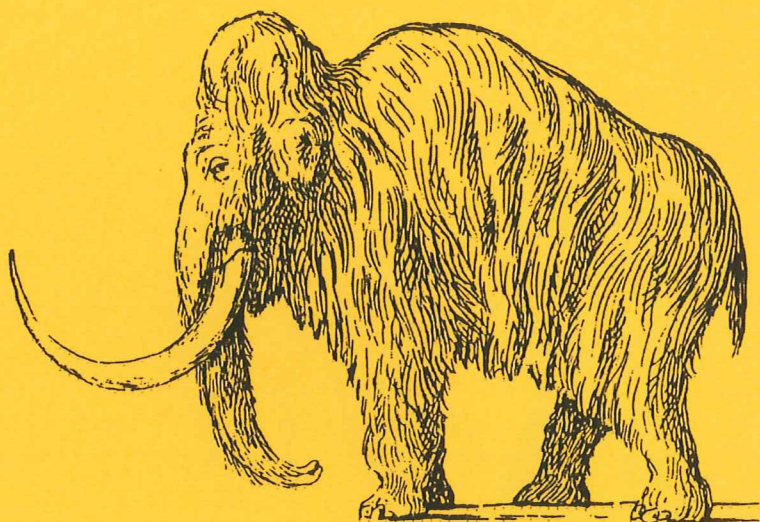


EXAMENSARBETE I GEOLOGI VID LUNDS UNIVERSITET

LUNDS UNIVERSITET
GEOBIBLIOTEKET
PERIODICA

Kvartärgeologi



Vattenrening genom komplexbildning mellan järn och
humusämnen – en litteraturstudie med försök

Sven Birger Sundberg

per

Lunds univ. Geobiblioteket



15000

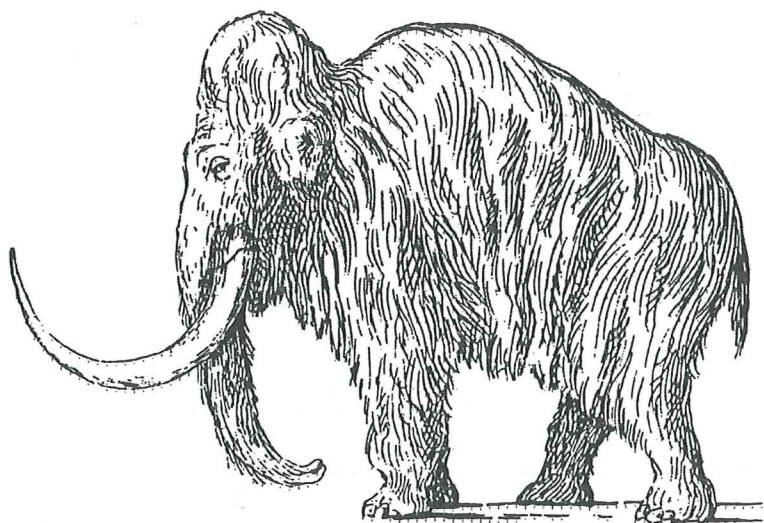
600955217

Examensarbete, 10 p
Institutionen, Lunds Universitet

Nr 123

EXAMENSARBETE I GEOLOGI VID LUNDS UNIVERSITET

Kvartärgeologi



**Vattenrening genom komplexbildning mellan järn och
humusämnen – en litteraturstudie med försök**

Sven Birger Sundberg

Innehåll

1	Introduktion	2
2	Geologisk översikt	3
3	Teori	4
	Humusämnen	4
	Järn	4
	Adsorptionsmekanismer och komplexbildning	4
	Laddningsneutralisering	5
	Ytkomplexbildning	5
	Fosfatjoners inverkan på komplexbildning	5
	Bakteriologisk inverkan på järnutfällning	6
	Konstjord infiltration	6
	Tidigare försök med komplexbildning mellan humusämnen och järn	6
4	Metodik	7
	Optimeringsförsök	7
	Huvudförsök	7
5	Resultat	10
	Optimeringsförsök	10
	Huvudförsök	10
6	Diskussion	12
	Optimeringsförsök	12
	Huvudförsök	12
	Effekter av koncentrationsvariationer i yt- och grundvattnet	13
7	Slutsats	14
	Tack	15
	Referenser	16
	Bilaga 1	

Water purification by complexation of iron and humic substances – a literature study and experiments

SVEN BIRGER SUNDBERG

Sundberg, S. B., 2000: Vattenrening genom komplexbildning mellan järn och humusämnen – en litteraturstudie med försök. Examensarbeten i geologi vid Lunds universitet. 10 poäng, nr 123. 17 pp.

The aim of this work was to study if two natural waters could be purified from iron and organic substances without the addition of chemicals. The working hypothesis was that complexation reactions between iron- and humic substances would happen spontaneously when two waters were mixed and that this reaction could be used for purification of surface- and groundwaters into water of drinking quality. The complexation reactions were studied through literature and experiments to determine if optimisation of the conditions could promote the creation of complexes between the two substances.

The tests were carried out at the water plant in Älmhult, by mixing an iron rich ground water with a surface water, rich in humic-substances. The setup of the test consisted of a gravel filter, a mixing jar and a sand filter. The concentration of iron and organics were determined at different points in the test setup.

The results showed that after mixing, the iron and humic concentrations were the same as the theoretically calculated values, e.g. iron was not accumulated in the gravel filter. After the sand filter, the concentration of the iron was reduced by 80 %, while the humic concentration was almost unchanged. The main reason why iron and humic substances did not complexate is probably due to complete oxidation of the iron into $\text{Fe}(\text{OH})_3$ which precipitated into the solution and thereby did not participate in the adsorption of humic substances. It is also possible that other reactions, that were out of this test's control may have influenced the results. At the same time a high degree of dissociation may have caused the humic substances to stay dissolved in the solution or as colloids. To optimise the conditions for complexation between iron and humic substances it is recommended that the mixing time is extended. This could be done, for example, by using a flocculation chamber and adjusting the pH.

Keywords: Iron hydroxides, humic substances, complexation, adsorption, water purification, ground water, surface water.

Sven Birger Sundberg, Department of Quaternary Geology, Lund University, Sölvegatan 13. S-223 62 Lund, Sweden

1 Introduktion

Dricksvatten är globalt sett en bristvara och dricksvattenrening är normalt en kostsam process. Det är därför av stor betydelse, inte minst för vattenrening i U-länder, att billiga och naturliga reningsmetoder utvecklas och effektiviseras. I Sverige utgör akviferer i de kvartära glaciofluviala avlagringarna och i berggrunden de bästa källorna för uttag av dricksvatten. Även vatten från sjöar och floder används vid dricksvattenproduktion, då detta vatten är billigare att använda, men ytvatten innehåller generellt mer föroreningar, vilket ställer högre krav på dricksvattenrening och därmed ger ökade kostnader.

Syftet med detta examensarbete har varit att genom laboratorieförsök och litteraturstudier undersöka om användningen av kemikalier vid dricksvattenrening kan minskas i enlighet med Livsmedelsverkets rekommendationer (SLV, 1993). Förutsättningarna vid försöken har varit att reningsprocessen skulle utnyttja enbart de reaktiva föreningar som redan finns som "föroreningar" i naturliga vatten. Rening skulle uppnås genom de kemiska reaktioner som kan ske spontant mellan de förorenande komponenterna, då vatten av olika kvalitet blandas. Vid försöken utnyttjades ett järnrikt grundvatten och ett ytvatten, rikt på humusämnen, i syfte att mer specifikt studera om vatten kan renas från järn- och organiska föreningar genom de adsorptions- och utfällningsreaktioner som kan ske mellan dessa komponenter. Arbetshypotesen var att om järn i grundvattnet oxiderades, skulle positivt laddade järn(III)hydroxidjoner bildas. Om samtidigt de aktiva grupperna hos humusämnena föreligger i dissocierad form, har humusämnena en negativ ytladdning. På så sätt skulle en fullständig komplexbildning mellan det organiska materialet och järn kunna uppnås genom laddningsneutralisering, utan att kemikalier tillsätts.

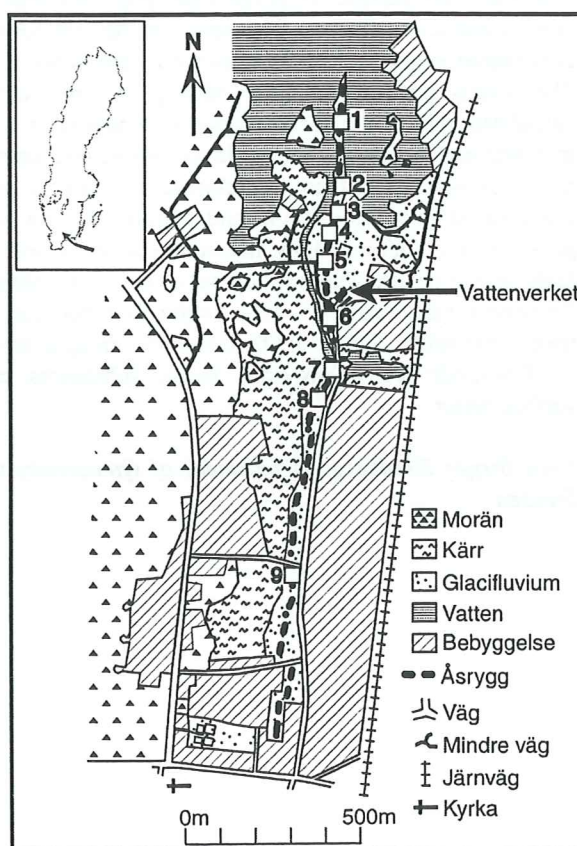
Försöken i laboratorieskala skulle samtidigt vara förenliga med de ekonomiska ramar som gäller vid vattenrening i full skala. Detta medförde att det dyrare grundvattnet fick användas endast i sådana proportioner att det var ekonomiskt försvarbart att använda metoden vid vattenrening i full skala.

De viktigaste målen med studien har varit att:

- Genom laboratorieförsök, anpassade till de ekonomiska ramar som gäller vid konventionell dricksvattenrening, studera om ett järnrikt grundvatten kan användas för att fälla ut humus-

ämnen i ett ytvatten, som ska användas som dricksvatten.

- Studera ett grusfilters effektivitet vid denna typ av vattenrening.
- Undersöka om ett sandfilter, uppbyggt på samma sätt som vid konstgjord infiltration vid vattenverk, är tillräckligt effektivt för att ta bort järnorganiska kolloider.
- Genom litteraturstudier ge en bakgrund till de reaktioner som kan ske i naturliga vatten med hög halt av humusämnen och järn. Denna bakgrund är viktig som grund för en ev. fortsatt optimering av reningsmetoden.



Figur 1. Översiktskarta över Älmhult. Borrhöjningarnas läge är ungefärligt markerade med nummerade fyrkanter. Borrhöjningarna, 1-4, 6-9 borrhöjades av VIAK AB, 1980. Borrhöjning 5 borrhöjades av Malmbergwater, 1998. Siffrorna motsvarar brunnarna i figur 2 enligt följande: 1=8002, 2=7909, 3=7912, 4=7906, 5=Ny borra, 6=7901, 7=7902, 8=7903 och 9=7904.

