

# Minskning av manganhalter vid återinfiltration av grundvatten

Studie av ett behandlingsförsök i Lennheden

---

Malin Eriksson

## Referat

### **Minskning av manganhalter vid återinfiltration av grundvatten Studie av ett behandlingsförsök i Lennheden**

*Malin Eriksson*

Höga manganhalter, ofta tillsammans med höga järnhalter är vanligt i Svenska grundvattentäkter. Manganhaltigt vatten riskerar genom utfällning sätta igen vattenledningar och orsaka missfärgningar av tvätt och porslin. En väletablerad metod för att åtgärda problemet är återinfiltration. Vatten (råvatten) pumpas upp, syresätts, infiltreras i bassänger och perkolerar därefter ner till grundvattnet. Löst mangan i jonform oxideras och fälls ut i bassängerna. Det upptagna vattnet (renvattnet) har lägre manganhalt och kan efter eventuell ytterligare rening distribueras till dricksvattnätet. Infiltrationsbassängernas sandbotten fungerar som ett långsamfilter där bakterier katalyserar oxidation av mangan. Laborativa undersökningar av sandfilter har visat att processen är snabb, i syresatt vatten med pH 7,2 är halveringstiden knappt fyra minuter.

Ett återinfiltrationsförsök i Lennheden utanför Borlänge har här följts i syfte att undersöka syresättning av grundvattenmagasinet och påverkan på manganhalterna i renvattnet. Tre varianter av samma infiltrationsbassäng användes under försöken som varade två månader. På försöksplatsen finns en råvattenbrunn, två renvattenbrunnar samt ett antal observationsrör. Mätningar av temperatur, pH, elektrisk konduktivitet, redodoxpotential och halt löst syrgas (Dissolved Oxygen - DO) gjordes. Vattenprover togs för mangananalys.

Grundvatten på ytliga nivåer i Lennheden syresattes snabbt efter försökens början medan djupare grundvatten inte påverkades nämnvärt av infiltrationen. Det upptagna renvattnet visade mycket små ökning av DO och inga sänkningar av Mn-halten. Spårämnesförsök med NaCl gav förhöjd elektrisk konduktivitet inom 10 – 90 minuter i observationsrör runt infiltrationsbassängen och mellan bassängen och brunnarna. Vid spårämnesförsöken kunde en svag ökning av konduktiviteten ses i den ena renvattenbrunnen men ingen alls i den andra. Förändringar under försökets gång av hur den elektriska konduktiviteten varierade med djupet i den senare brunnen tyder dock på att även denna nåddes av återinfiltrerat vatten. Samvariation kunde ses mellan hög DO- och låg manganhalt både innan och under försöken. Det kunde inte fastställas om detta samband berodde på att mangan oxiderats eller om det berodde på att två skilda vattentyper fanns i akvifären: en ytligare och en djupare där den senare har lägre DO-halt och högre Mn-halt. En förklaringsmodell sattes upp där svårigheterna med att syresätta grundvattenmagasinet förklarades utifrån förekomsten av lager med skiftande hydraulisk konduktivitet. Två eller tre lager med god vattenförande förmåga antogs vara åtskilda av lågkonduktiva lager som försvårar utbyte av vatten.

Jämförelser med liknande anläggningar i drift samt med teoretiska halveringstider indikerade att uppehållstiden för det återinfiltrerade vattnet i marken var tillräcklig i Lennheden. Att manganhalten inte sjönk antas bero på att för lite återinfiltrerat vatten togs upp i renvattenbrunnarna.

Nyckelord: återinfiltration, mangan, oxidation, dricksvatten, syresättning

Institutionen för Geovetenskaper, Uppsala universitet,  
Villavägen 16, 752 36 Uppsala  
ISSN 1401-5765

## **Abstract**

### **Reduction in manganese concentrations during groundwater infiltration: Study of a treatment experiment in Lennheden**

*Malin Eriksson*

This study focuses on an experiment by Midvatten AB to lower the manganese content in drinking water by allowing aerated water to infiltrate through natural sand beds to the groundwater. Manganese oxidation during aeration is mediated by bacteria. In aerated water with neutral pH, the biological oxidation process is fast but a start up period of approximately two months is required to establish the entire infiltration process.

The dissolved oxygen content of the shallow groundwater increased rapidly while deeper groundwater was hardly affected by the infiltration. Tracer experiments using NaCl indicated the first arrival of the salt in observation wells surrounding the infiltration basin within 10 – 90 minutes, but only one of the two clean water wells showed a weak response. Changes in the conductivity depth profile, however, indicated that infiltrated water did reach the wells. A correlation between low manganese content and high contents of dissolved oxygen could be seen both before and during the infiltration experiment, but it could not be determined whether it was the result of manganese oxidation or water mixing, such as between one deep anoxic water type and one shallow, less anoxic, with less manganese. Layers with different hydraulic conductivity may result in difficulties with increasing the oxygen content of the groundwater. Aerated water is conducted towards the pure water wells in shallow layers and only a small part percolates through low permeability layers to deeper layers with higher hydraulic conductivity. The results suggest that the water in the pure water wells is a mixture between shallow and deep water, where the latter is dominating.

Keywords: manganese, oxidation, bacteria, aeration, drinking water

## FÖRORD

Detta examensarbete omfattar 20 poäng och avslutar min utbildning på civilingenjörsprogrammet Miljö- och vattenteknik, Uppsala universitet.

Examensarbetet har utförts i samarbete med Midvatten AB och jag vill rikta ett stort tack till alla där som gjorde våren till en trevlig och lärorik tid. Särskilt till min handledare Josef Källgården för rak tydlig hjälp och goda råd. Ett tack till Erik Kellner för visat tålamod med fältmissöden och funderingar och till Joel Dahné särskilt för sällskap under kalla mörka vintertimmar i fält. Fältarbetet visade sig vara fullt av oväntade utmaningar och vacker vintersol.

Ämnesgranskare var Roger Herbert, docent på Institutionen för geovetenskaper, Uppsala universitet som från första början visat stort engagemang, ställt upp med handledning under laborationerna, och som jag vill tacka för hjälp och förslag.

Tack till PO Nordell för vänligheten att låna mig sin teckning av Badelundaåsen i genomskärning.

Till sist tack Kristoffer Hallberg, alla vänner här i Uppsala och min familj som hjälpte till med boende.

Uppsala, augusti 2007

Malin Eriksson

## Minskning av manganhalter vid återinfiltration av grundvatten

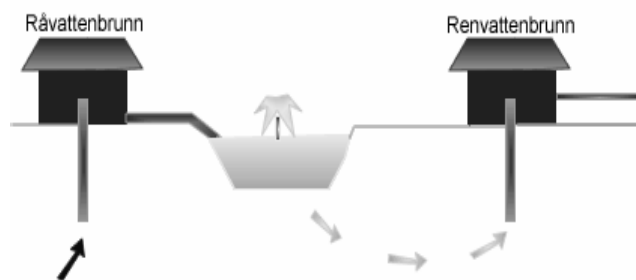
### Studie av ett behandlingsförsök i Lennheden

#### Populärvetenskaplig sammanfattning

Att dricksvatten håller en hög kvalitet är inte bara viktigt för hälsan utan också för att hålla nere underhållskostnader för vattenledningsnätet och för att undvika missfärgning av tvätt. Hälften av Sveriges dricksvatten produceras ur grundvatten. Vattenkvaliteten i grundvattnet är oftast hög och till skillnad från då ytvatten används behövs få reningssteg. Dessa är luftning, filtrering och eventuellt justering av pH samt desinfektion. Ofta finns dock problem med höga halter av järn och mangan.

Vatten som är i kontakt med luft tar upp luftens syre. När det sedan infiltrerar marken och blir till grundvatten används syre av mikroorganismer som bryter ner organiskt material. Grundvatten som befunnit sig lång tid under markytan utan kontakt med luftens syre är därför syrefattigt. I ett syrefattigt vatten går vissa metaller som mangan i lösning. Processen är en redoxreaktion, den låga syrgashalten medför en låg redoxpotential vilket driver mangan till att reduceras till sin lösliga form. För att sänka manganhalten i det uppumpade dricksvattnet finns flera metoder. Grundtanken är att öka redoxpotentialen för att vända reaktionen så att manganet återgår till sin fasta form och sedan filtrera bort utfällningen. Utfällningen underlättas i basiska vatten.

I Lennheden utanför Borlänge pågår nu arbetet med att ta fram en ny grundvattentäkt som ska kunna försörja både Borlänge och Falun. Vatten pumpas upp ur Badelundaåsen som är en isälvsavlagring med god vattenförande förmåga. Vattenkvaliteten är bra men manganhalten ligger något över de 50 milliondels gram per liter som är livsmedelsverkets gräns för ”tjänligt med anmärkning”. Under våren 2007 provades därför metoden återinfiltration, för att komma tillrätta med manganhalten. Bilden nedan illustrerar metoden. Grundvatten (här kallat råvatten) pumpas upp, syresätts och infiltreras i bassänger. Manganet fälls ut i marken och ett manganfritt vatten kan tas upp i det som kallas renvattenbrunnen.



**Vid återinfiltration pumpas syrefattigt grundvatten, mörkblått, upp i en råvattenbrunn, syresätts (ljusblått) och infiltreras i en infiltrationsbassäng. Mangan fälls ut i marken och ett manganfritt vatten kan pumpas upp i renvattenbrunnen.**

I syrerikt basiskt vatten oxideras mangan till sin fasta form av sig självt men processen är långsam och tar flera år. Om manganoxiderande bakterier finns tillgängliga kan de korta ner tiden till ett par timmar och dessutom få processen att ske redan vid neutralt pH. En beläggning av redan oxiderat mangan snabbar också på utfällningen. En ny anläggning behöver tid på sig för att processen ska komma igång, manganutfällningar behöver bildas och de rätta bakteriestammarna behöver växa till. Ungefär två månader tar det för en anläggning att arbeta in sig.

Den viktigaste förutsättningen för att anläggningen ska fungera är att det vatten som pumpas upp i renvattenbrunnen också är det vatten som syresatts. I Lennheden undersöktes detta genom att syrgashalt, pH, redoxpotential och elektrisk konduktivitet mättes var eller varannan dag både i rå- och renvattenbrunn och i två observationsrör som borrats ner på området. Med elektrisk konduktivitet menas vattnets förmåga att leda elektricitet. Ju mer lösta ämnen vattnet innehåller desto bättre leder det ström. Vatten som befunnit sig i marken en längre tid har ett högt innehåll av lösta ämnen på grund av de vittringsprocesser som kontinuerligt löser upp mineral i marken.

Ett flertal varianter av samma infiltrationsbassäng provades men syrehalten ökade bara i de 17 översta metrarna av marken. Därunder var halten mer eller mindre oförändrad. De två renvattenbrunnarnas intag är från 12 respektive 15 ner till omkring 25 meters djup. Det uppumpade vattnet blev en blandning mellan syresatt och syrefattigt vatten. Syrgashalten i det samlade renvattnet ökade från syrefritt till blygsamma ca 12–17 % av full syresättning medan vattnet i de översta 17 metrarna enligt de mätningar som gjordes i observationsrören syresattes till omkring 80 %. Detta kan antingen bero på att syre förbrukas innan det når brunnen eller att större delen av vattnet tas från de nedre metrarna av intagssilen och att inblandningen av ytligare syresatt vatten därför blev liten. Det ena observationsröret stod alldeles intill bassängen och det andra nära en av renvattenbrunnarna. Eftersom syresättning bara var något lägre i det rör som stod närmast brunnen kan man anta att endast lite syre förbrukades på vägen och att den andra förklaringen står för största effekten.

Analys av vattenprover från observationsrören där syrgashalten varierade mycket mellan de grundare och de djupare nivåerna visade att syrefattigt vatten innehöll mer mangan än syrerikt vatten. Tyvärr hade inga analyser gjorts innan de övre lagren syresattes och det är därför svårt att veta om de lägre manganhalterna var ett resultat av manganutfällning eller om det ytligare grundvattnet redan innan syresättningen hade lägre halter av mangan än det djupare. Troligtvis är det till åtminstone en del av förklaringen.

Ett sätt att studera grundvattens strömning är spårämnesförsök; att märka vattnet med t.ex. färg, radioaktiva ämnen eller salt och sedan göra mätningar i olika punkter för att se när och var det märkta vattnet kan ses. I Lennheden gjordes spårämnesförsök med koksalt och 200-300 kg åt gången tillsattes vattnet i återinfiltrationsbassängen. Tillsats av salt ökar vattnets elektriska ledningsförmåga, genom att mäta denna kunde saltets utbredning och därmed också det återinfiltrerade vattnets strömning spåras. Salt hittades i ytliga observationsrör runt bassängen och mellan bassängen och brunnen men mycket lite om något hittades i brunnen. Detta gav ännu en indikation på att mycket lite av det vatten som togs upp av renvattenbrunnarna kom från infiltrationsbassängen.

Under de två månader försöken pågick i bassängen (som låg väster om brunnen) sågs ingen sänkning av renvattnets manganhalt. Försöken lades därför ner och en ny taktik med sandfiltrering provas nu. Anledningen till misslyckandet var troligtvis att alltför lite av det vatten som syresattes och infiltrerades togs upp i brunnen. Geologiska undersökningar i området har visat att det finns lagerbildningar i marken. Grova gruslager där vattnet lätt kan flöda varvas med tätare sandlager som bromsar upp flödet. Dessa skillnader i genomsläpplighet kan ha orsakat att det syresatta vattnet leddes nerströms brunnen i ytligare vattenförande lager och aldrig nådde ner till de djupare lagren.

