk in solid waste management decision making. Department of Environmental Engineering Sciences University of Florida, Gainesville, Florida, 134 str. (31. dec 2002).  
<http://www.hinkleycenter.org/images/stories/publications/Leaching%20Report.pdf> (3. dec. 2011)

Uredba o ugotavljanju onesnaženosti kmetijskih zemljišč in gozda. Ur. l. RS št. 6/1990

Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh. Ur.l. RS, št. 68/1996

Uredba o obremenjevanju tal z vnašanjem odpadkov. Ur. l. RS, št. 34/08

U.S. E.P.A., 1995. Test Methods for Evaluation of Solid Waste. Vol. IA. Laboratory Manual Physical/Chemical Methods, SW 86, 40 CFR Parts 403 and 503, 3rd. ed., US Government Printing Office, USEPA, Washington, DC.

Vilks P. 1985. Copper Sorption on Kaolinite. Open Access Dissertations and Thesis. Paper 1209: 326 str. (3. jan. 1985).  
<http://digitalcommons.mcmaster.ca/opendissertations/1209> (16. nov. 2011)

Voglar G., Lestan D. 2010. Solidification/stabilisation of metals contaminated industrial soil from former Zn smelter in Celje, Slovenia, using cement as a hydraulic binder. Journal of Hazardous Materials, 178: 926-933

Voglar G., Leštan D. 2011. Efficiency modeling of solidification/stabilization of multi-



metal contaminated industrial soil using cement and additives. *Journal of Hazardous Materials* 192: 753– 762

Zakon o varstvu okolja (ZVO-1). Ur. l. RS, št. 41/04

Zupan M., Grčman H., Lobnik F. 2008. Raziskave onesnaženosti tal Slovenije. Agencija RS za okolje, Ljubljana 2008: 68 str.  
[http://www.arso.gov.si/varstvo\\_okolja/tla/porocila\\_in\\_publicacije/Publicacija\\_Raziskave\\_onesnazenosti\\_tal\\_Slovenije\\_\(1989-2007\).pdf](http://www.arso.gov.si/varstvo_okolja/tla/porocila_in_publicacije/Publicacija_Raziskave_onesnazenosti_tal_Slovenije_(1989-2007).pdf) (27. jan. 2011)

Querol X., Alastuey A., Moreno N., Alvarez-Ayuso E., Garcia-S. A., Cama J., Ayora C., Simon M. 2006. Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash, *Chemosphere* 62: 171-180

Wang Y.M., Chen T.C., Yeh K.J., Shue M.F. 2001. Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site. *Journal of Hazardous Materials*, 88, 1: 63-74

Weng L., Erwin J. M., Lofts S., Tippin E., Riemsdijk W. 2002. Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy Soil. *Environmental Science and technology*, 36, 22: 4804–4810

Yaron B., Calvet R., Rene P. 1996. Soil pollution: processes and dynamics. Berlin Heidelberg Springer- Verlag : 313 str.

## **ZAHVALA**

Na tem mestu se zahvaljujem vsem tistim, ki so mi pomagali pri diplomskem delu. Zahvalil bi se predvsem mlademu raziskovalcu Gregorju Voglarju za nudenje strokovne pomoči pri eksperimentalnem delu, pomoči pri iskanju virov dokumentacije in nazadnje pri reviziji diplomske naloge. Zahvalil bi se še družini za vso nudeno pomoč.

Hvala !