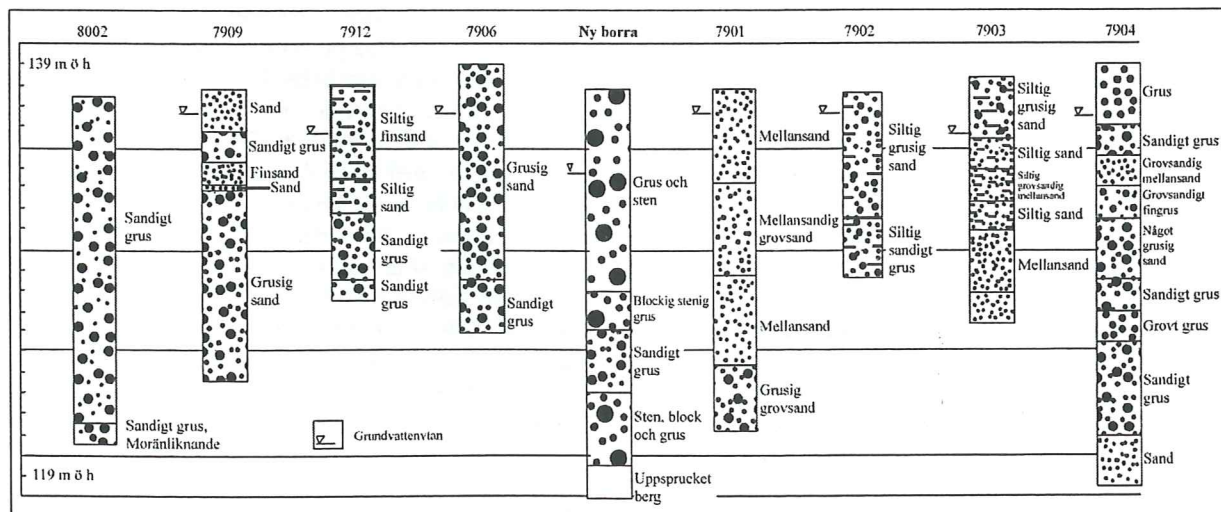
2 Geologisk översikt

Älmhult med omnejd ligger i den s.k. Protogin-zonen, som i stort sett sammanfaller med den litologiska gräns, vilken skiljer de sydvästsvenska gnejserna i väster och Smålands- Värmlandsgranitoiderna i öster. Området kring Älmhult ligger främst inom det sydvästsvenska gnejsområdet. Berggrunden domine-ras av starkt folierade, småkorniga granitliknande, grå till rödgrå gnejser av magmatiskt ursprung. Längs protoginzonens sprickbildning finns diabasgångar. Diabasen är finkornig till fint mellankornig, svartfärgad s.k. hyperitdiabas (Fogdestam *et al.* 1987). Berg-grunden i området är mycket sparsamt blottad, vilket gör det svårt att bestämma dess sammansättning (Fogdestam *et al.* 1987).

De kvartära avlagringarna i området domineras av ett mäktigt sandigt, normalblockigt till blockfattigt moräntäcke. Dessutom finns stora torvmarker i om-rådet, varav flertalet utnyttjats för torvtäkt. I dal-gången som löper från Möckelns södra strand och vi-dare söderut ligger Älmhultsåsen, som är en typisk getryggsås, utbildad över HK. Åsen består främst av sand, grus och sten, medan silt och block förekommer mera sparsamt (figur 2). Vid VIAK:s undersökning av Älmhultsåsen (VIAK, 1980), konstaterades att glimmer var vanligt förekommande i åsmaterialet.

Isälvsedimenten går ibland ut som lober över den omkringliggande moränen och bildar en småkullig is-älvterräng med en del plåtåliknande kullar i anknytning till åsen. Sedimenten i kullarna påminner om sandurfältens interna uppbyggnad och bildningen har beskrivits av Hebrand & Åmark (1989). Vattenverket i Älmhult använder kullarna för rening av dricksvatt-net genom konstgjord infiltration.

Längs med åsen finns mindre våtmarksområden. Vid vattenverket rinner en bäck, Häradsbäcken, längs med åsen. Bäckens har sitt ursprung från en våtmark som ligger öster om åsen. Enligt VIAK (1980) dränerar Häradsbäcken Älmhultsåsen och vattnet förs vi-dare ut till Möckeln. VIAK (1980) undersökte om sjösedimenten vid bäckens mynning innehöll förore-ningar, då våtmarken ligger intill Gotthards alumi-nium AB. Rapporten visar att föroreningarna av bl a tungmetaller är låga och om de skulle komma in i av-sänkningstratten, kan de lätt fällas ut vid luftningen av vattnet. Vid provpumpning (VIAK, 1980) i höjd med vattenverket konstaterades att avsänkningstratten kunde nå bottensedimenten i sjön Möckeln. Därvid kan högre halter av olika jonslag komma in i avsänk-ningstratten.



Figur 2. Borrningar utförda i Älmhultsåsen. Höjden gäller vid markytan vid varje borrhypunkt. Det laterala läget är ej skal-enligt. För borrhypunktens läge, se figur 1. Ny borra är utförd av Malmbergwater, 1998, övriga av VIAK AB, 1980.

3 Teori

Humusämnen

Humusämnen i naturen består till största delen av hydrofoba humussyror (c:a 2 %) och fulvosyror (c:a 87%), medan resten är hydrofila organiska ämnen (Narkis & Rehbun, 1977; Croué *et al.* 1993). Humusämnen byggs upp av huvudsakligen aromatiska strukturer (Bartoli *et al.* 1992; Croué *et al.* 1993; Schulten & Gleixner, 1999), medan övriga beståndsdelar är kolhydrater, fenoler (bensenringar med en hydroxidgrupp), lignindimerer (två ligniner som bundit till varandra), lipider (långa, ej vattenlösliga kedjor av kolväten) och kväveföreningar. Mindre vanligt förekommande är peptider (två eller fler aminosyror, som länkas av en aminogrupp, $-NH_2$, till en karboxylgrupp, $-COOH$) och flyktiga fettsyror (Schulten & Gleixner, 1999). De aktiva grupperna hos humusämnen är framförallt karboxyl- och alkoholgrupper (Narkis & Rehbun, 1977; Collins *et al.* 1986; Bartoli *et al.* 1992).

Alkoholerna är s.k. svaga syror. De dissocierar fullständigt vid $pH > 8$, d.v.s. donerar alla sina protoner till lösningen, och reagerar sällan med t.ex. metalljoner. Karboxylgrupperna är däremot starka syror. De dissocierar vid $pH < 5$ (Narkis & Rehbun, 1977) och reagerar gärna med metalljoner. Karboxylsyror med mer än sex kolatomer är svårlösliga i vatten men kan lättare lösas i vatten om de bildat en förening med metaller (McMurry, 1992). Ytladdningen hos humusämnen bestäms av antalet dissocierade, laddade grupper och av humusämnets storlek.

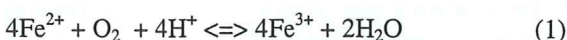
Humusämnen har den högsta ytladdningen vid $pH > 8$. Vid $pH < 8$ minskar ytladdningen p.g.a. att dissociationen hos humusämnenas funktionella grupper minskar, till att slutligen endast omfatta karboxylgrupperna (Edzwald, 1993; Tipping, 1992).

Humusämnen är både hydrofoba och hydrofila (Collins *et al.* 1986). I naturliga vatten fälls de hydrofoba humusämnen lättare ut när de har bildat adsorptionskomplex med metaller (Croué *et al.* 1993; Edzwald, 1993).

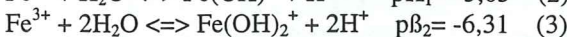
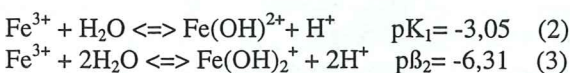
Enligt Stumm & Morgan (1981) kan humusämnen karakteriseras med avseende på deras löslighet vid olika pH. Humussyrorna är t.ex. lösliga i alkalisk lösning och kan fällas ut vid tillsats av syra. Mängden dissocierade karboxylgrupper står i ett inverst förhållande till molekylvikten (Collins *et al.* 1986). Detta är ett problem vid rening av vatten, då den högre ytladdningen medför att humusämnen med låg molekylvikt hellre komplexbinder till järnhydroxidjonerna än de större humusämnen. Därmed ökar svårigheten att avlägsna dessa små metallhumuskolloider vid vanlig snabbfiltrering genom konventionella sandfilter.

Järn

Järn i jonform förekommer i naturliga grundvatten som reducerade Fe(II)-joner. Detta beror i de flesta fallen på de övervägande anaeroba och reducerande förhållanden som råder i akvifererna (Liang *et al.* 1992). För att järn skall kunna bilda komplex med humusämnen bör det oxideras till Fe(III). Detta sker främst i närvaro av löst syre i en vattenlösning, men kan även ske genom mikroorganismers katalys (Wehrli *et al.* 1989). Den generella oxidationen sker enligt formeln:



Fe(III) bildar vid hydrolys två dominerande hydroxokomplex enligt reaktionerna (Stumm & Morgan, 1981, s 334):



Dessa två hydroxokomplex, $Fe(OH)_2^+$ och $Fe(OH)^{2+}$, kan bilda större komplex med varandra eller med andra järn- och metalljoner. Detta sker nästan alltid vid höga pH-värden (Wehrli *et al.* 1989). För att järn ska kunna bilda komplex med humusämnen bör järnet föreligga i s.k. flockar, vilka är uppbyggda av större Fe(III)-komplex (Liang *et al.* 1992).

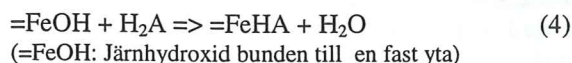
Komplex med monodentata ligander är vanligen mindre stabila än de komplex som består av multidentata ligander, s.k. kelater (med dentata menas antalet ligander som binds till en central metallkatjon; kelater är stabila komplex, där liganderna är bundna på flera ställen till centralatomen; Hägg, 1984). Järnet kan vid fortsatt oxidation och hydrolys övergå till $Fe(OH)_3$. Denna förening fälls ut i lösningen och reagerar oftast ej vidare (Hong-Xiao & Stumm, 1987).

Adsorptionsmekanismer och komplexbildning

Adsorptionen mellan humusämnen och järn har studerats ända sedan 1960-talet. Flera teorier och modeller har föreslagits för komplexbildning mellan humusämnen och metallkatjoner.

Laddningsneutralisering

Enligt en modell betraktas adsorptionsmekanismen som en laddningsneutralisering av humusämnenena genom komplexbildning med metallkationer (Narkis & Rebhun, 1977; Stumm & Morgan, 1981; Edzwald, 1993; Bartoli *et al.* 1992). Modellen baseras på att humusämnen har en negativ ytladdning på ca $-10 \mu\text{eq}/\text{mg}$ när de aktiva grupperna, främst karboxylgrupperna, är dissocierade (Edzwald, 1993; Tipping & Hurley, 1992). Den negativa ytladdningen kan neutraliseras av t.ex. hydrolyserat järn, som har en positiv ytladdning. Laddningsneutralisering kan även ske med andra metalliska kationer, t.ex. aluminium. De kationer som använts vid studier av komplexbildningen är oftast bundna till fasta ytor, såsom järnmineral och lermineral, men man har även använt hydrolyserade, kolloidala metallhydroxidmolekyler. Enligt Stumm & Morgan (1981) skiljer sig komplexbildningen mellan fasta ytor och kolloider ej nämnvärt, utan kan beskrivas enligt reaktionerna:



När laddningsneutraliseringen skett får man en utfällning av det bildade adsorptionskomplexet (Edzwald, 1993).