# INNEHÅLLSFÖRTECKNING

<b>1</b>	<b>INLEDNING</b>	<b>1</b>
1.1	SYFTE	2
<b>2</b>	<b>TEORI</b>	<b>2</b>
<b>2.1</b>	<b>GRUNDVATTENPARAMETRAR</b>	<b>2</b>
2.1.1	Löst syrgas och redoxpotential	2
2.1.2	Grund- och markvattentemperatur	4
2.1.3	Elektrisk konduktivitet	4
<b>2.2</b>	<b>MANGAN</b>	<b>4</b>
2.2.1	Mangan i mark och berg	4
2.2.2	Naturligt förekommande former	5
2.2.3	Abiotisk Mn(II)oxidation under jämviktsförhållanden	5
2.2.4	Katalys av abiotisk Mn(II)oxidationen	6
2.2.5	Bakteriellt katalyserad oxidation	7
<b>2.3</b>	<b>MIKROBIELL MANGANOXIDATIONSKINETIK</b>	<b>8</b>
<b>2.4</b>	<b>BEHANDLING AV MANGANHALTIGT GRUNDVATTEN</b>	<b>10</b>
2.4.1	Återinfiltration	11
2.4.2	Vyredox	12
<b>2.5</b>	<b>TRE ÅTERINFILTRATIONSANLÄGGNINGAR I DRIFT</b>	<b>12</b>
2.5.1	Ytterhogdal, Härjedalen	12
2.5.2	Långshyttan, Hedemora	13
2.5.3	Årboheden, Falun	13
<b>3</b>	<b>METOD</b>	<b>14</b>
<b>3.1</b>	<b>FÄLTARBETE, LENNHEDENS VATTENTÅKT</b>	<b>15</b>
3.1.1	Beskrivning av brunnsområdet	15
3.1.2	Princip för återinfiltrationen	19
3.1.3	Mätningar före försökens början	20
3.1.4	Utförande av återinfiltrationsförsöken	20
3.1.5	Mätningar under försökens gång	22
3.1.6	Mätutrustning och temperaturkorrektioner	22
<b>3.2</b>	<b>SPÅRÄMNESFÖRSÖK MED SALT</b>	<b>24</b>
3.2.1	Kalibrering av konduktivitet till koncentration av NaCl	26
<b>3.3</b>	<b>MANGANLABORATION PÅ GEOCENTRUM</b>	<b>27</b>
<b>3.4</b>	<b>MANGANOXIDATIONENS HASTIGHET I ÅTERINFILTRATIONSANLÄGGNINGAR</b>	<b>28</b>
3.4.1	Zhangs ekvation	28
3.4.2	Katsoyiannis ekvation	29
3.4.3	Modellberäkning	31
<b>4</b>	<b>RESULTAT</b>	<b>32</b>
<b>4.1</b>	<b>RESULTAT FRÅN FÄLTMÄTNINGARNA I LENNHEDEN</b>	<b>32</b>
4.1.1	Mätningar utförda före återinfiltrationsförsöken	32

4.1.2	DO-halter under infiltrationsförsöken.....	33
4.1.3	Övriga mätta parametrar under infiltrationsförsöken.....	38
4.1.4	Mn-halt i brunnarna .....	40
<b>4.2</b>	<b>SALTFÖRSÖKEN.....</b>	<b>42</b>
4.2.1	Saltförsök 2007-02-06, bassäng A1 .....	42
4.2.2	Saltförsök 2007-02-19, bassäng A2 .....	43
4.2.3	Saltförsök 2007-03-02, bassäng A3 .....	43
<b>4.3</b>	<b>FOTOMETRISKT BESTÄMDA MANGANHALTER.....</b>	<b>43</b>
<b>4.4</b>	<b>UPPSKATTNING AV ERFORDRAD UPPEHÅLLSTID.....</b>	<b>44</b>
<b>5</b>	<b>DISKUSSION .....</b>	<b>45</b>
<b>5.1</b>	<b>LOKAL SYRESÄTTNING AV GRUNDVATTENMAGASINET .....</b>	<b>45</b>
<b>5.2</b>	<b>PÅVERKAN PÅ MANGANHALT.....</b>	<b>47</b>
5.2.1	Laborationerna .....	48
5.2.2	Uppehållstidens betydelse.....	48
<b>6</b>	<b>SLUTSATSER .....</b>	<b>50</b>
<b>7</b>	<b>REFERENSER.....</b>	<b>51</b>
7.1	TRYCKTA .....	51
7.2	INTERNETKÄLLOR .....	53
7.3	MUNTliga REFERENSER .....	53
<b>BILAGOR.....</b>		<b>54</b>
<b>BILAGA 1. JORDARTSPROFIL .....</b>		<b>54</b>
<b>BILAGA 2. FÖRKLARING AV PARAMETRARNA I POWERSIMMODELLEN .....</b>		<b>55</b>
<b>BILAGA 3. pH.....</b>		<b>56</b>
<b>BILAGA 4. REDOXPOTENTIAL .....</b>		<b>59</b>
<b>BILAGA 5. TEMPERATUR.....</b>		<b>61</b>
<b>BILAGA 6. GENOMBROTTSKURVOR FRÅN SALTFÖRSÖKEN .....</b>		<b>62</b>
<b>BILAGA 7. GRAFER FRÅN MODELLBERÄKNING .....</b>		<b>63</b>

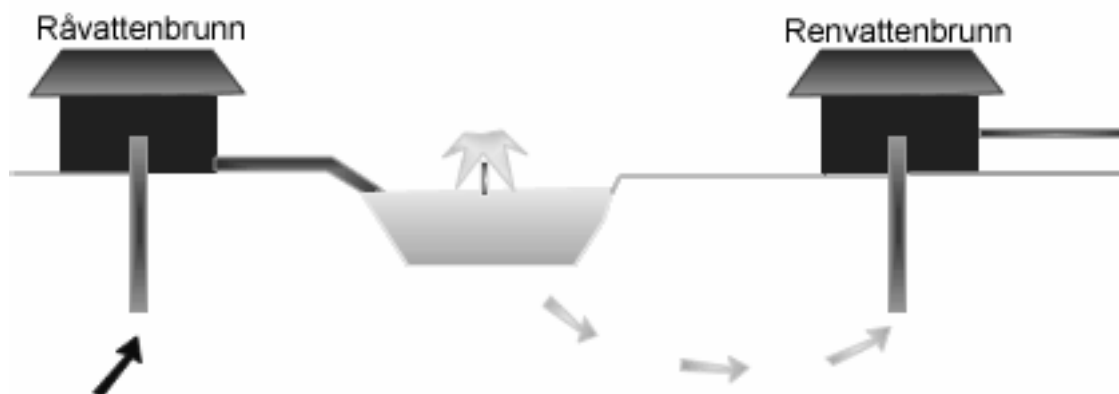


## 1 INLEDNING

I Sverige produceras hälften av allt dricksvatten från grundvatten, varav hälften direkt från grundvattnet och hälften från konstgjort infiltrerat grundvatten. Vattenkvaliteten i grundvatten är oftast hög och få reningssteg behövs, ofta räcker det med luftning, filtrering och eventuellt justering av pH samt desinfektion (Svenskt Vatten, internetkälla).

Ett av de vanligaste problemen vid grundvattenuttag i Sverige är höga järn- och manganhalter. De två uppträder ofta men inte alltid tillsammans (Knutsson och Morfeldt, 2002). Även om halterna oftast är ofarliga för hälsan ger manganhaltigt vatten tekniska och estetiska problem i form av beläggning av ledningar och mörkfärgat vatten som kan missfärga kläder och porslin. Manganhalten i grundvatten beror på mängden manganhaltigt mineral det kommer i kontakt med, dess pH och halt av löst syrgas. Ju högre halt syrgas desto lägre halt mangan (Bydén m.fl., 1992).

För att sänka vattnets manganhalt oxideras manganjoner ( $Mn(II)$ ) till ett oxiderat tillstånd som sedan fälls ut som fasta oxider och kan filtreras bort. Oxideringen kan ske med olika oxideringsmedel. Vanligtvis används luft, kaliumperoxid, ozon eller kloridioxid. Den metod som studerats här kallas för återinfiltration. I en återinfiltrationsanläggning syresätts råvatten och infiltreras i utgrävda bassänger med filtersand på botten. När det syresatta vattnet perkolerat ner i marken pumpas det upp igen ur en renvattenbrunn, se Figur 1.



**Figur 1.** Vid återinfiltration pumpas syrefattigt grundvatten (mörkblått) upp i en råvattenbrunn, syresätts och infiltreras i en infiltrationsbassäng. Efter att det syresatta vattnet (ljusblått) perkolerat ner genom marken tas det upp igen i en renvattenbrunn. Manganjoner har då oxiderats och fällts ut som fast form som filtrerats bort och renvattnets manganhalt är lägre än råvattnets.

Som ett led i projekteringen av en ny grundvattentäkt i Borlänge utförde Midvatten AB under våren 2007 ett återinfiltrationsförsök i syfte att syresätta vattnet och sänka manganhalten i det lokala grundvattenmagasinet. Försöket har här följts genom mätning av pH, halt löst syrgas (DO, dissolved oxygen), redoxpotential, elektrisk konduktivitet och temperatur samt provtagning för analys av mangan- och järnhalt. Mätning och provtagning utfördes på råvatten, grundvatten och renvatten (det vatten som pumpas upp i syfte att använda som dricksvatten kallas råvatten och det vatten som efter eventuell rening skickas ut på nätet kallas renvatten). Spårämnesförsök med natriumklorid ( $NaCl$ ) utfördes för att undersöka vattnets

strömningsvägar och enkla modellberäkningar av mangans oxidationskinetik gjordes i en närmare studie av den kemiska processen.

## 1.1 SYFTE

Detta examensarbete har utförts inom ramen för behandlingsförsöket. Arbetet har tre syften:

- Att undersöka hur metoden återinfiltration fungerar för att lokalt syresätta grundvattnet i provpumpningsområdet.
- Att undersöka och förklara relationen mellan halter löst syrgas i grundvattnet i Lennheden och halter löst mangan.
- Att bestämma om variationer i andra parametrar såsom pH och temperatur har en tydlig inverkan på manganhalter under försökets gång.

Det övergripande målet har varit att få en bättre förståelse för de fysiska och kemiska processer som är avgörande för rening av mangan i en återinfiltrationsanläggning och hur denna kan optimeras.

## 2 TEORI

### 2.1 GRUNDVATTENPARAMETRAR

Grundvatten bildas då ytvatten eller regnvatten infiltrerar och perkolerar ner genom marken till grundvattenytan. Det infiltrerande vattnet har ofta hög halt löst syrgas och låg halt lösta ämnen. På sin väg ner genom marken påverkas vattnet av material och processer som det kommer i kontakt med. I detta avsnitt behandlas parametrar och kemiska processer som påverkar mangankemi.

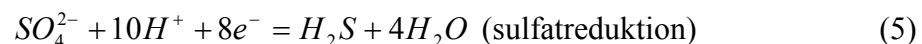
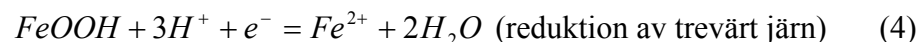
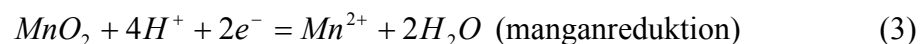
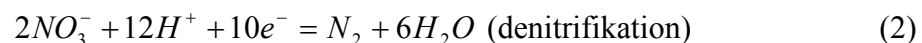
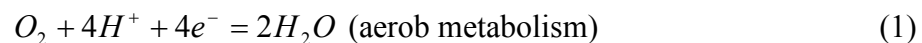
#### 2.1.1 Löst syrgas och redoxpotential

De flesta energiflöden i marken härstammar från solljus som absorberats i fotosyntesen. Energi binds upp i instabila organiska föreningar som sedan bryts ner av olika organismer i energigivande oxidations - reduktionsreaktioner (Stumm och Morgan, 1996). Oxidation innebär förlust av elektroner och reduktion innebär upptag (Grip och Rodhe, 2003). Vid nedbrytning av organiskt material frigörs elektroner och en elektronacceptor behövs för att bibehålla elektronisk neutralitet. Några reaktioner som förbrukar elektroner är:

Hög redoxpotential



Låg redoxpotential



Från Drever (1997)

I närvaro av organiskt material förbrukas (reduceras) i första hand det molekylära syret, när det tagit slut tar de andra reaktionerna vid. Allteftersom syret förbrukas sker först nitratreduktion och reduktion av oxiderade manganoxider (t.ex.  $MnO_2$ ). När mycket av nitrat och oxiderat mangan har förbrukats reduceras fasta järnoxider (t.ex.  $FeOOH$ ) och slutligen

vid tillräcklig brist på elektronacceptorer sker fermentationsreaktioner, sulfatreduktion och metanbildning (Stumm och Morgan, 1981). Hur stor betydelse nedbrytningsprocessen får beror dels på hur mycket organiskt material som finns i jorden, dess fördelning och dess nedbrytbarhet (Drever, 1997) och dels på om för bakterierna nödvändiga näringsämnen finns i tillräckliga mängder (Mazor, 2004). Syre konsumeras också i marken av vissa mineral, t.ex. pyrit (Mazor, 2004).

Redoxpotentialen  $E_H$  definieras enligt Nernsts ekvation;

$$E_H = E_H^0 + \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{\{ox\}}{\{red\}} \quad (6)$$

där gaskonstanten  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , Faraday's konstant  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$  och  $T =$  temperatur i Kelvin,  $E_H^0$  är normalpotential för redoxreaktionen i relation till en vätagasreferenselektrod.  $\{ox\}$  är den av ämnet oxiderade formens aktivitet och  $\{red\}$  är den reducerade formens aktivitet (Stumm och Morgan, 1996).

Redoxpotential liknar pH på så sätt att en viss potential lika lite som ett visst pH-värde visar hur systemet kommer att reagera på förändring utan bara beskriver vilket förhållande som råder momentant. Liksom pH kan redoxpotentialen buffras på en viss nivå och Deutsch (1997) använder sig av begreppen oxidations-, respektive reduktionskapacitet vilka han jämför med alkalinitetens betydelse för pH. I naturliga vatten är det främst C, N, O, S, Fe och Mn som deltar i redoxreaktioner (Stumm och Morgan, 1981) och kan bilda buffrande par, t ex  $Mn^{2+} - MnO_2$ ,  $Fe^{2+} - FeOOH$  och  $SO_4^{2-} - H_2S$  (Drever, 1997). I grundvatten finns enligt Drever (1997) ofta höga halter av järn och mangan per vattenvolym och redoxpotentialen buffras till den gräns i ett redox-pH diagram (se Figur 2) som motsvarar ett visst redoxpar tills dess att en stor andel av molekylerna har reagerat.