Försök har gjorts för att påvisa skillnader mellan humusämnenas bindningsegenskaper. Collins *et al.* (1986) fann att mängden dissocierade karboxylgrupper förhåller sig inverst till molekylvikten. Detta betyder att ju mindre molekylvikten är, desto större är ytladdningen. Hall & Packham (1965) och Gu *et al.* (1995) menar dock att detta saknar betydelse för komplexbildningen då det relativa förhållandet mellan molekylvikterna är försumbart vid komplexbildning mellan metaller och humusämnen.

Adsorptionen är starkt pH-beroende. Effektivast adsorption sker vid $\text{pH} \approx 5$ (Amiratharajah *et al.* 1993; Blomberg, 1998) medan den minskar vid $\text{pH} > 5$. Man tror att detta har samband med dissociationen av alkoholgrupperna hos humusämnenena, vilken börjar ske vid $\text{pH} > 5$ (Hall & Packham, 1965; Gu *et al.* 1995). Den minskade adsorptionen beror troligtvis på den steriska placeringen av de aktiva grupperna hos humusämnenena (Gu *et al.* 1995; Tipping & Hurley, 1992). Redan vid $\text{pH} < 5$ kan steriskt hinder medföra minskad adsorption, då repulsiva krafter verkar mellan grupperna. När alkoholgruppen börjar dissocieras, ökar det steriska hindret ännu mer och därmed kan färre metalljoner komplexbindas med humusämnenena (Gu *et al.* 1995; Tipping, 1981a). De repulsiva krafterna mellan tätt intilliggande, likaladdade aktiva grupper kan i vissa fall medföra att ingen adsorption

sker (Gu *et al.* 1995).

När flera metalljoner har adsorberats på ytan, kommer nettoladdningen hos humusämnenena att minska och de förlorar sin förmåga att dissociera ytterligare protoner (Stumm & Morgan, 1981; Bartoli *et al.* 1992). Nettoladdningen över metall-humuskolloiden kan bli negativ, vilket medför att den förblir i vattenlösningen och inte sedimenterar i t.ex. ett sandfilter (Bartoli *et al.* 1992; Waite *et al.* 1993; Liang *et al.* 1993). Försök med naturliga vatten (Liang *et al.* 1993) visade föga förändring i turbiditeten (ung. grumligheten) i vattnen före och efter blandning, inte heller efter filtrering genom en sandakvifer. Detta berodde på att järnorganiska kolloider ej filtrerades bort, då kolloiderna, som tidigare nämnts, har en negativ ytladdning. För att filtreringen ska påverka dessa kolloider måste effektivare filtermedia användas, t.ex. glaspärlor, vilka täckts med järnoxid (Waite *et al.* 1993).

Ytkomplexbildning

Enligt en annan modell sker komplexbildning mellan humusämnen och järn genom s.k. ligandutbyte (Wehrli *et al.* 1989; Cathalifaud *et al.* 1993; Chang & Benjamin, 1997). I denna modell byts en järnhydroxylgrupp ut mot en dissocierad aktivgrupp, t.ex. en karboxylgrupp hos humusämnet, enligt reaktionen:



Ett sätt att beskriva komplexbildningen mellan metaller och humusämnen är genom Langmuir-ekvationen, som kan förenklas till (Gu *et al.* 1995):

$$q = K * q_{\text{max}} * C / (K * C + 1) \quad \text{Ekv 1.}$$

q = mängden adsorberad humus

K = adsorptionsaffiniteten

q_{max} = maximal mängd adsorberade humusämnen

C = mängden humusämnen i provet

Langmuirekvationen är empiriskt framtagen (Gu *et al.* 1995; Tipping, 1981a & 1981b). Den beskriver ej de steriska effekterna och tar ej heller hänsyn till skillnaden i den molekylära uppbyggnaden hos hydrofila och hydrofoba humusämnen.

Fosfatjoners inverkan på komplexbildning

Studier för att bestämma adsorptionen av fosfatjoner till järn tyder på att fosfat i syrerikt vatten ad-

sorberas hårdare till hydrolyserat järn än humusämnen, vilka därmed blir utkonkurrerade (Ryden *et al.* 1977, Tipping, 1980a). Vanligtvis är halten av fosfater i grundvatten låg (ca 1 µg/l) i urbergsområden, men i anaeroba grundvatten kan halten bli ända upp till 20 µg/l (muntlig information; G. Jacks, Stockholm, 1999). Fosfater i naturliga vatten har sitt ursprung från främst gödsling av markerna och läckage av lakvatten från sopupplag, men bildas även genom nedbrytning av organiskt material. I kärr, där grundvattenströmningen och syretillgången är låg, kan fosfat och järn i jonform ackumuleras eftersom fosfater i anaeroba miljöer inte binds lika effektivt till järn som i syrerika vatten (Lucotte & d'Anglejan, 1988). Vid luftning av grundvatten kommer fosfatjoner att komplexbildas med järn och därmed bilda stabila komplex.

Bakteriologisk inverkan på järnutfällning

Det är välkänt att bakterier kan påverka redoxreaktioner, men det är mycket svårt att isolera och identifiera de mikroorganismer som i sin metabolism använder den energi, som frigörs vid oxideringen av Fe(II) till Fe(III). Mängden järn, som används i mikroorganismernas metabolism är mycket liten, endast ca 0,02 % torrsvikt (Ternström & Molin, 1994). Mikroorganismer som indirekt använder järn kan däremot identifieras, då järnet ofta används till att bilda s.k. "skal" på cellytorna (Ternström & Molin, 1994).

Konstgjord infiltration

Konstgjord infiltration används som en billig metod för att rena vatten. Frycklund & Jacks (1997) visade att de översta fem centimeterna är den mest aktiva delen i en infiltrationsbädd. Man fann att av den totala ackumulerade mängden järn hade ca 86 % ackumulerats i de fem översta centimetrarna av bädden (Frycklund & Jacks, 1997). Den effektivaste kornstorleken vid infiltration är sand med en kornstorlek <1mm.

Filtrering av vatten genom grus är idag en lättanvänd och billig metod vid dricksvattenproduktion för att fälla ut järn. När vattnet fritt får falla ned i grusfiltret kommer vattnet att luftas och järnet att oxideras. Under vattnets perkolation genom grusfiltret kommer ytterligare oxidering, och därmed utfällning, att ske. Om grusfiltret är konstruerat på så sätt att järnet inte fullständigt oxideras och hydrolyseras, kommer de bildade järnhydroxidkolloiderna inte att fällas ut i grusfiltret. Denna konstruktion är önskvärd när man eftersträvar oxidation av järn men vill undvika utfällning. Grusfiltret bör därför vara uppbyggt så att

filtermaterialet har en så liten kontaktyta som möjligt. Man eftersträvar därför att använda en sfärisk. Filtermedia. Gånglängden, d.v.s. höjden i grusfiltret, bör inte vara för lång, då detta kan medföra att en anaerob, reducerande miljö kan uppstå längst ned i grusfiltret.

Tidigare försök med komplexbildning mellan humusämnen och järn

Syntetiskt framställda humusämnen har använts i försök för att undvika påverkan från förorening av andra jonslag (Theis & Singer, 1974; Narkis & Rebhun, 1977; Cathalifaud *et al.* 1993; Bartoli *et al.* 1992). Försöken har visat att järn kan komplexbindas med organiska ämnen i aeroba, och i vissa fall, även i anaeroba miljöer.

Järn bundet till ytor, t.ex. sandkorn (Chang & Benjamin, 1997), glaskulor (Waite *et al.* 1993) eller pellets (Tipping, 1981a, 1981b), användes i några försök som koagulant. De flesta av dessa försök använde hematit, -Fe₂O₃ (Tipping, 1981a; Waite *et al.* 1993) eller goetit, -FeOOH (Tipping, 1981a, 1981b), som aktiva ytor. Försöken resulterade i att den organiska halten minskade vid filtrering/blandning av olika vatten..

Et flertal undersökningar har gjorts för att studera hur olika jonlösningar påverkar adsorptionen. I de fall då syntetiska humusämnen använts, har man försökt att efterlikna jonkoncentrationerna av Na⁺, Cl⁻, HCO₃⁻, Mg²⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻ och PO₄³⁻ i naturliga vatten. Tipping (1981b) visade att kalciumjoner i blandningslösningen kunde förbättra adsorptionen mellan naturliga humusämnen och goetit. Cathalifaud *et al.* (1993) använde i sina studier lösningar innehållande Cl⁻, Ca²⁺ och SO₄²⁻ och konstaterade att sulfater hade en negativ påverkan på adsorptionen. Detta emotsades av Chang & Benjamin (1997), som använde en jonlösning bestående av Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, HCO₃⁻ och SO₄²⁻. En negativ påverkan av sulfater på järn-humusadsorptionen kan ha stor betydelse när två naturliga vatten blandas.

Jämförande studier av hydrofila respektive hydrofoba humusämnen komplexbildning med metallkationer har inte gett helt entydiga resultat. Vissa resultat tyder på att adsorptionen sker på ungefär lika basis, oberoende av om humusämnet är hydrofilt eller hydrofobt (Edzwald, 1993; Croué *et al.* 1993), medan Collins *et al.* (1986) fann att de hydrofoba humusämnen lättare fälldes ut, eftersom de har en högre yt-laddning än de större hydrofila humusämnen. Croué *et al.* (1993) observerade dessutom att mängdförhållandet mellan de två fraktionerna ej skiljer sig åt i olika sjöar, medan den hydrofoba fraktionen verkar vara större än den hydrofila i floder (Collins *et al.* 1986; Croué *et al.* 1993).

4 Metodik

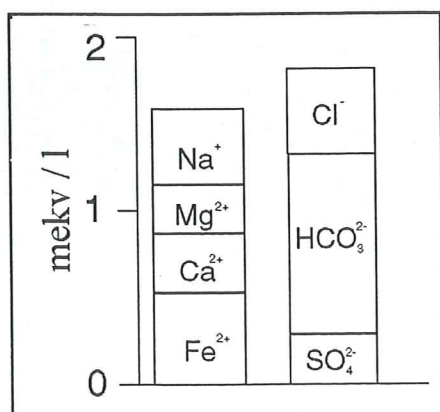
Försöken utfördes i två steg. I första steget, optimeringsförsöket, blandades järnrikt grundvatten med det humusrika ytvattnet i olika proportioner för att bestämma vilka volymförhållanden som gav maximal reaktion. I det andra steget, huvudförsöket, studerades effekterna av grusfilter, blandningskärl och sandfilter samt storleken på de metall-organiska partiklarna. Analyser utförda av KM-lab i Växjö visar grundvattnets totala kemiska sammansättning (Tabell 1), som visas som ett jonbalansdiagram i figur 3. Figur 4 visar hur den organiska halten steg under året 97-98 p.g.a. högre nederbörd än normalt.

Optimeringsförsök

Under optimeringsförsöket mättes pH i blandningar med 25 % grundvatten och 75 % ytvatten, 50 % grundvatten och 50 % ytvatten samt 75 % grundvatten och 25 % ytvatten. Mätningarna användes som en indikation på graden av komplexbildning mellan järn och humusämnen. Vid mätningarna användes en pH-meter med glaselektrod (Hanna Instruments HI8424). Blandningarna sattes under omrörning, varefter prov togs ut efter 5, 10 resp. 20 minuter. Mätning gjordes omedelbart för att kontrollera om någon pH-förändring skett (jämför med reaktion 6).