Ett kemiskt system sägs vara i jämvikt då det befinner sig i lägsta möjliga energitillstånd och ett system som inte är i jämvikt kan röra sig mot det genom att frigöra energi (Drever, 1997). Vid redoxjämvikt kan redoxpotentialen användas för att bestämma hur mycket av ett löst ämne som befinner sig i ett visst redoxstillstånd (valenselektrontillstånd) (Deutsch, 1997) men då redoxreaktioner ofta är långsamma uppnås sällan jämvikt i naturliga system, dessutom är många redoxreaktioner beroende av bakteriell katalys vilket kan ge stora lokala skillnader beroende på bakteriepopulationen (Stumm och Morgan, 1981). Redoxpotentialen i grundvatten beror enligt Drever (1997) främst på vilken syresättning som fås genom cirkulation av vattnet och på syrgaskonsumtion vid bakteriell nedbrytning av organiskt material. Halten löst syrgas i vatten är en indikation på vilka redoxförhållanden som råder i marken (Howard, 1998). När vatten är i kontakt med atmosfären råder det jämvikt mellan syrgas i vattnet och luften. Syrgashalten i vattnet kopplas via Henrys lag till atmosfärens partialtryck av syrgas. Syrgas löst i vatten följer med ner då vattnet infiltrerar och perkolerar ned i marken varvid mark- och grundvatten tillförs nytt syre.

Medan vatten i kontakt med atmosfären står i jämvikt med atmosfären, står ytligt grundvatten i jämvikt med den luft som finns i markens porsystem. Sammansättningen av gaser i dessa porer skiljer sig från atmosfärens sammansättning då nedbrytning (se ovan) av organiskt material förbrukar  $O_2$  och producerar  $CO_2$ . Vilken syrgashalt som finns i grundvatten beror därför på vattnets omsättningstid där en längre uppehållstid vanligtvis leder till lägre syrgashalt och lägre redoxpotential (Drever, 1997). Hur mycket av de tillgängliga

syrgasmolekylerna som löser sig i vattnet beror enligt Mazor (2004) på tre saker. För det första det rådande partialtrycket av syre i atmosfären, för det andra temperaturen där låg temperatur ger hög löslighet och för det tredje vattnets salthalt där ökande salthalt ger lägre syrgaslöslighet. För färskvatten är dock påverkan från löst salt försumbar.

### **2.1.2 Grund- och markvattentemperatur**

Ju längre norrut i landet man kommer desto mer skiljer sig grundvattnets årsmedeltemperatur från luftens; i söder är de ungefär lika medan grundvattnets årsmedel i norra Sverige ligger flera grader över luftens då snötäcket isolerar. I de tio översta metrarna av marklagret förändras temperaturen under inflytande av årliga temperaturväxlingar på markytan, om än med viss eftersläpning. På större djup är temperaturen mer eller mindre konstant och temperaturen ökar med ungefär 1°C för varje 40 meter i djupled (Freeze och Cherry, 1979). Redan på sex meters djup är variationen under året så liten som  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  medan den i de övre metrarna kan variera med mer än  $\pm 5\text{--}6^\circ\text{C}$ . I området Borlänge, Falun, Hedemora ligger årsmedeltemperaturen i de ytliga lagren omkring 6°C (Ryttar, muntligen). En faktor som på djup under ca 10 meter kan påverka temperaturen enligt Freeze och Cherry (1979) är ändringar i grundvattenströmningen.

Temperaturen påverkar många kemiska och biologiska processer. 5°C kallas ibland den biologiska nollpunkten under vilken mikrobiologisk aktivitet är starkt begränsad (Brady och Weil, 2002). Ett ungefärligt mått på mikroorganismers temperaturberoende är att den mikrobiella aktiviteten ofta fördubblas för varje tiogradig ökning av temperaturen (Brady och Weil, 2002). Thorstensson (1987) menar dock att viss mikrobiell aktivitet pågår så länge fritt vatten finns även vid temperatur ner till och under noll grader.

### **2.1.3 Elektrisk konduktivitet**

Den totala halten lösta ämnen (TDS total dissolved solids) i vatten bestäms genom vägning av vad som blir kvar efter att en mängd vatten avdunstat. Ett enklare sätt att uppskatta halten TDS är att mäta vattnets elektriska konduktivitet (Freeze och Cherry, 1979). Störst inverkan på mängden lösta ämnen har enligt Freeze och Cherry (1979) det geologiska material vattnet kommer i kontakt med, varför vattnets konduktivitet vanligtvis ökar med dess uppehållstid i marken.

## **2.2 MANGAN**

Mangan är det tolfte vanligaste grundämnet i jordskorpan och är väsentligt som spårämne i levande organismer, t ex behöver gröna växter mangan för sin fotosyntes (markinfo, SLU, internetkälla). Mangan är ett essentiellt näringsämne för människan, dagsbehovet är 1,8 mg för kvinnor och 2,3 mg för män (Livsmedelsverket, internetkälla). Enligt Livsmedelsverket är det inte klarlagt vilken roll mangan har, känt är att det deltar i omsättning av kolhydrater och lipider. I Livsmedelsverkets föreskrifter för dricksvatten (Livsmedelsverket, Internetkälla) anges ett övre gränsvärde för tjänligt med anmärkning för utgående dricksvatten till 0,050 mg mangan/l. Gränsvärdet har satts utifrån de tekniska och estetiska problem som kan uppstå vid högre halter.

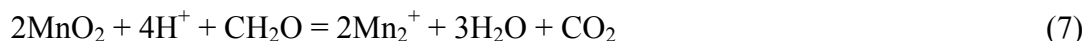
Mangankemin beskrivs som snårig och forskare är inte alltid överens. Nedan redogörs därför på några ställen för olika uppfattningar och teorier.

### **2.2.1 Mangan i mark och berg**

Den primär källa till mangan i grundvatten är vittring (Gustafsson m.fl., 2005). Mangan finns i manganmineral exempelvis manganit och kan också i andra mineral fungera som substitut

för Fe, Mg och Ca. Mangan finns därmed i mindre mängder i många magmatiska och metamorfa mineral. Högre halter kan hittas i basalt, många oliviner, pyroxin och amfibol (Hem, 1985). Enligt Hjelmqvist (1996) kan så höga halter som 25 % MnO hittas i manganhaltig kalksten i Väster-Silvbergsstråket i närheten av Smedjebacken (Ludvika), manganhaltiga järnmalmer finns också på Garpenbergsfältet i närheten av Hedemora.

I podsoljordar kan stora mängder Fe och Mn hittas i den anrikade B-horisonten och om grundvattennivån stiger upp och orsakar reducerande förhållanden i B-horisonten löses först Mn sedan Fe ut i grundvattnet (Eriksson och Khunakasem, 1970). Upplösning av manganmineralet pyrolusit i närvaro av organiskt material beskrivs av reaktionsformeln



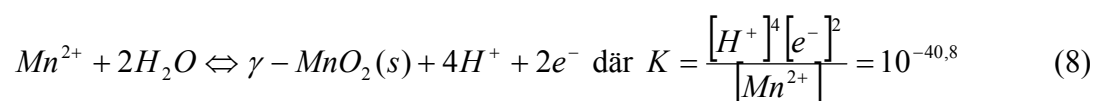
Järn- och manganrikt vatten med höga halter organiskt material kan ofta sättas i samband med antingen tillflöde från jordar med stor andel organiskt material eller ytvattensinfiltration från sjöar och vattendrag (Agerstrand, 1970).

### 2.2.2 Naturligt förekommande former

Vid de förhållanden som vanligtvis hittas i naturliga vatten befinner sig i stort sett allt löst mangan i redoxstillståndet 2+ det vill säga Mn(II), och den vanligaste jonen är i de flesta fall  $\text{Mn}^{2+}$  (Hem, 1985). Då Mn(II) i milt basiska miljöer utsätts för syre kan svårlösliga föreningar med Mn(III) och Mn(IV) i form av oxider och oxyhydroxider bildas (Katsoyiannis mfl, 2004). Det finns olika åsikter om vilken typ av oxid som huvudsakligen bildas.  $\text{MnO}_2$  är den allra vanligaste naturligt förekommande typen av oxid enligt Hem (1985) medan Drever (1997) uppger att det ofta handlar om birnessit ( $\delta - \text{MnO}_2$ ) som innehåller något mindre syre än  $\text{MnO}_2$  (1,6-1,95 istället för 2 syre per mangan). Katsoyiannis och Zouboulis (2004) drar slutsatsen att bakteriell oxidation ger upphov till en blandning av amorfa oxider. Med amorfa menas att de inte har en regelbunden, kristallin struktur. Manganoxider har extremt god adsorptionskapacitet, hög affinitet för tungmetaller och katjonbyteskapacitet som ökar med ökat pH (Drever 1997). Manganoxider kan vara relativt kortlivade i naturen då de fungerar som katalysatorer vid oxidering av reducerat S, Fe och C (Tebo 2005). Oxidation av mangan sker både biotiskt och abiotiskt men under naturliga förhållanden dominerar biotiskt katalyserad oxidation då abiotisk oxidering sker långsamt under pH 9 (Diem och Stumm, 1984).

### 2.2.3 Abiotisk Mn(II)oxidation under jämviktsförhållanden

Oxidation av mangan beskrivs ofta enligt följande (t ex Howard, 2004)



där  $K$  är löslighetsprodukten för  $\gamma - \text{MnO}_2$  och  $[i]$  betyder aktiviteten av  $i$ .

De resulterande manganoxiderna är som synes av det låga  $K$ -värdet svårlösliga (Howard, 2004) och är svarta till färgen. Sambandet ovan anses dock i andra läger vara förenklande. Hem (1985) påpekar att naturliga syresatta vatten vid pH 7 sällan uppvisar de låga halter av  $\text{MnO}_2$  som detta abiotiska okatalyserade samband förutsäger vilket tyder på att den enkla jämviktsmekanismen ovan inte ensam styr aktiviteten hos mangan i naturliga vatten.

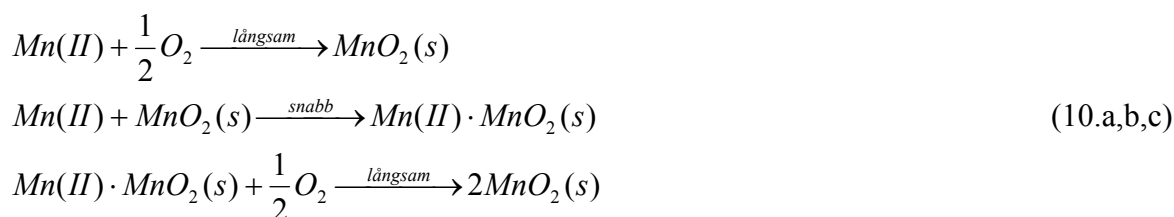
### 2.2.4 Katalys av abiotisk Mn(II)oxidationen

Några faktorer som rapporterats katalysera den abiotiska Mn(II)oxidationen är ytor på utfällda manganoxider, andra mineraltytor, humusämnen och ljus.

Oxidationen av mangan beskrivs av Stumm och Morgan (1981) som autokatalytisk, det vill säga oxidation av Mn(II) katalyseras av MnO<sub>2</sub>(s). Även Hem (1985) framhåller att just mangandioxid är ett mycket gynnsamt substrat för utfällning av mangandioxid. Stumm och Morgan (1981) ger en integrerad form av reaktionen:

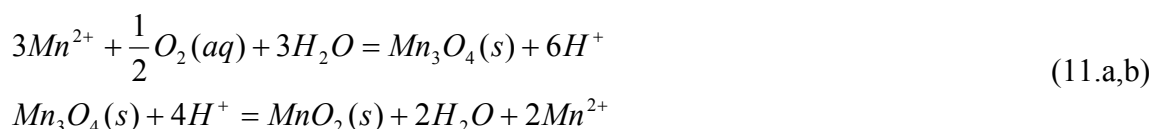
$$\frac{-d[Mn(II)]}{dt} = k_0[Mn(II)] + k[Mn(II)][MnO_2] \quad (9)$$

och beskriver reaktionen enligt (ej balanserat med avseende på vatten och protoner):



Som stöd för detta reaktionsmönster påpekar Stumm och Morgan (1981) att fler manganjoner försvinner från lösningen än vad man kan vänta sig utifrån stökiometrin, att produkten visar oxidationsgrad som varierar mellan MnO<sub>1,3</sub> och MnO<sub>1,9</sub> (1,6-1,95 enligt Drever (1997) ovan) och att manganoxider med höga valenstal under något basiska förhållanden visar stor förmåga till sorption av manganjoner.

Hem (1985) föreslår en reaktion i två steg med mindre stabila Mn(III) oxider som mellansteg:



Mineraltytor och metalloxydytor kan enligt Diem och Stumm (1984) katalysera oxidation av Mn(II) då oxidering med O<sub>2</sub> har lägre aktiveringsenergi för Mn(II) som är komplexbundet till metall än Mn(II) i vattenlösning. *Me* nedan betecknar metall och kan vara t ex Fe(III), Mn(III) eller Mn(IV) (Diem och Stum, 1984).



En studie av Scott m.fl. (2002) visar att ljus kan verka både manganoxiderande och -reducerande men att den samlade effekten var oxidering av Mn(II) under dygnets ljusa timmar i den bäck där undersökningen utfördes. Nico m.fl. (2002) har visat att MnO<sub>x</sub> kan bildas på kort tid då en lösning innehållande humusämnen och Mn(II) exponeras för solljus. Humusämnena producerar fria radikaler då de belyses och det reaktiva syret oxiderar Mn(II).

Bildande av  $MnO_x$  observerades bara då lösningen belystes och bara då både  $Mn(II)$  och humus fanns närvarande.

### 2.2.5 Bakteriellt katalyserad oxidation

Ett rent abiotiskt system skulle vid neutralt pH enligt avsnittet ovan alltså röra sig mycket långsamt mot en jämvikt där mangan till största delen finns som fast  $MnO_2$ .

Behandlingsförsök av grundvatten med för höga  $Mn(II)$ - och  $Fe(II)$ halter visar dock på högre reaktionshastigheter och enligt Gounot (1994) anses nu allmänt att mikroorganismer antingen direkt eller indirekt är den viktigaste katalysatorn vid naturlig omsättning av Mn.

I en grekisk undersökning av manganrening av grundvatten genom luftning, biologisk oxidering och filtrering fann Katsoyiannis och Zouboulis (2004) halveringstider på 0,9 minuter för  $Fe(II)$  och 3,98 minuter för  $Mn(II)$ . I samma undersökning fanns att bakterierna *Leptothrix ochracea* och *Gallionella ferruginea* till största delen stod för katalysering av  $Mn(II)$ oxidation även om metalloxidator troligen kan snabba på förloppet och att slutresultatet huvudsakligen var ferrihydrider och amorfa  $Mn(III/IV)$ oxider. Amorfa oxider saknar kristallin struktur. Enligt Tebo (2005) oxideras mangan av en mängd olika organismer, ofta nämns bakterier och svampar. Vad gäller bakterier är det inte känt vilka faktorer som har störst inverkan på aktivitet och biokemisk funktion. Några tänkbara funktioner är:

- Autotrof tillväxt, även om oxidationen är termodynamiskt fördelaktig finns det inga direkta bevis för att  $Mn(II)$ oxidation används för att täcka energibehovet hos organismer.
- Spårämne, mangan behövs i många cellulära funktioner.
- Antioxidant, mangan fungerar som antioxidant och skyddar en del celler mot angrepp från fria radikaler.
- Skydd, manganoxiderande bakterier kan genom att omge sig med ett skal av Mn oxider skydda sig från virusangrepp, UV-strålning, predation och tungmetaller (Tebo, 2005).

Med autotrof tillväxt menas att bakterierna till skillnad från de heterotrofa bakterierna inte tar sin energi från en kolkälla, t ex organiskt material i marken.

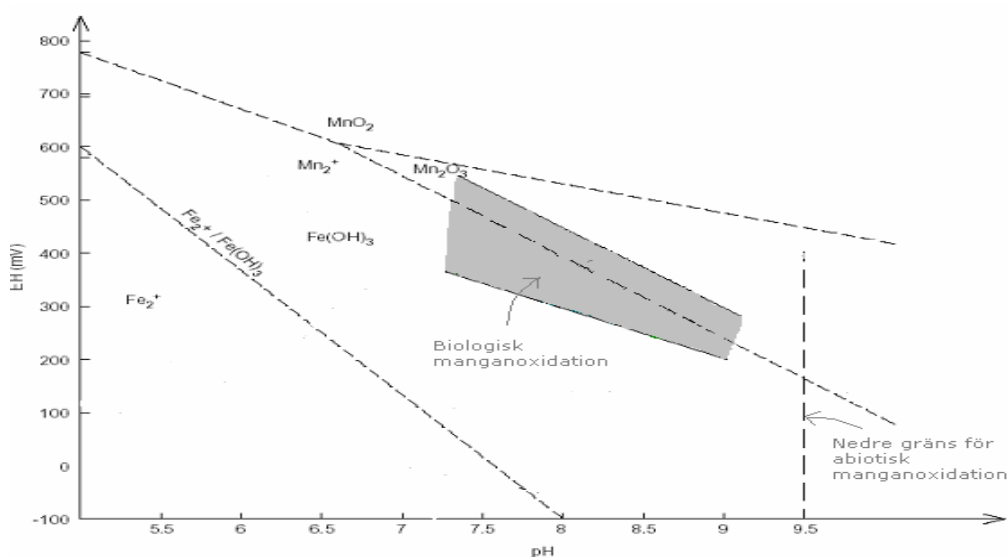
2005 rapporterades 18 bakteriesläkten med  $Mn(II)$ - och  $Fe(II)$ oxiderande förmåga. Några av dessa är *Leptothrix*, *Crenothrix*, *Pedomicrobium*, *Gallionella*, *Metallogenium*, *Caulococcus*, *Kusnezovia*, *Thiobacillus ferrooxidans*, *Siderocapsa*, *Naumanniella*, *Ochrobium* *Siderococcus*. Vissa oxiderar både Fe och Mn och andra bara den ena, alla är aeroba (Li m.fl., 2005).

En vanligt förekommande  $Mn(II)$ oxiderande bakterie i sandfilter (vilket används vid återinfiltration) är *Leptothrix* (Katsoyiannis och Zouboulis, 2004, Gounot, 1994) men vilken bakterie som är mest utbredd varierar över året, Gounot (1994) fann i en sammanställning av ett flertal undersökningar att *Leptothrix* är vanligast på sommaren medan en annan typ av bakterie (budding appendaged) dominerar under de kallare årstiderna. Även vissa alger kan oxidera mangan enligt Gounot (1994) som anser att eftersom ett flertal olika mekanismer för oxidering av Mn är möjliga är det troligt att olika organismer oberoende av varandra vid flera tidpunkter under evolutionen utvecklat förmågan. Vilken struktur utfällningen får beror på vilka organismer som har varit verksamma (Gounot 1994).

Stumm och Morgan (1996) påpekar att det är viktigt att komma ihåg att dessa organismer inte kan utföra reaktioner som är termodynamiskt omöjliga, det är alltså viktigt att i det dynamiska systemet undersöka mot vilken jämvikt reaktionerna strävar. Utöver det begränsas de även av andra förhållanden i marken. De trivs bäst vid temperaturer på 20 till 40°C och neutrala pH, de heterotrofa behöver som redan nämnts organiskt kol (Brady och Weil, 2002).

Biologisk Mn(II)oxidation kräver mer syrerika förhållanden och högre redoxpotential än oxidation av järn. Järn kan till exempel oxideras vid pH 7,2, redoxvärde 200 mV och DO 2 mg/L, effektiv biologisk oxidation av mangan har iakttagits vid pH 7,2, redoxvärde 340 mV och DO 3.8 mg/L (Katsoyiannis och Zouboulis, 2004).

Figur 2 visar ett redox-pH diagram. Det skuggade fältet visar under vilka förhållanden biologisk Mn(II)oxidation sker. Abiotisk Mn(II)oxidation sker vid pH över 9,5 enligt den streckade linjen.



**Figur 2.** Det skuggade fältet visar vilka förhållanden som behövs för att biologisk Mn(II)oxidation ska kunna ske. Abiotisk Mn(II)oxidation sker vid pH över 9,5. Efter Mouchet (1992) via Pacini (2005).

### 2.3 MIKROBIELL MANGANOXIDATIONSKINETIK

Om en kemisk reaktion är termodynamiskt fördelaktig kommer den troligtvis att ske förr eller senare, men för att en kemisk reaktion ska vara av praktisk nytta måste den ske inom en rimlig tidsram. Det är därför viktigt att ta reda på kinetiken, det vill säga hur snabbt reaktionen sker under olika förutsättningar.

I mitten av 1900-talet utfördes tidiga studier av Mn(II)oxidation i laboratorier under abiotiska förhållanden vilket resulterade i halveringstider (den tid då hälften av Mn(II) oxiderats till högre valens) på 400 dagar. Betydligt kortare halveringstider observerades senare under naturliga förhållanden.

Enligt Morgan (2004) visar experimentella data att hastigheten av minskningen i Mn(II)halten

- är proportionell mot Mn(II) koncentration
- är proportionell mot O<sub>2</sub> koncentrationen



- ökar dramatiskt med ökande pH

Morgan (2004) föreslår även ungefärliga tidsramar för olika oxidationsförlopp. Vid pH 8 anses bakteriell oxidation ha en halveringstid på 10 timmar, oxidkatalyserad reaktion 30 dagar och oxidation i en homogen lösning (utan bakterier eller andra katalysatorer) 400 dagar.

En litteraturstudie gav fyra olika kinetiska reaktioner. Två abiotiska och två biotiska. En av de abiotiska reaktionsformlerna inbegriper autokatalys och den andra katalys av komplexbildande ligander. Eftersom Mn(II)oxidation främst förefaller ske med hjälp av bakterier i de tidsskalor och pH-intervall som är relevanta här redovisas de abiotiska helt kort i tabell 1.

**Tabell 1.** Två kinetiska reaktionsformler för abiotisk oxidering av Mn(II).

Källa		
Morgan, 1964, 1967, via Diem och Stumm, 1984	$-\frac{d[Mn(II)]_t}{dt} = k_1[Mn(II)]_t + k_2[Mn(II)]_t[MnO_x]_t$ $k_1 = k'_1[OH^-]^2 p_{O_2}, k'_1 = 4 \cdot 10^{12} M^{-3} dag^{-1}$ $k_2 = k'_2[O_2 \cdot aq][OH^-]^2 k'_2 = 10^{18} M^{-4} dag^{-1}$ <p style="text-align: right;">(13)</p>	Autokatalyserad, dvs oxidation av manganjoner katalyseras av manganoxider.
Morgan, 2004	$-\frac{d[Mn(II)]}{dt} = k_{app}[O_2][Mn(II)]$ <p><math>k_{app}</math> (apparent) beräknas enligt givna ekvationer (Morgan, 2004) och beror på temperatur, pH, komplexbildande ligander och jonstyrka</p> <p style="text-align: right;">(14)</p>	Kräver information om i vilka former (species) Mn(II) förekommer.

De två kinetiska ekvationerna som beskriver biotisk Mn(II)oxidation (tabell 2) har bägge tagits fram i laboratorieexperiment. Den katalyserande organismen var i bägge fallen bakterier.

**Tabell 2.** Reaktionsformler för biotisk oxidation av Mn(II). Framtagna vid laborieförsök med bakterier.

Katsoyiannis och Zouboulis 2004 och Morgan, 2004	$-\frac{d[Mn(II)]}{dt} = k_K [Mn(II)]$ $k_K = 0,174 \text{ min}^{-1}, t_{1/2} = 3,98 \text{ min}^\dagger$ <p style="text-align: right;">(15)</p>	k <sub>K</sub> är en pseudo 1:a ordningens konstant vid pH=7,2 och O <sub>2</sub> halt=3,8 mg/L
Zhang m.fl., 2001	$-\frac{d[Mn(II)]}{dt} = \frac{k[X][Mn(II)]}{K_S + [Mn(II)]} (k_{O_2} [O_2])$ $\cdot (Ae^{E_a/RT}) \left( \frac{k_{pH}}{1 + [H^+]/K_1 + K_2/[H^+]} \right) (1 + k_c [Cu(II)])$ <p>[X] = cellkoncentration (bakteriekoncentration) (mg/L), [O<sub>2</sub>] = löst syrgas (mg/L), [Cu] (µmol/L), k = 0,0059 µmol Mn(II)/(mg cell min), K<sub>S</sub> = 5,7 µmol Mn(II)/L, E<sub>a</sub> = 22,9 kcal/(g cell mol), A = 2,3 · 10<sup>14</sup>, K<sub>1</sub> = 3,05 · 10<sup>-8</sup>, K<sub>2</sub> = 2,46 · 10<sup>-8</sup>, k<sub>pH</sub> = 2,82, k<sub>C</sub> = 8,8 L/µmol Cu, k<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,124 L/mg.</p> <p style="text-align: right;">(16)</p>	Gäller för bakterien <i>Leptothrix discophora</i> <sup>††</sup>

<sup>†</sup> En studie utförd av Katsoyiannis och Zouboulis (2004) resulterade i en hastighetskonstant för biologisk oxidation vid grundvattenbehandling. Experimenten gick till så att manganhaltigt vatten syresattes och filtrerades genom två kolonner innehållande polystyrenkolor. I filtermaterialet fanns redan utfälld manganoxid samt manganoxiderande bakterier från tidigare liknande användning. I filtren användes uppåtriktat flöde. Studien utfördes vid pH 7,2 och med en syresättningsgrad på 3,8 mg/L.

<sup>††</sup> Uttrycket är framtaget genom försök i bioreaktor med bakterien *Leptothrix discophora*. pH, syrgashalt, temperatur och metallkoncentrationer reglerades. Under försöken varierades pH, temperatur, DO och kopparkoncentration inom följande intervall:

pH            6 → 8.5  
T              10 → 40 °C  
DO            0 → 8,5 mg/L (8,5 mg/L motsvarar mättnad vid 25 °C)  
[Cu]          0,02 → 0,1 µM

Kopparhalten mellan 0,02 och 0,1 µM ökade reaktionshastigheten medan halter under 0,02 µM liksom halter över 0,1 µM minskade hastigheten (Zhang m.fl., 2001). De observerade effekterna av kopparsats kan bero på att bakterier vid oxidation av Mn(II) troligtvis använder sig av ett multikopparenzym (Morgan, 2004). Ekvationen togs fram med stabila bakteriestammar vilket avser stammar som inte är under tillväxt.

## 2.4 BEHANDLING AV MANGANHALTIGT GRUNDVATTEN

I Sverige finns omkring 2000 kommunala vattenverk. En mindre andel (10 %) ytvattenverk står för hälften av renvatten produktionen. Den vanligaste typen är grundvattenverken vilka är 1700 till antalet. De återstående 100 vattenverken nyttjar konstgjord infiltration. Grundvatten

håller vanligtvis högre kvalitet än ytvatten och få behandlingssteg behövs för det uppumpade råvattnet; luftning följt av filtrering samt eventuell desinfektion och justering av pH (Svenskt Vatten, internetkälla).

Ett vanligt sätt att avlägsna mangan från vatten är oxidering där manganet överförs från jonform till fast form som sedan filtreras bort. Om syre används som oxidationsmedel kan det tillföras t ex genom kaskadluftning eller genom att syrgas bubblas genom vattnet, i den senare metoden används också ozon. Andra effektiva oxidationsmedel är  $\text{KMnO}_4$  och  $\text{ClO}_2$  som är användbara inom ett brett pH intervall (Katsoyiannis och Zouboulis, 2004). Eventuellt kan flockningsmedel behöva tillsättas innan flotation/sedimentering och filtrering.



**Figur 3.** Syresättning av råvatten genom kaskadluftning. Foto från återinfiltrationsanläggning i Årboheden, Falun

Den vanligaste typen av filter är snabbfilter som består av en sandbädd. Sanden bör ha jämn kornstorleksfördelning på omkring 0,5 mm. Filtrering sker med hastigheter i storleksordningen 5 m/h och drivs av tyngdkraften. Två andra vanliga typer av filter är tryckfilter och långsamfilter. Tryckfilter är slutna filter i vilka filtreringshastigheten ökas med hjälp av övertryck. Långsamfilter är sandfilter i vilka filtrering sker vid hastigheter omkring 0,1 – 0,2 m/h genom sand med en kornstorlek på cirka 0,3 mm.