Huvudförsök

I huvudförsöket blandades yt- och grundvatten i olika proportioner utan kemikalietillsats. För att försöket skulle överensstämma med optimeringsförsökets resultat och med de ekonomiska ramar som gäller vid vattenrening fick mängden grundvatten ej

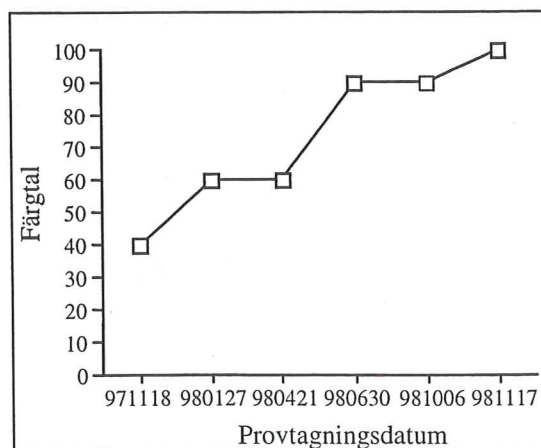


Figur 3. Jonbalansdiagram för grundvattensammansättning enligt tabell 1.

Tabell 1. Analys av grundvattnet i den nya borrhallen, nr 5 i figur 1. Analyserna utförda av KM lab AB i Växjö

Analys	Resultat	Enhet
Färgtal	60	
pH	6,50	
Järn, Fe	15	mg/l
Kalcium, Ca	6,80	mg/l
Magnesium, Mg	3,10	mg/l
Natrium, Na	9,60	mg/l
Kalium, K	2,40	mg/l
Mangan, Mn	0,24	mg/l
Aluminium, Al-syralöslig	0,48	mg/l
Ammonium, NH ₄ -N	0,15	mg/l
Nitrat + nitrit NO ₃ -N + NO ₂ -N	<0,2	mg/l
Nitrit, NO ₂	<0,001	mg/l
Fosfat, PO ₄ -P	0,02	mg/l
Fluorid, F	<0,10	mg/l
Sulfat, SO ₄	14	mg/l
Kolsyra, aggressiv, CO ₂	22	mg/l
Alkalinitet, HCO ₃	31	mg/l
Klorid, Cl	17	mg/l

överstiga mängden ytvatten i blandningarna. En försöksserie med 20, 30 resp. 40 % grundvatten (försök a-d) användes för att bestämma vilka proportioner som gav maximal reduktion av järn och organiskt material. Vattenblandningen fick sakta rinna genom en sandkolonn (300 ml/s). Prover togs av ytvatten (B i figur 5), av grundvatten (A i figur 5), samt av vatten efter sandkolonnen (F i figur 5). Yt- och grundvattenprover togs i början av varje enskilt delförsök medan prover efter sandkolonnen togs varannan timme. Varje delförsök fick stå i c:a 12 timmar. Vidare stu-



Figur 4. Färgtalet, bestämt av KM-lab AB i Växjö, visar hur det organiska materialet i ytvattnet stiger under året p.g.a. en onormalt hög nederbörd.

derades grus- och sandfiltrets effektivitet för oxidering och utfällning av järn (försök e). I detta delförsök togs prover efter grusfiltret (C i figur 5), efter blandning (E i figur 5), samt efter sandkolonnen (F i figur 5). Slutligen gjordes ett försök för att studera storleken på de metall-humuskolloider, som eventuellt bildats (försök f). Vid försöket användes två olika blandningar av grund- och ytvatten, 25 % grundvatten och 75 % ytvatten, resp. 50 % grundvatten och 50 % ytvatten. Prover togs ut och filtrerades efter 5, 10 och 20 minuters omröring. Vattenblandningarna filtrerades genom membranfilter av pordiametern 0,45 och 0,1 μm och filtraten analyserades med avseende på halten löst organiskt kol (DOC).

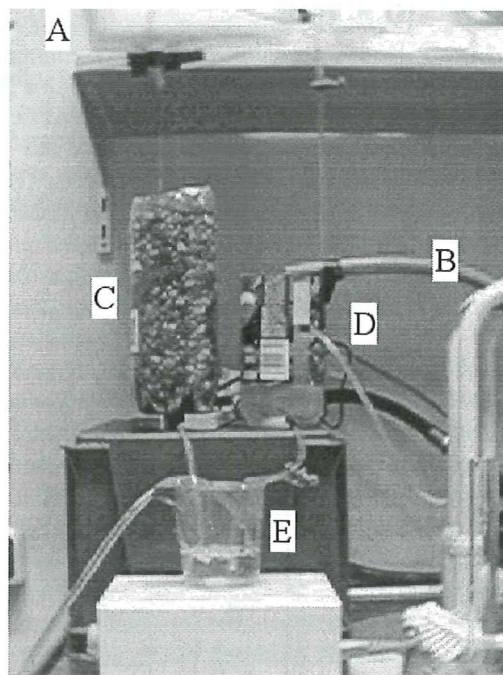
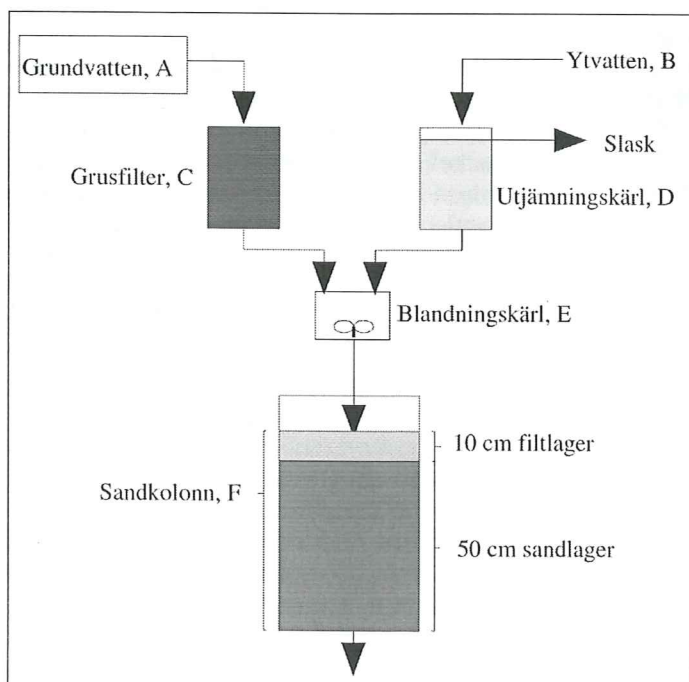
Grundvattnet togs ur en borra intill vattenverket (nr 5 i figur 1). Då ingen vattenledning kunde dras in till försöksuppsättningen togs c:a 6 l grundvatten in till uppställningen var tredje timme. Grundvattnet luftades genom kraftig omröring och fick därefter sakta rinna genom ett grusfilter för ytterligare luftning och oxidering. Grusmaterialet bestod av ett väl rundat mellangrus och som behållare användes en c:a 30 cm hög, halv PET-flaska (1,5 l; C i figur 5) med en slang i botten. Slangen i behållarens botten ledde till en bägare, där blandning med ytvatten skedde (E i figur 5). Ytvattnet togs från en kran vid försöksuppställningen (B i figur 5). Ytvattnets flöde var något instabilt, varför flödet stabiliserades av ett utjämningskär (D i figur 5), varifrån vattnet leddes vidare till blandningsbägaren (E i figur 5). Yt- och grundvattnet blandades i bägaren på en magnetomrörare innan vattenblandningen leddes vidare till sandkolonnen (F

i figur 5). Sandkolonnen hade en diameter på 40 cm och bestod av två lager. Det undre, något grovkornigare sandlagret var c:a 50 cm tjockt och det övre finkorniga sandlagret, det s.k. filterlagret, var c:a 10 cm tjockt. Flödet i uppställningen bestämdes av hävertprincipen och kontrollerades med justerbara slangklämmor.

Under de tre sista delförsöken (försök c-e) luftades grundvattnet med en akvarieluftpump och en "luftsten", som låg i grundvattenkaret (A i figur 5). Luftningen genomfördes för att se om en fullständig oxidering av järn skulle medföra en effektivare komplexbildning med humusämnen.

Vattenproverna skickades till KTH för analys av TOC (total organic carbon), DOC (dissolved organic carbon) och total halt järn. TOC och DOC analyserna utfördes på ett Shimadzu TOC-5000 instrument. Proverna frystes in före analys för att undvika reaktioner efter provtagning, som kan inverka på analysresultaten (Svensk Standard, SS-EN 1484). Vid analys av TOC och DOC bör proverna analyseras så snabbt som möjligt efter provtagning. Om detta inte är möjligt bör de frysas in utan kemikalietillsats. Vid nedfrysning kan dock utfällningar ske i provet, vilket medför att analysresultaten försämras (Skoog & Leary, 1992).

Järn analyserades med en atomabsorptionspektrofotometer, VarianAA 55, vid 248,3 nm. Prover för järnanalys konserverades med 1 ml 4M svavelsyra enligt Svensk Standard (SS 028152), för att undvika att järn fällades ut innan analys. Under huvudförsöket fanns en HACH-fotometer tillgänglig för snabba,



Figur 5. Försöksuppställning under huvudförsöket. Grundvattnet hålls i kärlet, A och rinner därefter ned i grusfiltret, C, för luftning. Efter grusfiltret blandas grund- och ytvatten i blandningskärlet E under omröring med magnetomrörare. Ytvattnet kommer från en kran vid försöksuppställningen och flödet kontrolleras med ett utjämningskär, D. Från utjämningskärlet rinner ytvattnet till blandningskärlet. Det blandade vattnet får därefter rinna ned till sandfiltret, F. Under försök a-d togs prover av grundvattnet och ytvatten samt efter sandkolonnen, under försök e togs även prover efter grusfiltret.

ungefärliga analyser av den organiska halten genom mätning av absorptionen vid 410 nm (Ebie & Amano 1993). Absorbansen ställdes med destillerat vatten, men kalibrering gjordes ej, varför resultaten har angetts som relativa värden mot destillerat vatten. Absorbansen kontrollerades varje timme. Under huvudförsökets gång mättes pH i grund- och ytvatten, det blandade vattnet och i vatten som passerat sandkolonnen.

Kornstorleksanalyser utfördes på sandmaterialet i kolonnen och materialet i grusfiltret genom torrsiktning (Delteus & Kristiansson, 1995). Filtersanden,

som utgjorde de översta 10 cm, var ca 0,8 mm vid d₅₀, d v s en grov sand. Kolonnnsanden, som utgjorde de resterande 50 cm av kolonnen, var ca 1,1 mm vid d₅₀. Både filter- och kolonnnsand var mycket väl sorterade. Grusfiltrets kornstorlek var c:a 7 mm, d.v.s. mellangrus. Gruskornen var välrundade och saknade kantigheter. Även detta material var väl sorterat.

Permeabiliteten hos filter- och kolonnnsanden bestämdes med ett s.k. perkolationsrör, enligt en metod, som bygger på variabel tryckhöjd med konstant tvärsnittsarea (Delteus & Kristiansson, 1995). Den uppmätta permeabiliteten var 0,1 cm/s för båda sandmaterialen.

5 Resultat

Optimeringsförsök

Det första delförsöket visar att pH ökar väsentligt då grund- och ytvatten blandas (Figur 6). Den maximalt uppmätta ökningen, c:a 0.8 enheter, innebär en nära tiodubbling av OH-koncentrationen i lösningen. Ökningen är minst för blandningen med minst proportion grundvatten (25 %) medan en grundvatteninblandning överstigande 50 % inte tycks ge någon ytterligare höjning av pH. För samtliga blandningsproportioner stabiliseras pH-värdet efter c:a 10 minuters omrörning.

Huvudförsök

Resultaten av filtreringsförsöken (a-d) med olika vattenblandningar redovisas i figur 7 och 8. Ursprungshalterna av järn och totalt organiskt kol (TOC) i grund- resp. ytvattnet har använts för att beräkna vattenblandningarnas halter (bilaga 1), vilka legat som grund för beräkningen av den procentuella minskningen av halten järn och TOC (figur 7). Halterna i ingående vatten uppmättes i början av delförsöken och har antagits ligga konstant under delförsökens gång. Värdet på pH låg stabilt vid ca 6,5 under hela försöksserien. Filtrering av vattenblandningar (20, 30 resp. 40 % GV) genom grus- och sandfilter gav, oavsett grundvattenproportion, en betydande reduktion av halten löst järn, medan däremot reduktionen av humusämnen var låg och varierande (Figur 8 a-d). I försök a. med 20 % grundvatten (Figur 7a och 8a) var reduktionen av halten humusämnen i början av försöket låg, men stabiliseras efter 4 timmar kring 10 %. Halten järn reducerades med c:a 80 % redan efter 2 timmar och låg sedan på en stabil nivå genom resten av försöket.

Under försök b., 30 % grundvatten, (Figur 7b och 8b) var reduktionen av halten järn till en början något högre, ca 90 %, men sjönk därefter till 80 %. Reduktionen av halten humusämnen var mycket låg och TOC steg mot slutet av försöket t.o.m. till värden i närheten av halten i försökets början.

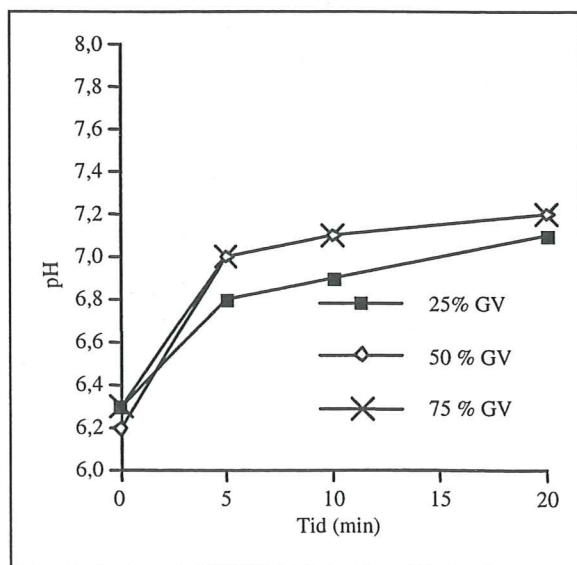
Försök c., 40 % grundvatten (Figur 7c och 8c), gav en instabil minskning av halten järn. Luftningen av grundvattnet förbättrades under detta försök genom att en akvarieluftpump användes i grundvattenkärlet. I början av försöket var luftningen intensiv men minskades efter 8 timmar, varvid halten järn efter sandkolonnen minskade (figur 8c). Reduktionen av halten TOC var försumbar i detta försök.

I försök d. (Figur 7d och 8d) minskade halten järn med tiden. Blandningsproportionerna var desamma som i försök a, d.v.s. 20 % grundvatten, men i detta försök (d.) luftades grundvattnet. Efter ca fyra timmar steg halten av organiskt material, men föll därefter till

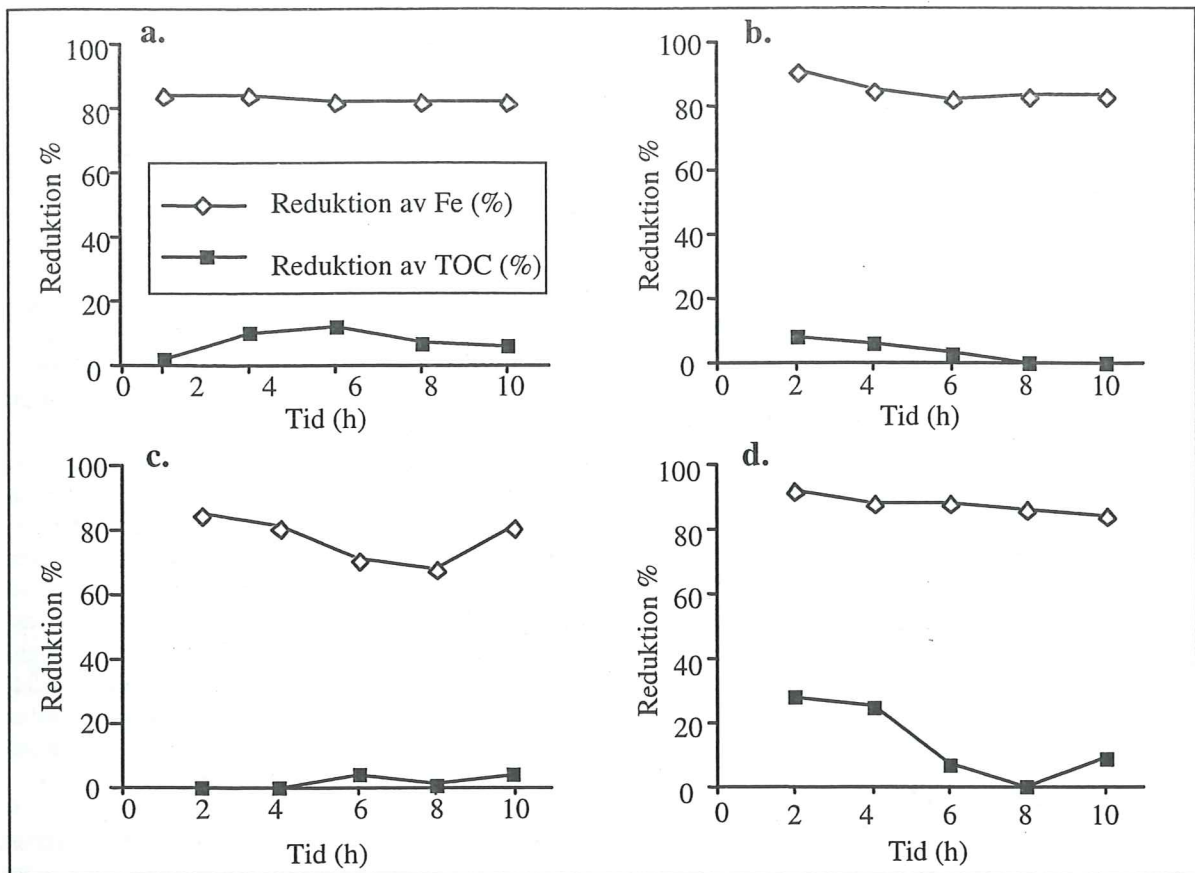
samma nivå som vid försökets början. Absorptionsmätningarna tydde på att den organiska halten i inkommande ytvatten hade stigit under försökets gång (bilaga 1).

I försök e., 30 % grundvatten (figur 9), undersöktes grusfiltrets respektive sandkolonnens effektivitet som fälla för järn. Figur 9a visar att pH i grundvattnet höll sig relativt konstant vid 6,6-6,7 under försöket. Däremot sjönk pH med några tiondels enheter vid blandningen med ytvatten och värdet hade närmast sig pH 6 då vattenblandningen passerat genom sandfiltret. Figur 9b visar att ingen ackumulering av järn skett i grusfiltret under försökets första del, men att ca 4,5 mg Fe/l fällts ut i slutskedet av försöket. Blandningen av grundvatten och ytvatten påverkade inte nämnvärt järnhalten, som låg kvar på "startkoncentrationen", c:a 4 mg/l, under hela försökets gång. Däremot hade järnhalten minskat med c:a 70% då vattenblandningen passerat genom sandfiltret.

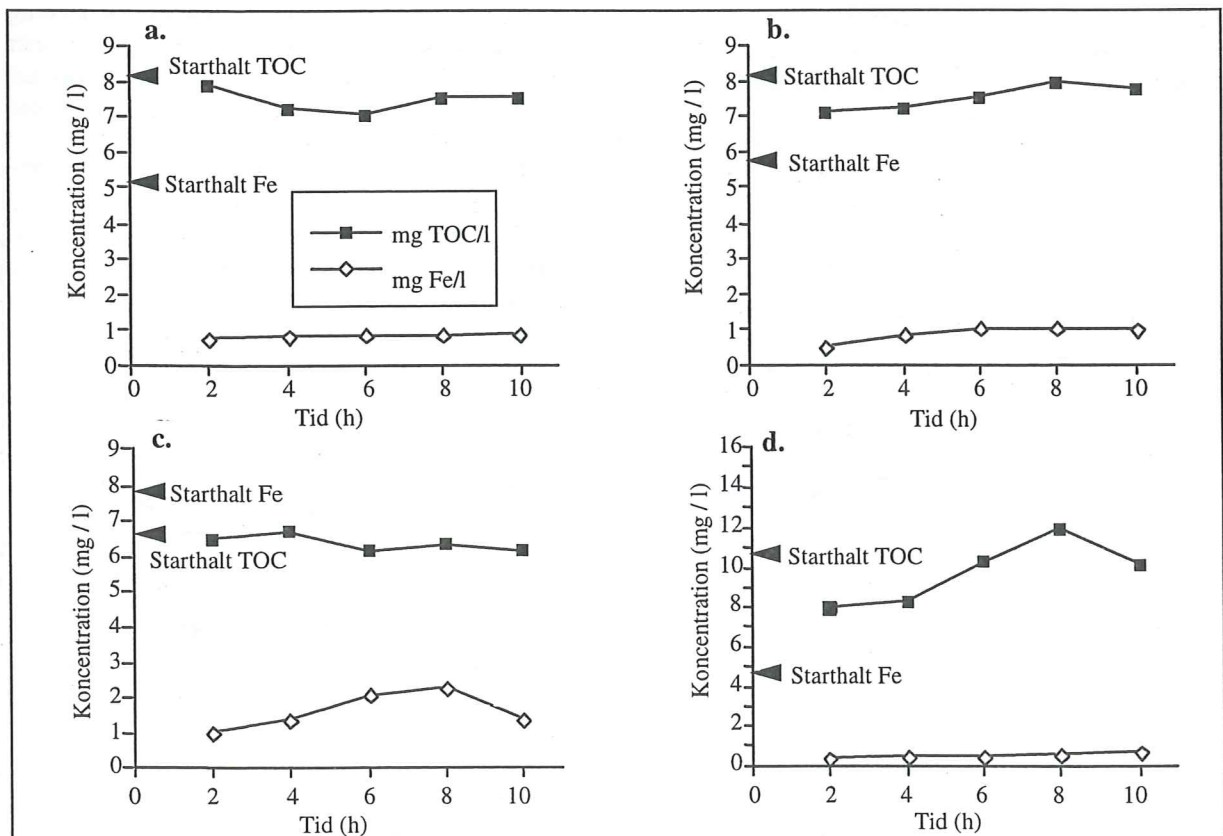
Försök f, 30 % GV + luftning visade att filtrering av vattenblandningarna genom membranfilter inte nämnvärt påverkade koncentrationen av löst organiskt kol (DOC), vilket tyder på att det organiska materialet i vattnet föreligger i löst form eller som oerhört små flockar. Halterna efter filtrering överensstämmer således med de teoretiskt beräknade halterna efter blandning (figur 10). Resultaten visar möjligen på att kolhalten sjunker något vid filtrering genom filtret med minst pordiameter (0,10 µm), vilket kan tyda på att en viss flockbildning skett.