#### 2.4.1 Återinfiltration

En återinfiltrationsanläggning består av råvattenbrunn, syresättningsmekanism, utgrävd infiltrationsbassäng med sandbotten och en renvattenbrunn. Syresättningen består

Figur 3 av ett upprättstående rör med perforering överst där vattnet trycks ut i en kaskad. Med återinfiltration menas att råvatten pumpas upp ur grundvattenmagasinet, syresätts och infiltreras i bassänger varefter det perkolerar ner till grundvattenmagasinet. Bassängerna ges ett bottenskikt av sand och i de fall då ökat pH och/eller ökad hårdhetsgrad och alkalinitet önskas även ett lager kalkkross. Främst i de norra delarna av landet där berggrunden i majoritet utgörs av kristallina bergarter är grundvattnet ofta för mjukt och har för lågt pH för att obehandlat vara ett bra dricksvatten (Jönsson och Wikström, 2003). Om förutsättningarna finns sker återinfiltration genom befintliga marklager, i annat fall konstrueras infiltrationsbäddar med lämpliga sandlager. Valet av sand är viktigt då för grovkornigt material ger för korta uppehållstider och för finkornigt material ger problem med igensättning (Jönsson och Wikström, 2003). Jönsson och Wikström (2003) påpekar att det är viktigt att vid planeringen av en ny naturlig återinfiltration undersöka hydrologin då inblandning av obehandlat vatten i brunnarna kan sänka kvaliteten på det upptagna renvattnet. Återinfiltrationsbassängerna dimensioneras utifrån en ytbelastning motsvarande långsamfilter.

Metoden bygger på biologisk katalys av  $\text{Mn(II)}$ oxidationen vilket är att föredra framför användande av oxiderande kemikalier både ur ekonomi- och miljösynpunkt. Metoden är energisnål då energi bara behövs för att pumpa upp vatten till bassängerna och miljövänlig då inga kemikalier används. Reaktionen sker vid neutralt pH vilket minskar behovet av pH-höjande insatser. Om de hydrologiska förhållandena är de rätta kan kaskadluftning följt av naturlig återinfiltrering i bassänger ge god effektivitet till lågt pris och med små underhållsinsatser. Gynnsamma hydrologiska förhållanden innebär att en tillräckligt stor del

av renvattnet härstammar från återinfiltrationen (Jönsson och Wikström, 2003). Återinfiltrationsanläggningar anses vara ekonomiska och driftsäkra med lågt underhållsbehov.

Pacini m.fl. (2005) fann att en ny anläggning för biologisk oxidation av mangan har en uppstartstid på ungefär 8 veckor vilket de även anser sig ha funnit belägg för hos andra forskare. Denna uppstartstid ska enligt Pacini m.fl. (2005) bero på en tillväxtfas hos bakterierna. En annan möjlig orsak kan vara en adaptationsfas. Bakterier som behöver tillverka ett nytt enzym för att hantera ändrade förhållanden tar viss tid på sig för att klara av detta (Torstensson 1987).

Det sägs att ett nytt filter där oxiderat manganhaltigt vatten filtreras ”arbetar in sig”. Med detta menas att förmågan att sänka manganhalten ökar med tiden. Exakt vilka processer som leder till fastläggning av mangan i filtret är oklart. Några olika förklaringar finns. Uppstartstiden tillskrivs ibland (Vattenteknik AB, 1992) den fällning av Mn(IV) som efter en tid bildas på filtermaterialet och katalyserar manganoxidationen (se avsnitt 2.2.4). Li m.fl. (2005) anser att det är den tid det tar för en aktiv biologisk film att bildas och rapporterar att man genom låg syresättning på 3-4 mg/L följt av enstegsfiltrering erhöll hög kapacitet för behandling av järn- och manganhaltigt vatten efter en mognadsfas på två till tre månader (manganhalten före filtret var 0,58-3,1 mg/L vilket sänktes till < 0,3 mg/L, järnhalten sänktes från 10 – 50 µg/L till < 0,3 µg/L). Štembal m.fl. (2004) gör antagandet att Mn(II) först adsorberas på ytan av Mn(IV)oxider och sedan oxideras antingen bakteriellt eller autokatalytiskt och att det är detta katalyserande lager av både Mn(IV)oxid och bakterier som tar ett par månader på sig att bildas.

#### **2.4.2 Vyredox**

En annan metod där naturliga markvolymmer används som filter kallas för vyredox. Syresatt vatten pumpas ner i marken genom ett flertal injektionsbrunnar och skapar en syresatt zon där järn och mangan oxideras av befintliga mikroorganismer. Ett järn- och manganfritt vatten kan sedan pumpas upp (Hallberg och Martinell, 1976). En nackdel är kostnaden för att installera ett flertal injektionsbrunnar (Ryttar, muntligen).

### **2.5 TRE ÅTERINFILTRATIONSANLÄGGNINGAR I DRIFT**

Uppehållstiden mellan återinfiltrationsbassängen och renvattenbrunnen är viktig för att manganet ska hinna oxideras och fällas ut. För att ta reda på vilken uppehållstid som är tillräcklig gjordes en genomgång av några fungerande anläggningar i drift.

Midvatten AB har tidigare varit involverad i ett flertal återinfiltrationsprojekt. Tre av projekten studerades; Ytterhogdal i Härjedalen, Årboheden i Falun och Långshyttan i Hedemora. På alla tre platserna tas grundvatten liksom i Lennheden ur isälvsavlagringar och behandlas genom återinfiltration i syfte att sänka järn- och manganhalterna. I Årboheden och Ytterhogdal har även kalkstensgryn tillförts bassängerna för att höja vattnets pH och alkalinitet. I Långshyttan ligger pH naturligt högt.

#### **2.5.1 Ytterhogdal, Härjedalen**

Ytterhogdals dricksvatten hämtas från en rullstensås. Grundvattenuttaget ur åsen är 220 m<sup>3</sup>/dygn. Då en äldre återinfiltration inte gav önskad effekt genomfördes försök med en provanläggning av GVT (nuvarande Midvatten AB) mellan 1997-11-05 och 1998-03-19. En ny bassäng med kalkstensgryn och en ny renvattenbrunn anlades. Råvatten togs från en av de äldre renvattenrunnarna. Renvattenmängden var 2,8 L/s och råvattenmängden ökades successivt från 2,8 till 4 L/s under försökets gång.

Under de första två månaderna visade manganhalterna en ökande trend för att sedan åter sjunka och stabilisera sig under resten av försöket. Tabell 3 sammanfattar några av vattnets kemiska egenskaper efter det att anläggningen arbetat in sig.

**Tabell 3.** Mätdata från Ytterhogdal efter att den nya anläggningen arbetat in sig.

1998-01-07 - 1998-03-17	medelvärden	
	råvatten	renvatten
pH	6,6	7,2
konduktivitet ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	138	188
Järn ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	30	10
Mangan ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	240	10

Saltförsök utfört av GVT i februari 1998 visar att 87 % av det upptagna renvattnet kommer från återinfiltrationsbassängen. Första ankomst är 30 minuter, det vill säga första uppmätta konduktivitetshöjning till följd av saltet. Salttoppen består av flera steg där högsta kommer efter drygt 4 timmar. Under perioden januari-mars 1998 återinfiltrerades 4 L råvatten /s och 2,8 L renvatten/s pumpades upp (Ryttar, 1998).

### 2.5.2 Långshyttan, Hedemora

Långshyttan tar sitt dricksvatten från Badelundaåsens isälvsmaterial. Grundvattnet innehåller höga halter av järn och mangan vilket behandlas genom återinfiltration. En äldre återinfiltrationslösning fungerade otillfredsställande och 1991 uppmättes Mn-halt på 0,36 mg/L varför Midvatten AB tog fram nya åtgärder. Den äldre utformningen tillät att behandlat vatten från bassängerna blandades med obehandlat manganrikt vatten från angränsande skogsmarker. Två nya mer strategiskt placerade bassänger anlades, två renvattenbrunnar med ytligare intag borrades och de äldre användes som råvattenbrunnar. En kolonnluftare installerades i vattenverket för att höja pH. Vid uppstarten av de nya bassängerna uppstod bakterieproblem troligtvis p g a höga halter organiskt material i råvattnet eller föroreningar i de jordmassor som tillförts under bassängerna.

Råvattnet har pH 7,2-7,8 och konduktiviteten 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Manganhalten är 100 - 600  $\mu\text{g}/\text{L}$  i en av råvattenbrunnarna och 20  $\mu\text{g}/\text{L}$  i övriga. Järnhalterna är variabla både i rå- och renvatten.

Ett saltförsök i de nya bassängerna utfört av Midvatten AB i december 2004 gav första ankomst efter 1 timme, högsta koncentration efter 2 timmar och efter 6 timmar återstod 30 % av den maximala konduktivitetshöjningen. Under försökens sista del återinfiltreras 6 L råvatten/s innehållande 80  $\mu\text{g}$  Mn/L. Ur en nyanlagd renvattenbrunn tas 10 L/s, manganhalten i renvattnet ligger under detektionsgränsen på 10  $\mu\text{g}/\text{L}$  (Strömgren, 2006).

### 2.5.3 Årboheden, Falun

Vatten från en isälvsavlagring försörjer Sågmyra, Bjursås och Grycksbo med dricksvatten. Då det naturliga flödet i åsen inte täcker behoven infiltreras vatten från en intilliggande sjö, Årbofsjön. Vattnets uppehållstid i åsen innan det når vattenverket är några månader. Under denna tid sänks halten organiskt material och innehållet av lösta ämnen ökar, vattnet får grundvattenkaraktär. Vid vattenverket kaskadluftas och återinfiltreras vattnet genom kalkstensgryn i bassänger innan det pumpas upp i de fyra renvattenbrunnarna. I vattenverket tillsätts soda (NaOH) för att ytterligare höja alkaliniteten och vattnet desinfekteras med UV-

strålning innan det pumpas ut på nätet. Grundvattentäkten togs i drift 1994 men modifierades mellan 2003 och 2006 för att motverka en trend med ökande järnhalter i råvattnet.

För att kontrollera råvattnet tas ett samlingsprov i röret som forslar råvatten från de råvattenbrunnar som för tillfället är i drift till återinfiltrationsbassängen. För att kontrollera renvattnet tas antingen ett prov från en av brunnarna eller ett samlingsprov från flera. Inhämtningsmetodiken har varierat och är sparsamt dokumenterad vilket gör att analysresultat från renvatten bör hanteras med försiktighet (Entrambasaguas, muntligen). Kopparhalten ligger under detektionsgränsen på 0,01 mg/L både för råvatten och för renvatten.

Manganhalten i råvattnet ligger i medel på 0,08 mg/L och sjunker till <0,02 i renvattnet. Järnhalten sjunker från 0,29 mg/L i råvattnet till <0,05 i renvattnet. Anläggningen fungerar både i syftet att sänka Mn- och Fe-halten och i syfte att höja pH och alkalinitet på vattnet. Mätningar gjordes därför 2007-04-19 för att undersöka de kemiska och fysiska egenskaperna hos rå- och renvatten, se Tabell 4. Renvattenbrunnarna visade en syresättning på omkring 90 %. Botten av bassängerna är roströd av utfällt järn.

**Tabell 4.** Egenskaper hos rå- och renvatten i Årboheden uppmätta den 19 april 2007. De fyra renvattenbrunnarna (Ren20 – 21) har en syresättning på omkring 90 %.

Brunn	Konduktivitet μS/cm	pH	O <sub>2aq</sub> ppm	Redoxpotential mV	Temperatur °C
Ren20	136	7,74	11,20	400	6,0
Ren21	137	7,67	11,03	404	6,0
Ren22	138	7,86	10,04	405	6,1
Ren23	139	7,91	10,91	406	6,1
Rå <sub>samlat</sub>	105	6,91	2,04	355	5,8

Det är osäkert vilken DO-halt markvattnet har naturligt i området men troligtvis är den lägre eller liknande råvattnets. Förutsatt att inga större mängder syre konsumerats i marken mellan bassängen och renvattenbrunnarna härstammar uppskattningsvis omkring 80-90 % av renvattnet från återinfiltrationsbassängen. Renvattnets pH är i medel 7,8.

I maj 1992 utfördes ett saltförsök av GVT (nuvarande Midvatten AB) där 25 kg NaCl tillfördes återinfiltrationsbassängen. Försöket bekräftade tidigare resultat från matematisk modell som visade på en uppehållstid på som minst 1,5 och som högst 13,5 timmar i marken mellan återinfiltrationsbassängen och renvattenbrunnarna. Salttoppen kom efter ungefär 12 till 24 timmar. Uttaget av renvatten var lika stort som mängden återinfiltrerat vatten (råvatten). Större delen av vattnet nådde brunnarna. Under 2006 tog ungefär 12 L renvatten/s och mellan 12 och 15 L råvatten/s återinfiltrerades (Entrambasaguas, arbetsmaterial).

### 3 METOD

Återinfiltrationsanläggningens kapacitet att syresätta grundvattenmagasinet lokalt kontrollerades genom mätning av DO-halten på olika nivåer i renvattenbrunnarna, råvattenbrunnen och i två observationsrör. Vid samma tillfällen mättes även pH, redoxpotential, elektrisk konduktivitet och temperatur för att se om något samband kunde ses mellan dessa parametrar och manganhalt i brunnarna. Manganhalten bestämdes genom provtagning vid flera tillfällen i rå- och renvattenbrunnarna. Vid ett tillfälle togs kompletterande vattenprover i de två observationsrör där mätningar gjordes för att ta reda på om ett samband fanns mellan manganhalt och DO-halt.

Vattnets flödesvägar och dess uppehållstid i marken mellan återinfiltrationsbassängen och renvattenbrunnarna efterforskades med hjälp av spårämnesförsök. Jämförelser med de tre anläggningarna beskrivna i 2.5 samt beräknade halveringstider för manganoxidation vid rådande pH gjordes för att undersöka om uppehållstiden i marken var tillräcklig för att manganoxidation skulle hinna ske.

### 3.1 FÄLTARBETE, LENNHEDENS VATTENTÄKT

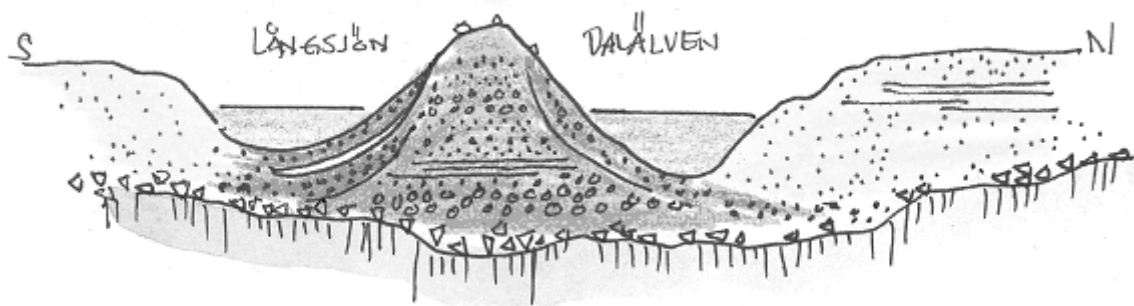
I kommande stycke beskrivs fältplatsen i Lennheden, de uppställningar som finns, den utrustning som användes vid mätningarna och hur dessa utfördes.