Figur 6. Förändringar i pH som funktion av blandningstiden i olika blandningar av grundvatten (GV) och ytvatten (YV).



Figur 7. Procentuell förändring i järn- och organisk kolkoncentration (TOC) i olika blandningar av grund- och ytvatten. a=20% grundvatten, b=30% grundvatten, c=40% grundvatten + luftning, d=20% grundvatten + luftning. Reduktionen är beräknad utifrån halterna i ingående grundvatten och ytvatten före behandling.



Figur 8. Förändring i halten av organiskt kol (TOC) och järn i olika blandningar av grund- och ytvatten. a=20% grundvatten, b=30% grundvatten, c=40% grundvatten + luftning, d=20% grundvatten + luftning.

6 Diskussion

Optimeringsförsök

Den markanta pH-ökning som sker då vatten av olika kvalitet blandas visar att pH-påverkande reaktioner sker i samband med blandningen. En möjlighet är att pH stiger som en följd av oxidationen av järn (se reaktion 1). Ökningen i pH kan också vara en effekt av de ligandutbytesreaktioner (jfr. reaktion 6), som är beskrivna för komplexbildningen mellan järnhydroxidkolloider och humusämnen, (Wehrli *et al.* 1989; Cathalifaud *et al.* 1993; Chang & Benjamin, 1997). Stabiliseringen av pH, som sker efter 5-10 minuter, kan i så fall förklaras med att komplexbildningen minskar vid högre pH, då antalet dissocierade aktiva grupper hos humusämnena blivit så stor att de orsakar ett steriskt hinder för bindningen av järn (Gu *et al.* 1995).

Teoretiskt kan kombinationen av dessa jämvikter förklara att koncentrationen av OH-joner i lösningen nästan tudubblas som en följd av blandningen, men resultaten av huvudförsöken tyder på att ligandutbytesreaktionerna kanske är av mindre betydelse.

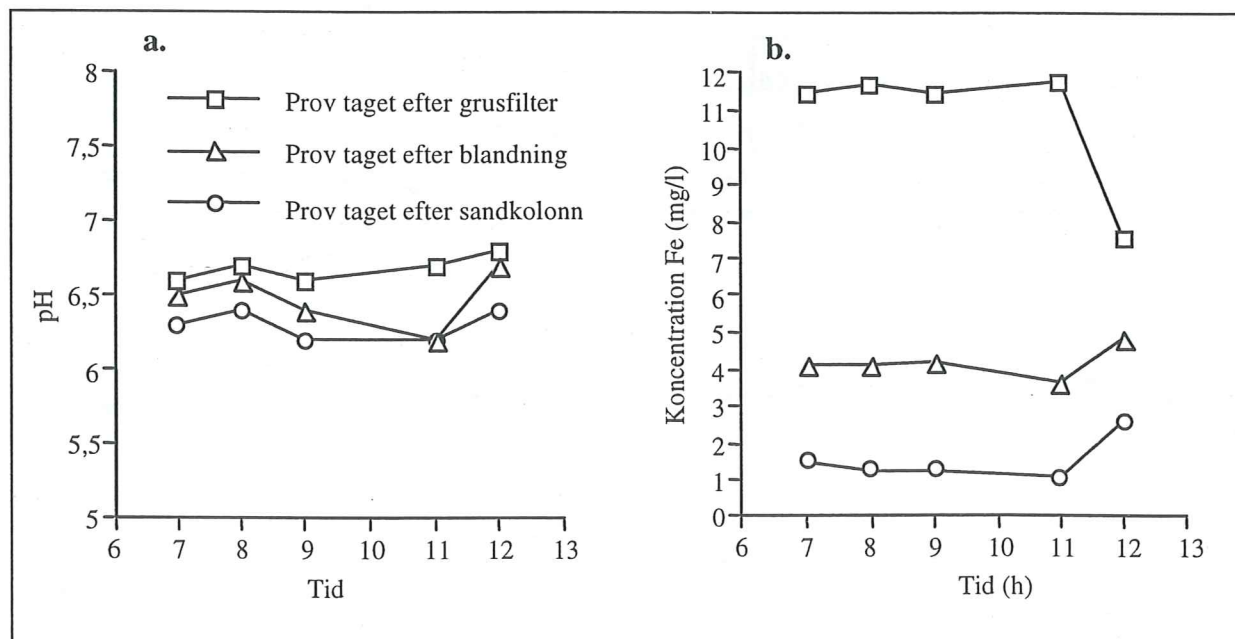
Huvudförsök

Huvudförsöken visade att järnhalten minskade med totalt c:a 80 % under passagen genom försöksuppställningen, medan den organiska halten däremot inte påverkades nämnvärt. Maximal reduktion i järn

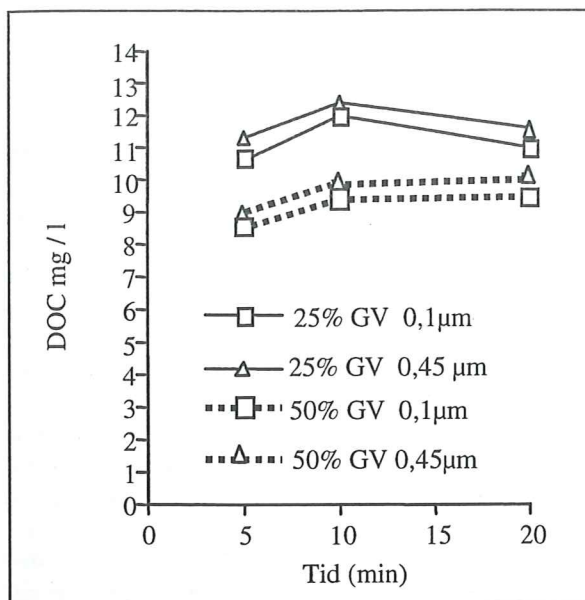
halt sker under vattnets passage genom sandfiltret. En låg ackumulering av organiskt material, samtidigt med en hög ackumulering av järn, i sandfiltret tyder på att humusämnen inte deltagit i/fällts ut genom de reaktioner som lett till utfällning av järn. Filtrering av vattenblandningarna genom membranfilter tyder också på att det organiska materialet i vattnet föreligger i löst form eller som mycket små flockar, eftersom ingen minskning sker i halten DOC ens efter 20 minuters blandning (figur 10).

En möjlig förklaring är att bireaktioner kan ha skett när det anaeroba grundvattnet luftats före blandning med ytvattnet, varigenom järn kan ha komplexbundits med oorganiska anjoner i vattenlösningen, t.ex. fosfater (Lucotte & d'Anglejan, 1988). Dessa järn-fosfatkomplex kan tämligen lätt fällas ut vid passagen genom sandfiltret. Förmodligen har en viss andel av järnet kunnat fällas i denna form, men fosfathalten i vattnet var låg och mängdförhållandet mellan fosfat och järn är inte tillräckligt undersökt för att visa i vilken grad fosfater bildar komplex med järn.

En troligare förklaring till att ingen komplexbildning mellan järn och humusämnen skett är att järnet oxiderats och hydrolyserats fullständigt, varigenom $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bildats och fällts ut (Hong-Xiao & Stumm, 1987). Denna utfällning har skett främst i sandfiltret, medan grusfiltrets effektivitet som fälla för järnutfällningar har varit dålig. Grusfiltret har huvudsakligen fungerat som ett medium som gynnat oxidationen av järn. I prov tagna av grundvattnet för tillväxt och analys av mikroorganismer kunde dessutom skalrester av järn påvisas, vilket visar att mikroorganismer som



Figur 9. a. Förändringar i vattnets pH under försök e (30% grundvatten + luftning) efter passage genom grusfilter, efter blandning och efter passage genom sandfilter. b. Förändringar i järnkoncentration under försök e. Halten järn efter blandning med ytvatten är lika med den teoretiskt beräknade halten.



Figur 10. DOC-halt (löst organiskt kol) som funktion av blandningstid. Vattenblandningar har filterrats genom membranfilter med olika pordiameter före analys. Koncentrationsförändringen överensstämmer med utspädningen.

använder järn i sin metabolism fanns närvarande (muntlig information; S. Ståhl, Lund, 1998). Dessa mikroorganismer har troligen gynnat en fullständig oxidation av järn.

Samtidigt kan humusämnen ha dissocierats i så hög grad att den steriska effekten mellan de aktiva grupperna förhindrat bindning till järn (Gu *et al.* 1995; Tipping, 1981a). Detta kan ske om $\text{pH} > 5$. Under försöket låg ytvattnets pH kring 6,5. En hög dissociationsgrad kan ha bidragit till att humusämnen förblir lösta eller som kolloider och därigenom kan passera sandfiltret. Filtrering genom 0,1 och 0,45 µm membranfilter i försök f. tyder på att så varit fallet. En alternativ förklaring är att humusämnen har reagerat med andra metallkationer än järn, t.ex. aluminium, i grundvattnet. Dessa metall-humuskolloider kan på samma sätt som järn-humuskolloider vara svåra att fälla ut i vattenlösningar (Bartoli *et al.* 1992; Waite *et al.* 1993; Liang *et al.* 1993). Metall-humuskolloider borde dock, oavsett metallkation, vara större än den minsta pordiameteren i membranfilterna och därmed ha fastnat i dessa, vilket inte skedde (jfr. försök f).

Sammanfattningsvis visar försöken att luftning och filtrering av vatten genom grus- och sandfilter ef-

fektivt reducerar järnhalten i vattnet, medan minskningen i halten humusämnen blir obetydlig vid denna behandling. Möjligen måste pH i vattenblandningarna justeras till ett pH-intervall kring 5 för att optimera komplexbildningen mellan järn och humusämnen (Blomberg, 1998). Troligtvis kan även en längre blandningstid gynna reaktionen, och för fortsatta försök rekommenderas att en flockningskammare bör finnas i försöksuppställningen för att öka blandningstiden mellan grund- och ytvattnet. Vidare bör grundvattnet ej luftas intensivt före grusfiltret, då luftningen kan initiera en alltför långtgående oxidation av järn på ett tidigt stadium under försöket.

Effekter av koncentrationsvariationer i yt- och grundvattnet

Försöksserien demonstrerar också de problem man kan förvänta om man vill utnyttja naturligt förekommande föroreningar i vattnet som reagenser vid reningsprocessen istället för väl definierade kemikalier. Halten av organiskt material i ytvattnet var ovanligt hög och varierande under huvudförsöket (figur 4). Detta berodde på att nederbörden under försöksperioden var onormalt hög, vilket medförde att mer organiskt material än vanligt sköljdes ned till Möckeln från avrinningsområdena. Till följd av detta tvingades vattenverket i Älmhult göra tekniska ändringar i reningsanläggningen för ytvatten, vilket medförde att halterna av organiskt material i ytvattnet ändrades under huvudförsöket. När den organiska halten steg förändrades därmed också inblandningsförhållandet mellan järn och humusämnen, vilket kan ha medfört en minskad effektivitet i adsorptionsreaktionen. Det hade därför varit önskvärt att fler analyser gjorts på ytvattnet under huvudförsökets gång.

Järnhalten i grundvattnet från Älmhultsåsen är normalt hög, vilket antas bero på att järn tillförs genom vittring av glimmermineral i gruset i Älmhultsåsen (VIK, 1980). Dock var koncentrationen av andra jonslag i grundvattnet ovanligt hög vid försökstillfället, vilket kan ha berott på flera olika faktorer. En hög halt joner har förmodligen tillförts grundvattnet i samband med kapacitetspumpningar av den nya borran (nr 5 i figur 1), vilka utförts för att bestämma det maximala vattenuttaget från brunnen. I samband med pumpningen kan förmodligen en stor mängd joner ha tillförts grundvattnet från Möckelns bottensediment, när avsänkningsstratten nått dessa.

7 Slutsats

Studien visar att komplexbildningsreaktioner mellan järn och humusämnen kan vara svåra att kontrollera i det komplexa kemiska system som en blandning av naturliga grund- och ytvatten utgör. Luftning och filtrering av vatten genom grus- och sandfilter kan visserligen effektivt reducera järnhalten i vattnet, men halten humusämnen påverkas obetydligt vid denna behandling. Den främsta orsaken till att järn-humuskomplexbildningen uteblir är förmodligen att järn oxiderats fullständigt till $\text{Fe}(\text{OH})_3$ och därigenom inte deltar i reaktioner med humusämnen, men även andra, oönskade bireaktioner kan ske. Med den använda metodiken oxiderades järn i grusfiltret men utan att någon omfattande utfällning och ackumulering skedde. Däremot ackumulerades ca 80 % av järnet i sandfiltret, vilket tyder på att oxidation och hydrolys av järn var nära nog fullständig här.

De slutsatser som kan dras av studien är att:

- Litteratordata visar att komplexbildning mellan humusämnen och järn kan utnyttjas som en billig och miljövänlig metod för rening av grund- och ytvatten, men pekar

kanske inte tillräckligt tydligt på de problem som kan uppstå. Effektiva filter, som t.ex. hematitäckta filtermedia, bör användas för att fånga upp de kolloider som bildas.

- Eftersom ett flertal andra jonslag i naturliga vatten kan störa komplexbildningen mellan järn och humusämnen är en noggrann karaktärisering och fortlöpande kontroll av ingående grund- och ytvatten nödvändig.
- En justering av pH i vattenblandningen till ett pH-intervall kring 5 kan optimera förutsättningarna för komplexbildningen mellan järn och humusämnen. En pH-justering genom kemikalietillsats är dock inte önskvärd.
- En förlängd blandningstid kan gynna reaktionen, och för fortsatta försök rekommenderas att en flockningskammare bör ingå i försöksuppställningen.
- Mikroorganismer gynnar vanligtvis utfällningen av järn, men en alltför långtgående oxidation av järnet motverkar förmodligen komplexbildningen och därmed reningen.

Tack

Jag vill rikta ett tack till Gunnar Jacks och Bertil Sundlöf för att de initierat detta examensarbete.

Ett mycket stort tack skall Siv Olsson ha, för all den tid och oerhörda hjälp som hon lagt ned i avslutandet av detta arbete, samt för de många diskussioner vi haft angående de vitala resonemang som detta arbete bygger på.

Gösta Jonsson och de anställda vid vattenverket i Älmhult för den praktiska hjälp som de gav mig under försökens gång. Mats Hebrand för att jag fick låna hans flygfotografier över Älmhult. Sten Ståhl för hjälpen med analys av mikroorganismer. Tania Stanton för hjälp med engelskan.

Jag vill dessutom tacka min mor för det fantastiska stöd som jag fick under arbetets gång. Till sist vill jag tacka alla de som stött mig under detta examensarbete, ingen nämnd, ingen glömd.

Referenser

- Amirtharaja, A., Dennett, K.E., Studstill, A., 1993: Ferric chloride coagulation for removal of dissolved organic matter and trihalomethane precursors, *Water Science Technology*, vol 27, nr 11, 113-121.
- Bartoli, F., Philippy, R., Portal, J.M., Gerard, B., 1992: Poorly ordered hydrous Fe oxides, colloidal dispersion and soil aggregation. I. Effect of humic macromolecules on surface and colloidal properties of Fe(III) polycations, *Journal of Soil Science*, vol 43, 47-58
- Blomberg, J., 1998: Järnklorid som koagulant vid dricksvattenframställning-ett pilotförsök vid Lovö vattenverk, *Vatten*, vol 54, nr 1, 17-23
- Cathalifaud, G., Mossa, M.T.W., Mazet, M., 1993: Preformed ferric hydroxide flocs as adsorbents of humic substances, *Water Science and Technology* vol 27, nr 11, 55-60
- Chang, Y., Li, C-W., Benjamin, M.M., 1997: Iron oxide-coated media for NOM sorption and particulate filtration, *American Water Works Association*, vol 89, nr 5, 100-113.
- Collins, M.R., Amy, G.L., Steelink, C., 1986: Molecular weight distribution, carboxylic acidity and humic substances content of aquatic organic matter: Implications for removal during water treatment, *Environmental Science and Technology* vol 20, nr 10, 1028-1032
- Croué, J.P., Lefebvre, E., Martin, B., Legube, B., 1993: Removal of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances during coagulation/flocculation of surface waters, *Water Science Technology*, vol 27, nr 11, 143-152
- Delteus, Å., Kristiansson, J., 1995: *Kompendium i Jordartsanalys: laboratorieanvisningar*. Quaternaria, serie B, Nr. 1, Akademitryck AB, Stockholm. 166 sidor.
- Ebie, K., Amano, S., 1993: Fundamental behavior of humic acid and kaolin in direct sand filtration of simulated natural surface water, *Water Science Technology*, vol 27 nr 11, 61-70
- Edzwald, J.K., 1993: Coagulation in drinking water treatment: Particles, organics and coagulants, *Water Science Technology*, vol 27, nr 11, 21-35
- Fogdestam, B., Engqvist, P. Söderholm, H., 1987: *Beskrivning till kartan över grundvattnet i Kronobergslän*. Sveriges Geologiska Undersökningar, hydrogeologiska översiktsskator, ser Ah nr 10, 82 sidor
- Frycklund, C., Jacks, G., 1997: Iron and artificial recharge of groundwater, *Boreal Environmental Research* 2, 171-181
- Gu, B., Schmitt, C., Liang, L., McCarthy, F., 1995: Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* vol 59, nr 2, 219-229
- Hall, S.E., Packham, R.F., 1965: Coagulation of organic color with hydrolyzing coagulants, *American Water Works Association*, nr 9, 1149-1166
- Hebrand, M., Åmark, M., 1989: Esker formation and glacier dynamics in eastern Skåne and adjacent areas, southern Sweden, *Boreas*, vol 18, 67-81
- Hong-Xiao, T., Stumm, W., 1987: The coagulating behaviors of Fe(III) polymeric species -I, *Water Research* vol 21, nr 1, 115-121
- Hägg, G. 1984: *Allmän och oorganisk kemi*. Almqvist & Wiksell Förlag AB, Uppsala, 1984, Sverige. 772 sidor
- Liang, L., McCarthy, J.F., Jolley, J.W., McNabb, J.A., Mehlhorn, T.J., 1993: Iron dynamics: Transformation of Fe(II)/Fe(III) during injection of natural organic matter in a sandy aquifer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol 57, 1987-1999
- Lucotte, M., d'Anglejan, B., 1988: Processes controlling phosphate adsorption by iron hydroxides in estuaries. *Chemical Geology* 67, 75-83
- Malmberg water, 1998 : projekt nr 110151,
- McMurry, J., 1992: *Organic chemistry*. 3rd ed, Brooks/Cole publishing company, Belmont, USA. 1212 sidor.
- Narkis, N., Rebhun, M., 1977: Stoichiometric relationship between humic and fulvic acids and flocculants. *American Water Works Association*, nr 6, 325-328
- Ryden, J.C., McLaughlin, J.R., Syers, J.K., 1977: Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxid gel. *Journal of Soil Science*, 28, 72-92.
- Schulten, H.R., Gleixner, G., 1999: Analytical pyrolysis of humic substances and dissolved organic matter in aquatic systems: structure and origin. *Water Research*, vol 33, nr 11, 2489-2498
- Skoog, D.A., Leary, J.J., 1992: *Principles of instrumental analysis*. Saunders College Publishing, Florida, USA. 700 sidor
- SLV, Statens Livsmedelsverk, 1993: Livsmedelsverkets kungörelse om dricksvatten, SLV FS 1993:35
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1981d: *Aquatic chemistry*. 2nd ed, John Wiley and sons, New York, USA. 780 sidor.
- Ternström, A., Molin, G., 1994: *Bakteriologens guide till taxonomi*. ANOX Educator, Lund, Sverige. 716 sidor.
- Theis, T.L., Singer, P.C., 1974: Complexation of iron(II) by organic matter and its effect on iron(II) oxygenation. *Environmental Science and Technology*, vol 8, nr 6, 569-573
- Tipping, E., 1981a: The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* vol 45, 191-199

Tipping, E., 1981b: Adsorption by goetit of humic substances from three different lakes. *Chemical Geology* 33, 81-89

Tipping, E. och Hurley, M.A., 1992: A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta* vol 56, 3627-3464

VIAK AB, 1980: Redogörelse för hydrogeologiska undersökningar i Älmhultsåsen. *Rapport nr 5812.1461*

Waite, T.D., Amal, R., Ngo, H., Vigneswaran, S., 1993: Effects of adsorbed organic matter on size, structure and filterability of iron oxyhydroxide flocs. *Water Science Technology*, vol 27, nr 11, 133-142

Wehrli, B., Sulzberger, B., Stumm, W., 1989: Redox processes catalyzed by hydrous oxide surfaces. *Chemical Geology* 78, 167-179

Bilaga 1

Resultaten från huvudförsöket.

TOC- och DOC-analyserna utfördes med en Shimadzu TOC-5000. Standardavvikelsen, RSD, ligger på ca 1%. Järnanalyserna gjordes med en atomabsorptionsspektrofotometer, Varian AA 55 vid 248,3 nm. Standardavvikelsen, RSD, på dessa analyser är 4%.

Försök a, 20 % grundvatten och 80% ytvatten.

Tid (h)	mg TOC/L	mg Fe/L
Grundvatten	2,09	23
Ytvatten	9,56	0,60
2	7,92	0,79
4	7,28	0,82
6	7,10	0,89
8	7,53	0,89
10	7,55	0,90

Försök b, 30% grundvatten och 70% ytvatten.

Tid (h)	mg TOC/L	mg Fe/L
Grundvatten	1,99	17
Ytvatten	9,43	0,80
2	7,12	0,55
4	7,29	0,89
6	7,53	1,07
8	7,97	1,05
10	7,82	1,00

Försök c, 40% luftat grundvatten och 60% ytvatten.

Tid (h)	mg TOC/L	mg Fe/L
Grundvatten	1,63	18
Ytvatten	10	0,78
2	6,52	1,07
4	6,71	1,40
6	6,20	2,10
8	6,38	2,30
10	6,21	1,40

Försök d, 20% luftat grundvatten och 80% ytvatten.

Tid (h)	mg TOC/L	mg Fe/L
Grundvatten	1,57	20
Ytvatten	13	0,78
2	7,96	0,37
4	8,34	0,55
6	10,32	0,55
8	12,03	0,62
10	10,12	0,71

Försök e, 30% luftat grundvatten och 60% ytvatten.