**Figur 4.** Brunnplatsen i Lennheden. Längst till vänster Br10, i mitten Br21 (som ligger längst in i planet) och till höger Br20. Foto Joel Dahné.

#### 3.1.1 Beskrivning av brunnsområdet

Lennheden ligger drygt en och en halv mil nordväst om Borlänge. Genom byn sträcker sig en isälvsavlagring kallad Badelundaåsen, en ihållande åsbildning som kan följas från Sörmland ända upp till norra Dalarna. Åsens dominerande beståndsdel då den passerar genom Lennheden utanför Borlänge är grovt stenigt grus med ringa blockhalt (Olsson, 1962). Ett grustag skär in i åsen vid stranden av Långsjön där åsen höjer sig i en markerad rygg 35 m över Dalälven som rinner på dess norra sida. Figur 5 visar Badelundaåsen i genomskärning i höjd med Lennheden. Längs åsen finns ett flertal grundvattentäkter.



**Figur 5.** Genomsnitt av Badelundaåsen i höjd med Lennheden. PO Nordell (2007), med tillstånd.

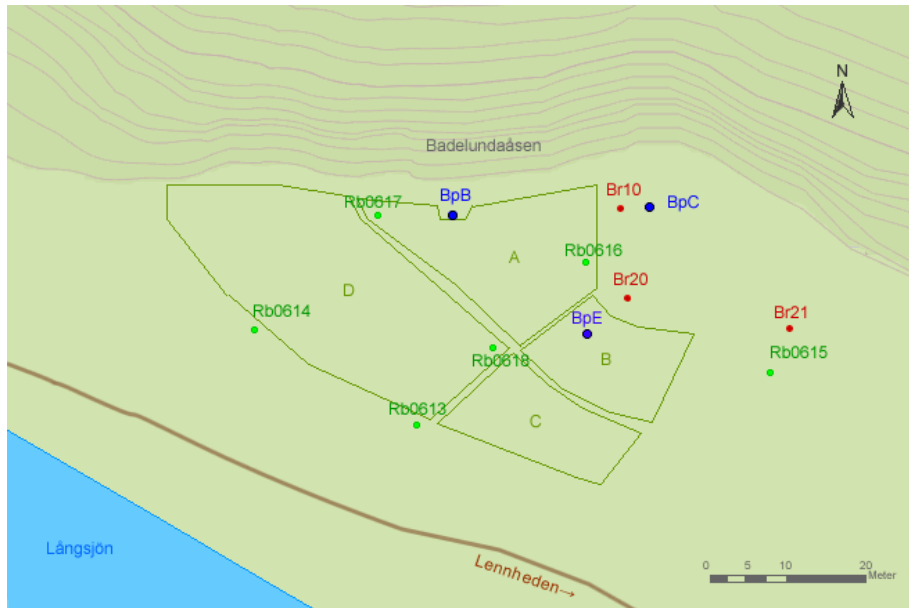
En ny dricksvattentäkt planeras för Borlänge och eventuellt Falun. En provpumpning påbörjades i Lennheden sommaren 2006 av konsultföretaget Midvatten AB på uppdrag av AB Borlänge Energi och Falu Energi & Vatten AB. Provpumpningen avslutas sommaren 2007 och hela processen med utvärdering, tillståndsansökan och utbyggnad beräknas vara klar till 2013. Under provpumpningen tas 350 L/s ur två brunnar. Vattenkvaliteten är god men manganhalten överstiger vid vissa provtillfällen gränsen för tjänligt med anmärkning enligt livsmedelsverkets föreskrifter (Livsmedelsverket, internetkälla). Ett behandlingsförsök med återinfiltration startades i januari 2007. Vid utgrävningen av infiltrationsdammarna sågs tecken på lager med lägre konduktivitet vilket skulle kunna hindra syresatt vatten från att perkolera ner till grundvattenmagasinet.

Brunnsområdet är ett nedlagt grustag i Lennheden som skär in i Badelundaåsen alldeles intill Långsjön. Tre brunnar har borrats. Ur de två större brunnarna, Br20 och Br21 (renvattenbrunnarna) pumpas sedan sommaren 2006 150 respektive 200 L/s. Det sammanlagda flödet ( $Q_{Ren}$ ) på 350 L/s leds under provpumpningarna ut i Dalälven på andra sidan åsen. Den tredje mindre brunnen, Br10 (råvattenbrunnen) har en kapacitet på ungefär 170 L/s ( $Q_{Rå}$ ). Råvattnet påfördes infiltrationsbassänger i varierande mängd under återinfiltreringsförsöken.

Förutom ett större antal grundvattenrör av stål nerdrivna till olika djup finns i grusgropen tre slitsade plaströr, BpB, BpC och BpE för mätning och provtagning (Bp står för borrhål). För de mätningar som här gjordes användes BpB och BpE. Enligt Gustavsson (2005) är stålrör olämpliga för provtagning då de kan orsaka höjda järnhalter vilket i sin tur kan påverka lösligheten hos mangan. Plaströren har diametern 63 mm och är slitsade med 0,3 mm bredd (nedre 14 m). Rören är neddrivna till 29 respektive 25,3 m under rörets överkant. Jordprover tagna vid neddrivningen visade på stenig, grusig jord med sand som huvudfraktion.

Under hösten 2006 grävdes fyra infiltrationsbassänger ut, A-D med areorna 330, 188, 196 och 665 m<sup>2</sup>, väst om de två renvattenbrunnarna. Deras utformning och läge i förhållande till brunnarna och observationsrören BpB och BpE beskrivs i Figur 6. Från råvattenbrunnen byggdes dubbla vattenledningar till aktuell bassäng. Ledningarna avslutades med ett ca 0,7 m vertikalt rör ur vilket en vattenkaskad sprutade upp och föll ner på ett underlag av antingen kullerstenar eller trädgårdsplattor i betong.

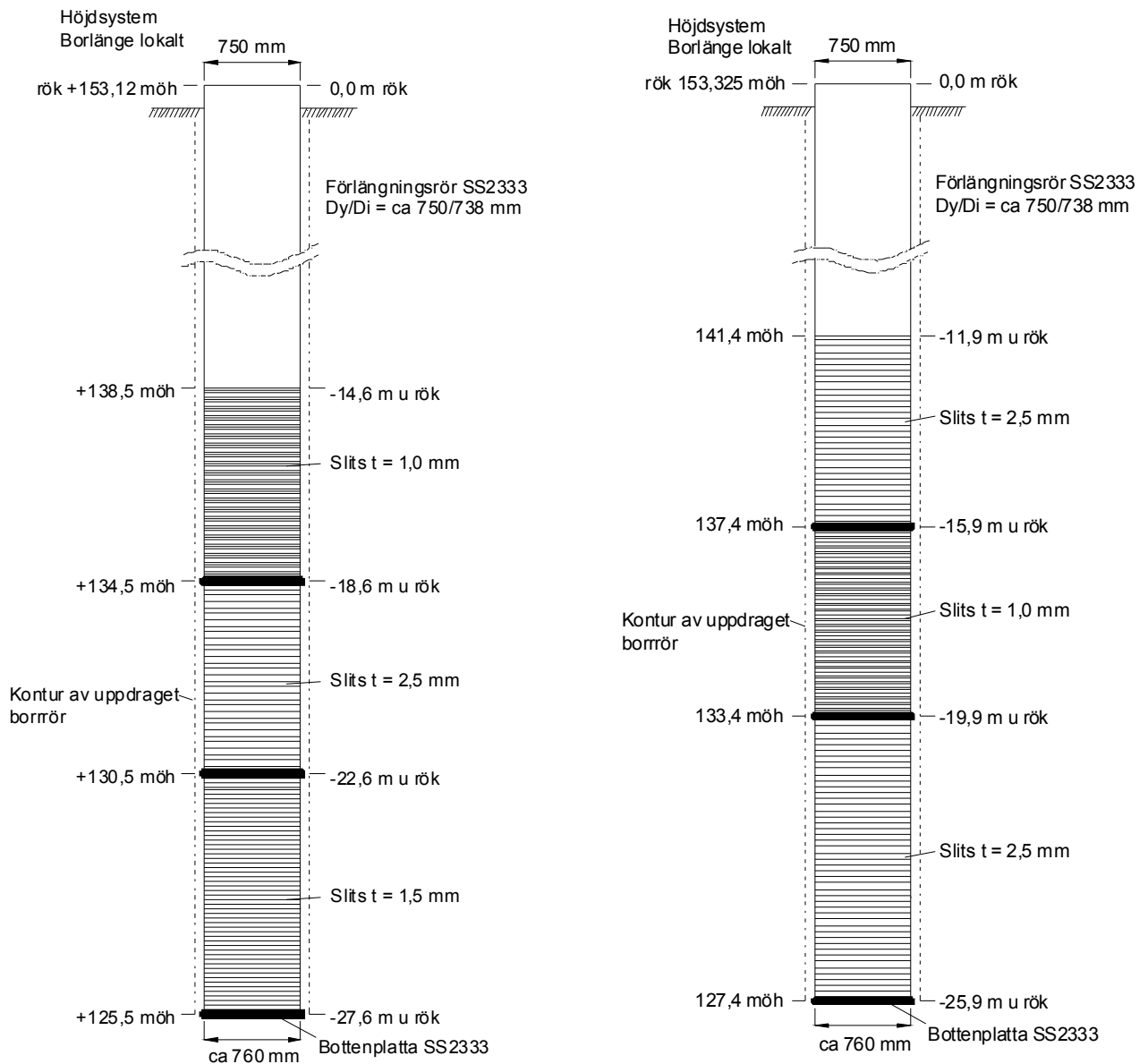




**Figur 6.** De första bassängernas utformning och lägen i förhållande till de två renbrunnarna Br20 – 21, råvattenbrunnen Br10 och observationsrören BpB, BpC, BpE samt Rb0613-0618. Höjdkurvorna är en illustration och inte en korrekt avbildning.

Hydrogeologiska undersökningar utförda av Midvatten AB (2007, ännu ej publicerade) visar på förekomst av tätare lager i marken. Bilaga 1 visar en nord-sydlig jordartsprofil placerad nära Br10 och Br20 antyder skikt av grövre sand och grus åtskilda av linser med finare sand. Profilen är framtagen utifrån en radarundersökning samt borrhöjningar. Olika jordartsfraktioner representeras genom olika färger. Inritade streck visar möjliga tolkningar av förekomsten av tätare jordlager.

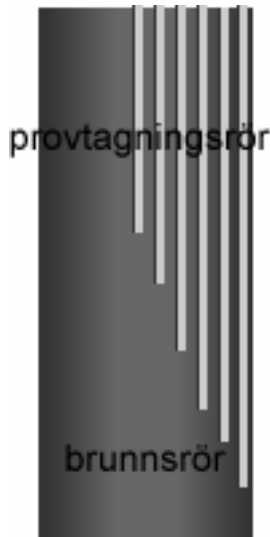
De bägge renvattenbrunnarna Br20 och Br21 sträcker sig ner till djupen 25,9 respektive 27,6 m under brunnsrörens överkant. Rörens överkant befinner sig ca en meter över markytan. Intagssilen utgör de lägsta 14 metrarna och dess slitsbredd har varierats beroende på omgivande jordmaterials grovhet, se Figur 7.



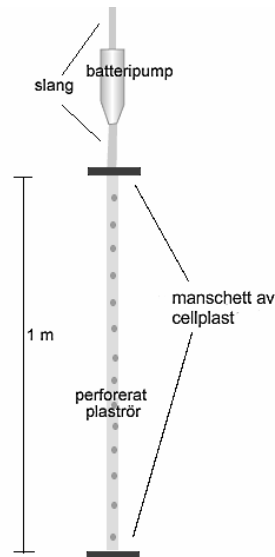
**Figur 7.** Genomsnittningar av brunnarna visar hur slitsbredden varierats på olika djup. Br21 är till vänster och Br20 till höger i figuren.

I provtagningssyfte löper sex plaströr av olika längd monterade längs väggarna i vardera renvattenbrunnen, se Figur 8. I Br20 löper rören till nivåerna 12, 14, 16, 18, 20 och 22 m djup från brunnsrörets överkant. Motsvarande nivåer i Br21 är 15, 17, 19, 21, 13 och 25 m. I råvattenbrunnen finns två plaströr till nivåerna 15 och 20 m. Dessutom finns i alla tre brunnar en ventil på det utgående vattenledning där samlade prov kunde tas.

Mätning på olika nivåer i de slitsade plaströren BpB och BpE skedde med en ca 23 m lång plastslang i vars ände det fanns ett 1 m långt slitsat plaströr avgränsat av manschetter i cellplast, se Figur 9. Vatten togs alltså in längs en sträcka av en meter. De mätdjup som redovisas nedan är mittpunkten. Två batteripumpar satt seriekopplade längs slangen och drevs av ett 12 V batteri.

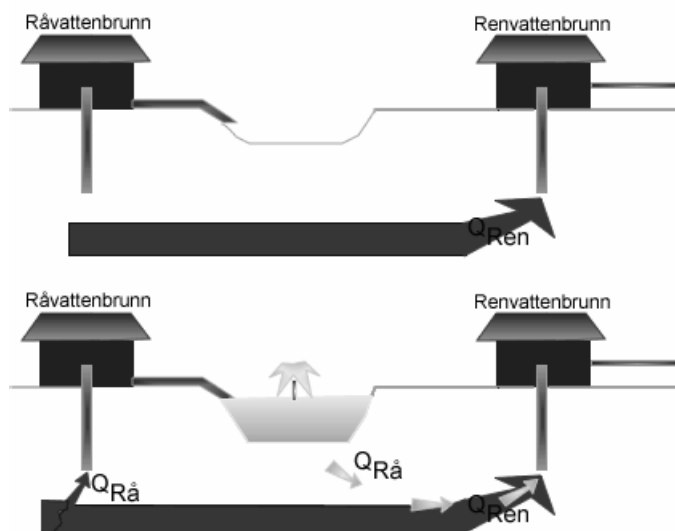


**Figur 8.** Plaströr monterades med intag på olika nivåer i renvattenbrunnarna Br20 – 21 och i råvattenbrunnen Br10.



**Figur 9.** Anordningen för provtagning i BpB och BpE.

### 3.1.2 Princip för återinfiltrationen



**Figur 10.** Principiell skiss av återinfiltrationen i Lennheden.

syreförbrukningen i marken mellan infiltrationsbassängen och renvattenbrunnen är låg ger syrehalten hos renvattnet en indikation på i vilken utsträckning det infiltrerade vattnet nått renvattenbrunnen.

Figuren intill är en principskiss som visar hur återinfiltrationen i Lennheden var tänkt att fungera. Det upptagna renvattnet är ett blandvatten och maximal ökning av renvattnets syreinhåll ges av

$$\frac{DO_{\max} \cdot Q_{Rå}}{Q_{Ren}} \quad (17)$$

där  $DO_{\max}$  är den maximala halten löst syrgas vid vattnets temperatur. Den maximala DO-ökningen i Lennheden där markvattentemperaturen var 6 °C vilket ger  $DO_{\max} = 12,06 \text{ mg/L}$ ,  $Q_{Rå} \approx 100 \text{ L/s}$  och  $Q_{Ren} = 350 \text{ L/s}$  blir alltså (i mg/L)  $\frac{12,06 \cdot 100}{350} = 3,4$ . Förutsatt att

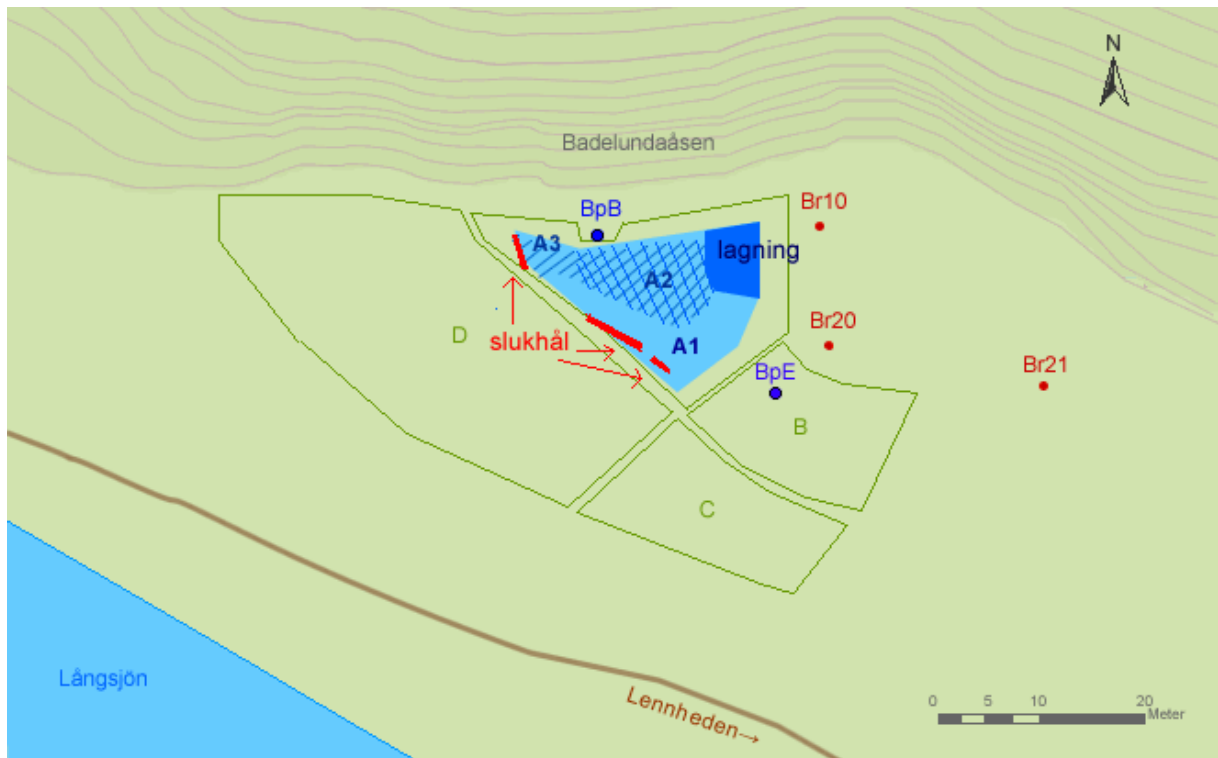
### 3.1.3 Mätningar före försökens början

Innan återinfiltrationsförsöken började gjordes mätningar av temperatur, pH, konduktivitet, syrgashalt och redoxpotential på sex nivåer i plaströren BpB och BpE, på de sex nivåerna samt i ventilen på renvattenbrunnarna. Råvattenbrunnen var inte i bruk. Vid mättillfällena togs vattenprover för analys av Fe och Mn på alla sex nivåer (se Figur 13) samt ventilerna i renvattenbrunnarna. Vattenproverna skickades till det ackrediterade laboratoriet ALcontrol AB i Karlstad för analys. Mätning och provtagning utfördes vid sammanlagt åtta tillfällen (8/12, 13/12, 19/12, 22/12, 27/12 2006, 2/1, 12/1, 15/1 2007) se Figur 12.

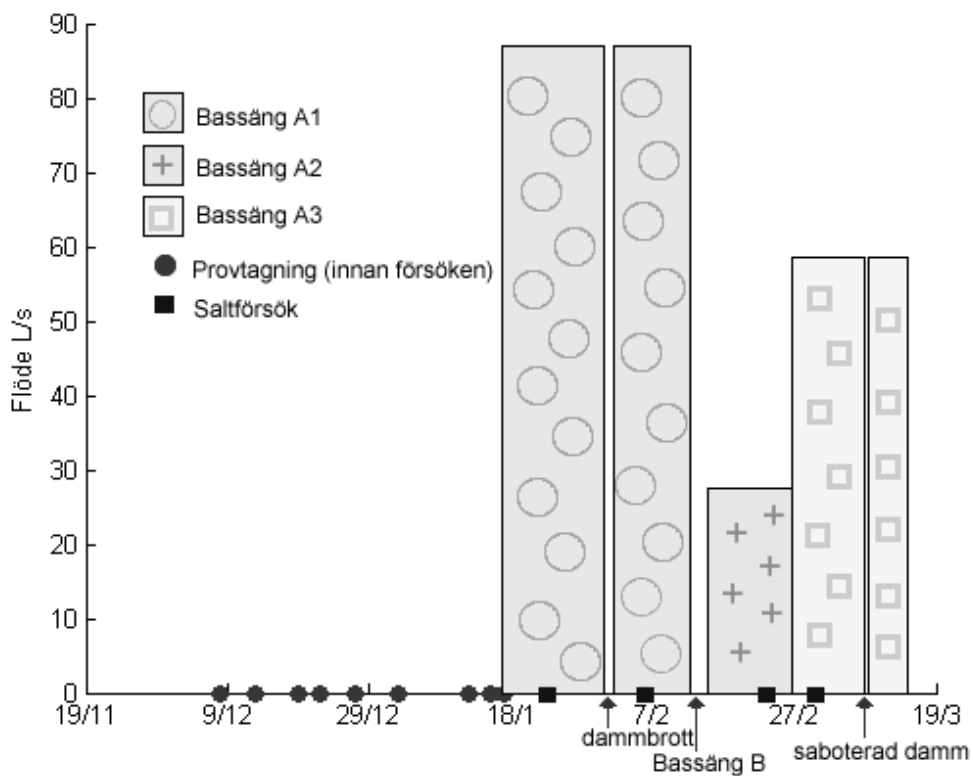
### 3.1.4 Utförande av återinfiltrationsförsöken

Tanken var från början att skifta återinfiltrationen mellan de olika bassängerna för att se hur syresättning av markvattnet bäst skulle kunna uppnås. Det visade sig snart att infiltrering i bassängerna C och D troligtvis inte skulle öka syresättningen i renvattenbrunnarna då det infiltrerade vattnet föreföll röra sig i riktning från åsen och därmed också bort från renvattenbrunnarna vid infiltration i bassäng C och D. Försök gjordes därför endast i bassäng A och B (se Figur 11). Infiltrationskapaciteten i bassäng B var mycket låg och försöken avbröts efter en vecka. Bassäng B utelämnas därför här (försöket i bassäng B pågick mellan 2007-02-12 och 2007-02-14). Bassäng A kom att modifieras varför dess ursprungsform nedan benämns som A1. Infiltrationsförsöket i bassäng A1 påbörjades 2007-01-17. Efter två veckor, 2007-01-31 avbröts infiltrationen eftersom vatten från bassäng A1 eroderat bort material under den östra vallen och ett stort flöde rann ner till Br20. Dammväggen flyttades en bit in i bassängen så att ingången till den nyroderade tunneln uteslöts och infiltrationen påbörjades igen 2007-02-02. I Figur 4 ses en presenning som utgjorde en del av lagningen i hörnet närmast Br10. Efter fyra veckors infiltrering i hela bassäng A begränsades bassängen för att utesluta några större slukhål vilka troligtvis inte bidrog till syresättningen av renvattenbrunnarnas vatten. Den 15:e februari påbörjades infiltrationen i den avskärmade delen av bassäng A1, vidare kallad A2. Till en början kunde endast 25 L/s påföras men gradvis ökade infiltrationskapaciteten. Efter fyra dagar kunde 40 L/s påföras. Bassäng A2 användes fram till 2007-02-23 då den utökades till att även innefatta västra hörnet där ett slukhål tidigare iakttagits. Denna variant kallades A3 och användes mellan 2007-02-23 och 2007-03-15. Råvattenflödet till de olika bassängerna varierades efter infiltrationskapaciteten. På morgonen 2007-03-09 upptäcktes sabotage av bassäng A3. Vid ett inbrott på området hade bland andra den södra dammväggen raserats så att vattnet rann ut och infiltrerade i de södra slukhålen. Råvattenbrunnen stoppades två timmar på förmiddagen och väggen reparerades. Dammen hade troligtvis raserats sent föregående kväll.

Figur 12 ger en sammanfattning av förloppet samt vilket flöde som kunde infiltreras i de olika bassängerna. Flödet varierade något, figuren visar därför medelvärden för hela infiltrationsperioden.



**Figur 11.** Ovan visas infiltrationsbassängerna A1 (ljusblå), A2 (\\) och A3 (//) samt slukhål (röda). Br10 är en råvattenbrunn, Br20 och Br21 är renvattenbrunnar och BpB och BpE är observationsrör.

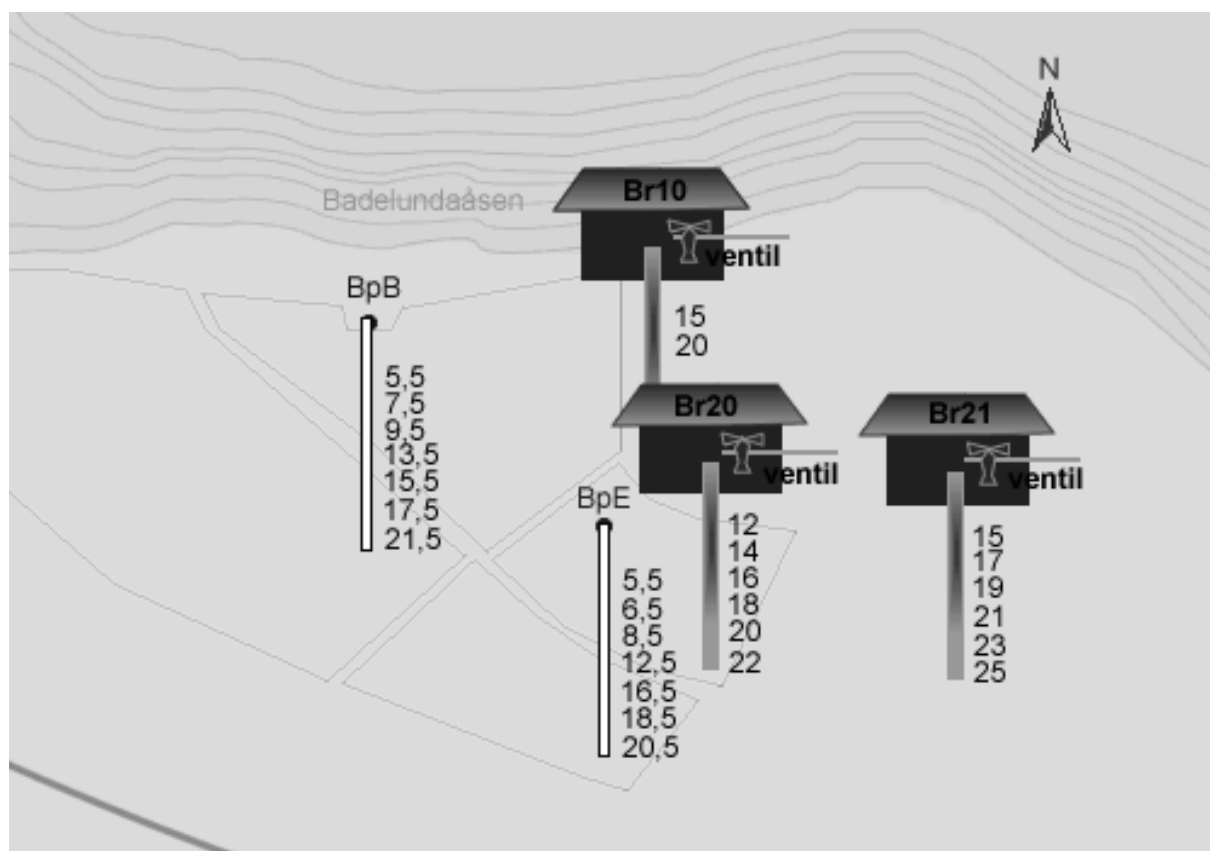


**Figur 12.** Tidslinjen visar när infiltration skedde i de olika bassängerna, vilket flöde som påfördes, när provtagningar gjordes innan försökens början samt när saltförsöken utfördes. Flödet är ett medelvärde för hela perioden då värdet varierade något mellan avläsningarna.