Prov	mg Fe/L
Grundvatten	11,9
Ytvatten	0,06

Tid (h)	Efter grusfilter (mg Fe/L)	Efter blandning (mg Fe/L)	Efter sandkolonn (mg Fe/L)
7	11,5	4,1	1,5
8	11,7	4,1	1,3
9	11,5	4,2	1,3
11	11,8	3,6	1,1
12	7,6	4,9	2,8

Försök f, DOC-mätningar efter filtrering av vattnet genom membranfilter .

Prover filtrerade genom 0,1µm membranfilter (Schleicher & Shuell)

Tid (min)	mg DOC/L 25% GV	mg DOC/L 50% GV
5	10,7	8,6
10	12	9,4
20	11	9,5

Prover filtrerade genom 0,45 µm membranfilter (Schleicher & Shuell)

Tid (min)	mg DOC/L 25% GV	mg DOC/L 50% GV
5	11,3	8,9
10	12,4	10
20	11,6	10,2

Tidigare skrifter i serien "Examensarbeten i Geologi vid Lunds Universitet":

58. Hellman, Fredrik, 1994: Basement - cover relationships in the Harkerbreen Group of the northern Ny Friesland Caledonides, Svalbard.
59. Friberg, Magnus, 1994: Structures and PT determination of the Caledonian metamorphism of the lower part of the Planetfjella Group in the area around Mosseldalen, northern Ny Friesland, Svalbard.
60. Remelin, Mika, 1994: Palaeogeographic and sedimentation models for the Whitehill-Irati sea during the Permian of South America and southern Africa.
61. Hagman, Mats, 1994: Bevattning med avloppsvatten - en hydrogeologisk studie.
62. Sandström, Olof, 1994: Petrology and depositional history of the Campanian strata at Maltesholm, Scania, southern Sweden.
63. Pålsson, Christian, 1995: Middle-Upper Ordovician trilobites and stratigraphy along the Kyrkbäcken rivulet in the Röstånga area, southern Sweden.
64. Gustafson, Lars, 1995: Senkvartär stratigrafi och utveckling i Örseryd, mellersta Blekinge.
65. Gichina, Boniface M., 1995: Early Holocene water level changes as recorded on the island of Senoren, eastern Blekinge, southeastern Sweden.
66. Nilson, Tomas, 1996: Process- och miljötolkning av sedimentationen i en subglacial läsideskavit, Järnavik, S. Blekinge.
67. Andersson, Jenny, 1996: Sveconorwegian influence on the ca. 1.36 Ga old Tjärnesjö granite, and associated pyroxene bearing quartz-monzonites in southwestern Sweden.
68. Olsson, Ingela, 1996: Sedimentology of the Bajocian Fuglunda Member at Eriksdal, Scania, southern Sweden.
69. Calner, Hanna, 1996: Trace fossils from the Paleocene-Middle Eocene Monte Sporno flysch complex, Northern Apennines, Italy.
70. Calner, Mikael, 1996: Sedimentary structures and facies of fine grained deep-water carbonate turbidites in a Paleocene-Middle Eocene flysch complex, Monte Sporno, Northern Apennines, Italy.
71. Hesbøl, Ros-Mari, 1996: Retrograded eclogites of the Richarddalen Complex, NW Svalbard - Petrology and P/T-conditions.
72. Eriksson, Mats, 1996: Lower Silurian polychaetaspid and ramphoprionid polychaetes from Gotland: aspects on taxonomy and palaeoecology.
73. Larsson, Daniel, 1996: Proterozoic hydrothermal alteration and mineralization along the Protogine Zone in southern Sweden.
74. Rees, Jan, 1996: A new hybodont shark fauna from the Upper Jurassic Vitabäck Clays at Eriksdal, Scania, southern Sweden.
75. Bengtsson, Fredrik, 1996: Paleomagnetisk undersökning av senpaleozoiska gångbergarter i Skåne; Kongadiabas, melafyr och kulait.
76. Björngreen, Maria, 1996: Kontrollprogram vid avfallsupplag - en utvärdering.
77. Hansson, Anders, 1996: Adaptations and evolution in terrestrial carnivores.
78. Book, Jenny, 1996: A Light Microscopy and Scanning Electron Microscopy study of coccoliths from two bore holes along the City Tunnel Line in Malmö, Sweden.
79. Broström, Anna, 1996: The openness of the present-day landscape reflected in pollen assemblages from surface sediments in lakes - a first step towards a quantitative approach for the reconstruction of ancient cultural landscapes in south Sweden.
80. Paulsson, Oskar, 1996: Sevekomplexets utbredning i norra Kebnekaise, Skandinaviska Kaledoniderna.
81. Sandelin, Stefan, 1997: Tektonostratigrafi och protoliter i Mårma-Vistasområdet, Kebnekaise, Skandinaviska Kaledoniderna.
82. Meyerson, Jacob, 1997: Uppermost Lower Cambrian - Middle Cambrian stratigraphy and sedimentary petrography of the Almbacken drill-core, Scania, southern Sweden.
83. Åkesson, Mats, 1997: Moränsedimentologisk undersökning och bestämning av postglacialt bildade järn- och manganmineral i en drumlinformad rygg.
84. Ahlgren, Charlotte, 1997: Late Ordovician communities from North America.
85. Strömberg, Caroline, 1997: The conodont genus *Ctenognathodus* in the Silurian of Gotland, Sweden.
86. Borgenlöv, Camilla, 1997: Vätskeinklusioner som ledtrådar till bildningsmiljön för Bölets manganmalm, Västergötland, södra Sverige.
87. Mårtensson, Thomas, 1997: En petrografisk och geokemisk undersökning av inneslutningar i Nordingrågraniten.
88. Gunnemyr, Lisa, 1997: Spårämnesförsök i konstgjort infiltrerat vatten - en geologisk och hydrogeologisk studie av Strömsholmsåsen, Hallstahammar, Västmanland.
89. Antonsson, Christina, 1997: Inventering, hydrologisk klassificering samt bedömning av hydrogeologisk påverkan av våtmarksområden i samband med järnvägstunnelbyggnation genom Hallandsåsen, NV Skåne.
90. Nordborg, Fredrik, 1997: Granens markpåverkan - en studie av markkemi, jordmänsbildning och lermineralogi i gran- och lövskogsbestånd i södra Småland.

91. Dobos, Felicia, 1997: Pollen-stratigraphic position of the last Baltic Ice Lake drainage.
92. Nilsson, Johan, 1997: The Brennvinnsfjorden Group of southern Botniahalvøya, Nordaustlandet, Svalbard - structure, stratigraphy and depositional environment.
93. Tagesson, Esbjörn, 1998: Hydrogeologisk studie av grundvattnets kloridhalter på östra Listerlandet, Blekinge.
94. Eriksson, Saskia, 1998: Morängenetiska undersökningar i klintar vid Greifswalder Boddens södra kust, NÖ Tyskland.
95. Lindgren, Johan, 1998: Early Campanian mosasaurs (Reptilia; Mosasauridae) from the Kristianstad Basin, southern Sweden.
96. Ahnesjö, Jonas, B., 1998: Lower Ordovician conodonts from Köpings klint, central Öland, and the feeding apparatuses of *Oistodus lanceolatus* Pander and *Acodus deltatus* Lindström.
97. Rehnström, Emma, 1998: Tectonic stratigraphy and structural geology of the Ålkatj-Tielma massif, northern Swedish Caledonides.
98. Modin, Anna-Karin, 1998: Distributionen av kadmium i moränmark kring St. Olof, SÖ Skåne.
99. Stockfors, Martin, 1998: High-resolution methods for study of carbonate rock: a tool for correlating the sedimentary record.
100. Zillén, Lovisa, 1998: Late Holocene dune activity at Sandhammaren, southern Sweden-chronology and the role of climate, vegetation, and human impact.
101. Bernhard, Maria, 1998: En paleoekologisk-paleohydrologisk undersökning av våtmarkskomplexet Rolands hav, Blekinge.
102. Carlemalm, Gunnar, 1999: En glacialgeologisk studie av morän och moränfyllda sprickor i underliggande sandersediment, Örsjö, Skåne.
103. Blomstrand, Malou, 1999: 1992-1998 Seismicity and Deformation at Mt. Eyjafjallajökull volcano, South Iceland.
104. Dahlqvist, Peter, 1999: A Lower Silurian (Llandoveryan) halysitid fauna from the Berge Limestone Formation, Norderön, Jämtland, central Sweden.
105. Svensson, Magnus A., 1999: Phosphatized echinoderm remains from upper Lower Ordovician strata of northern Öland, Sweden - preservation, taxonomy and evolution.
106. Bengtsson, Anders, 1999: Trilobites and bradoriid arthropods from the Middle and Upper Cambrian at Gudhem in Västergötland, Sweden.
107. Persson, Christian, 1999: Silurian graptolites from Bohemia, Czech Republic.
108. Jacobson, Mattias, 1999: Five new cephalopod species from the Silurian of Gotland.
109. Augustsson, Carita, 1999: Lapillituff som bevis för underjurassisk vulkanism av strombolikaraktär i Skåne.
110. Jensen, Sigfinn J., 1999: En silurisk transgressiv karbonatlagerföljd vid S:t Olofsholms stenbrott, Gotland.
111. Lund, Mats G., 1999: En strukturgeologisk modell för berggrunden i Sarvesvage-Luotatalako-området, Sareks Nationalpark, Lappland.
112. Magnusson, Jakob, 1999: Exploration of submarine fans along the Coffee Soil Fault in the Danish Central Graben.
113. Wickström, Jenny, 1999: Conodont biostratigraphy in Volkhovian sediments from the Mäekalda section, north-central Estonia.
114. Sjögren, Per, 1999: Utmarkens vegetationsutveckling vid Ire i Blekinge, från forntid till nutid - en pollenanalytisk studie.
115. Sälgeback, Jenny, 1999: Trace fossils from the Permian of western Dronning Maud Land, Antarctica.
116. Söderlund, Pia, 1999: Från gabbro till granatamfibolit. En studie av metamorfos i Åkermetabasiten väster om Protoginzonen, Småland.
117. Jönsson, Karl-Magnus, 2000: Sedimentologiska och litostratigrafiska undersökningar i södra Malmös kvartära avlagringar, södra Sverige.
118. Romberg, Ewa, 2000: En sediment- och biostratigrafisk undersökning av den tidigare Littorina-lagunen vid Barsebäck, SV Skåne, med beskrivning av en Preboreal klimatoscillation.
119. Bergman, Jonas, 2000: Skogshistoria i Söderåsens nationalpark. En pollenanalytisk studie i Söderåsens nationalpark, Skåne.
120. Lindahl, Anna, 2000: En paleoekologisk och paleohydrologisk studie av fuktängar i Bräkneåns dalgång, Bräkne-Hoby, Blekinge.
121. Eneroth, Erik, 2000: En paleomagnetisk detaljstudie av Sarekgångsvärmen.
122. Terfelt, Fredrik, 2000: Upper Cambrian trilobite faunas and biostratigraphy at Kakeled on Kinnekulle, Västergötland, Sweden.
123. Sundberg, Sven Birger, 2000: Vattenrening genom komplexbildning mellan järn och humusämnen - en litteraturstudie med försök
124. Sundberg, Sven Birger, 2000: Sedimentationsprocesser och avlagringsmiljö för en kantrygg kring platåleran vid Rydsgårds gods i backlandskapet söder om Romeleåsen, Skåne