### 3.1.5 Mätningar under försökens gång

Vid varje mättillfälle mättes fem parametrar: pH, konduktivitet, DO, temperatur och redoxpotential. Mätpunkterna var sex olika nivåer samt ventilen i Br20 och Br21 samt två nivåer och ventil i Br10 då den senare var i bruk. Ventilen sitter på utgångsröret och ger ett samlat prov från hela brunnen. I BpB och BpE mättes på ytterligare en nivå jämfört med mätningarna innan försöken då en skarp syregradient mellan två mätdjup upptäcktes. Mätningar gjordes därmed på sju djup i vardera rör. Figur 13 visar på vilka djup under brunnsrörets/rörets överkant som mätningarna gjordes.

Första dagen av ett nytt försök gjordes mätningar två gånger. Under första veckan gjordes mätningar en gång per dag och under andra veckan en gång varannan dag.



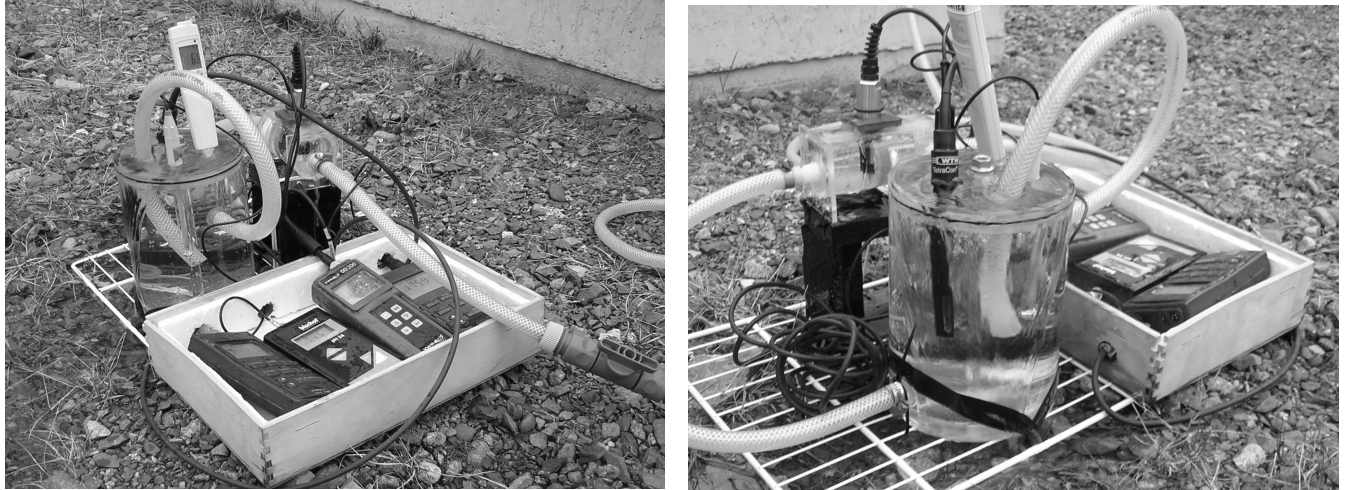
**Figur 13.** Figuren visar de djup (m) under brunnsröret/rörets överkant där mätningar gjordes. Överkant på rören befann sig ca en meter över markytan.

Vattenprover för Fe och Mn analys på ALcontrol AB togs på de sex nivåerna i renvattenbrunnarna samt i ventilerna vid 8 tillfällen och på de två nivåerna samt ventilen i råvattenbrunnen vid 3 tillfällen. Vid ett 4:e tillfälle togs prov endast i råvattenbrunnens ventil. Vattenprover för egen mangananalys på hydrologen i Uppsala togs vid tre tillfällen på alla nivåer samt ventilen i Br20 och vid ett tillfälle på de sju nivåerna i BpB och BpE.

### 3.1.6 Mätutrustning och temperaturkorrektioner

Vid mätningar av temperatur, konduktivitet, pH och redoxförhållanden användes en mätcell av plexiglas med hål i locket för de olika elektroderna, se Figur 14. Eftersom syrgasmätaren

behöver ett flöde på 15 cm/s för att mätningarna inte ska påverkas av mätarens syrekonsumtion (manual VWR DO200) användes en mindre cell med formen av en liggande cylinder (innerlängd 11 cm och innerradie 2,5 cm). Där elektroden sitter finns en barriär som minskar arean och ökar vattnets flödeshastighet. Vatten pumpades först igenom DO-mätcellen och sedan vidare in i den större mätcellen.



**Figur 14.** Mätcell i plexiglas med hål i locket för mätelektroder och termometer. Den mindre, liggande cylindern har till syfte att skapa det flöde på 15 cm/s som krävs för DO-mätningar.

Tekniska data nedan är uppgivna av respektive tillverkare. Tabell 5 ger en översikt av de instrument som användes.

För syrgasbestämning användes instrumentet VWR DO200. Uppmätta värden korrigerades för temperatur genom omvandling till procenttal av mättad syrgashalt vid uppmätt temperatur (en tredjegrads ekvation anpassades till tabelldata (Drever, 1997)) och lufttrycket 1 atm.

Redoxmätning gjordes med instrumentet WTW pH330i. En platinaelektrod i glashölje användes. Värdena korrigerades utifrån temperatur vid mättillfället till värden motsvarande väteelektrod då sådana vanligtvis anges vid vattenprovtagning (Herbert, muntligen). För temperaturkorrektion användes data ur instrumentets manual genom att en andrags ekvation anpassades till givna tabelldata.

Vattnets elektriska ledningsförmåga, konduktiviteten mättes med HI 8733. Konduktiviteten korrigerades mot temperatur genom att multiplicera med en temperaturkonstant (se Tabell 5) Funktionen är en anpassning till värden givna av Bydén m.fl., (1992, tabell 3 sid.17). Den totala korrektion som anges är

$$\tau = a \cdot k_c \cdot k_t - korr_{pH} \quad (18)$$

där  $\tau$  är konduktiviteten,  $a$  är uppmätt värde,  $k_c$  är en mätcellskonstant som är specifik för elektroden och kalibreras till 1,  $k_t$  är temperaturkonstanten ovan och  $korr_{pH}$  är en pH korrigering som i det här fallet inte behöver göras eftersom pH överstiger 5,8. Vid saltförsöken (se avsnitt 3.2) användes en loggande konduktivitetsmätare modell cond 340i av märket WTW.

pH mättes med Bischof pH 24 t.o.m. 2007-01-24. Vid kalibrering 2007-01-25 kunde instrumentet inte kalibreras, troligen på grund av defekt elektrod. Därefter användes instrumentet WTW pH330i, samma som för redoxmätningarna men med pH-elektrod fram till och med 2007-02-07 då mätaren började driva kraftigt. Mellan 2007-02-15 och 2007-03-15 då ny elektrod till Bischof pH 24 erhöles, kunde pH därför inte mätas.

**Tabell 5.** Översikt över använda instrument, deras upplösning, noggrannhet och vilken temperaturkorrektin som gjordes av mätdata. Noggrannheten gäller för oskadad elektrod och perfekt kalibrering. *u.v.* = uppmätt värde. T mäts i grader celsius.

	Tillverkare modell	Upplösning	Noggrannhet	Temperaturkorrektin
DO	VWR DO200	0,01 mg/L	± 2 %	$DO = 14,16 - 0,39T + 0,0022T^2 - 6 \cdot 10^{-5} T^3$
Redox	WTW pH330i	0,1 mV	± 0,2 % (15 – 35 °C)	$R = u.v. + 223,99 - 0,6524T - 0,0013T^2$
Konduktivitet	HI 8733	0,1 µS/cm	± 1 % (full scale) vid 20 °C	$k_t = 0,0005T^2 - 0,0414T + 1,73$
	WTW cond 340i	0,01 µS/cm	± 0,5 % av u.v.	$k_t = 0,0005T^2 - 0,0414T + 1,73$
pH	HI Bischof pH 24	0,01	± 0,01 enheter	-
	WTW pH330i	0,001	± 0,005 enheter (15 – 35 °C)	-
Temperatur	testo 106	0,1 °C	0,1 °C	-

### 3.2 SPÅRÄMNESFÖRSÖK MED SALT

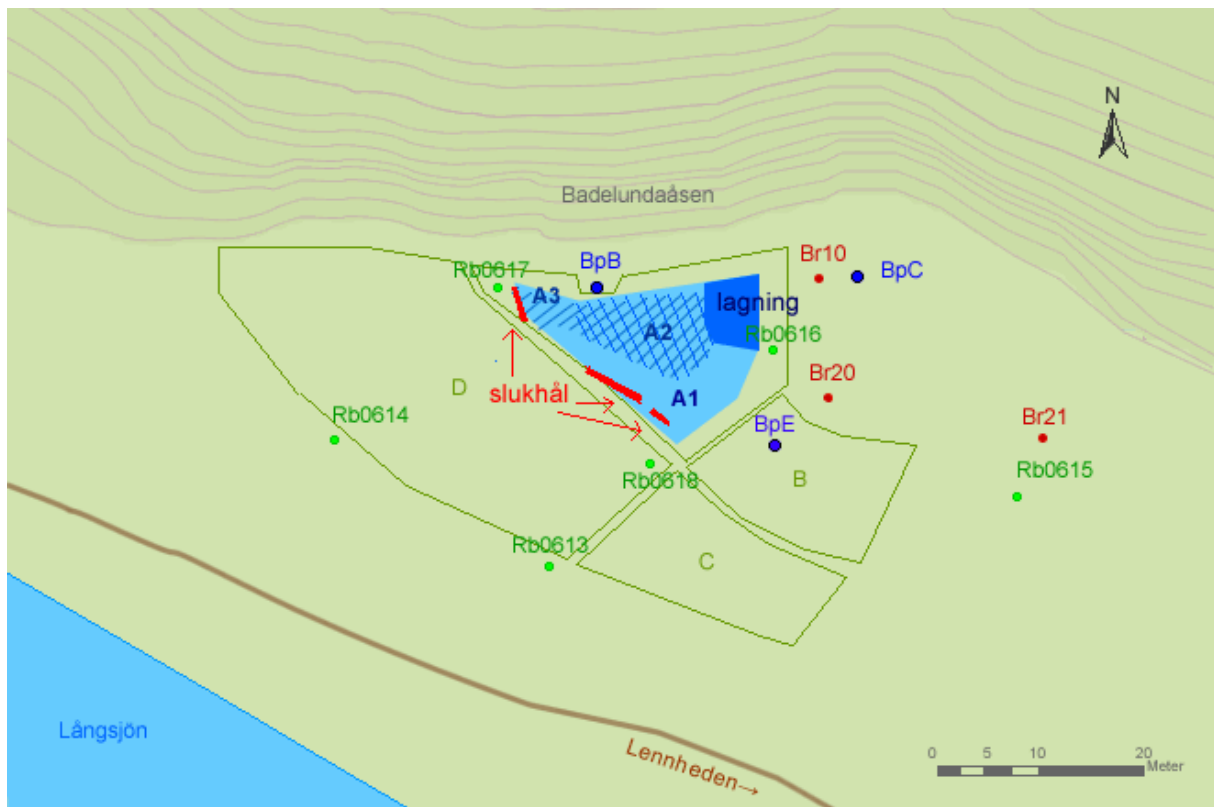
Den 2007-01-23 och 2007-02-06 under återinfiltration i bassäng A1, 2007-02-19 i bassäng A2 och 2007-03-02 i bassäng A3 utfördes spårämnesförsök med salt för att undersöka vattnets lokala strömning.

Vid försöket 2007-01-23 användes 200 kg NaCl och vid försöket 2007-02-06 användes 300 kg NaCl. Saltet löstes vid första tillfället upp i vattenfyllda tunnor som sedan tömdes i bassängen. Proceduren upprepades då mängden salt var större än vad som kunde lösas i de fem tunnorna. Efter 10 minuter påbörjades manuella mätningar av konduktiviteten omväxlande i plaströret BpB på 6, 12 och 15 meters djup samt i grundvattenrören Rb0616, Rb0617 och Rb0618 (se Figur 15). Mätningarna pågick kontinuerligt i 4,5 timmar. Vid andra försöket löstes hälften av saltet i tunnor och hälften hälldes ut intill fontänerna. Påförandet av saltet tog 10-15 minuter. Mätningar påbörjades ett par minuter efter salttillsatsens början och gjordes växelvis i rören BpE, Rb0616, Rb0617, Rb0618 samt i brunnarna (ventilen). Tiden mellan två mätningar i samma punkt var 10 – 12 minuter. Vid tre tillfällen mättes även konduktiviteten i rören Rb0613, Rb0614 och Rb0615. I röret BpE togs vattenprover vid fem mättillfällen samt innan försökets början i syfte att göra en kalibreringskurva med avseende på vattnets kloridhalt. En kalibreringskurva gjordes även i fält med vatten från Br10 utifrån uppmätt konduktivitet vid kända salttillsatser. I Br20 installerades en dataloggande konduktivitetmätare som sedan även användes under de två följande saltförsöken.



Under försöken med bassäng A2 gjordes 2007-02-19 ett spårämnesförsök där 200 kg NaCl inom ett par minuter hölls direkt i bassängen. I de avgränsade varianterna, A2 och A3 fanns till skillnad från i A1 en vattenspiegel över hela ytan. (De större slukhål på SV kanten ledde undan vatten så snabbt under försöken med A1 att ingen vattenspiegel hann uppstå.) Mätningar gjordes under 4 timmar och 20 minuter kontinuerligt i rören BpE, BpC, Rb0616, Rb0617 och Rb0618 samt i de tre brunnarna.

I A3 utfördes 2007-03-02 ett saltförsök med 250 kg NaCl. Liksom vid föregående försök mättes konduktiviteten i brunnarna, plaströren BpE och BpC samt Rb0616-Rb0618. Mätningarna pågick i drygt 6 timmar. Grundvattenrören Rb0613-0618 är alla grunda stålrör vars spets är neddriven till mellan 5 och 6 meter under markytan. Vattentillströmningen beskrivs i dessa rör som mindre god.



**Figur 15.** Mätpunkter för konduktivitet under spårämnesförsöken.

**Tabell 6.** Upplägg för de fyra saltförsöken. Tidpunkt, bassäng, antal timmar under vilka mätningar gjordes, tillsatt saltmängd (kg) och konduktivitetmätpunkter.

Datum	tid	mängd <sub>NaCl</sub>	Br10	Br20	Br21	BpB	BpC	BpE	13	14	15	16	17	18
23/1	A1	4,5	200	m	m, L	m	m, n	m				m	m	m
6/2	A1	4,5	300	m	m, L	m		m	f	f	f	m	m	m
23/2	A2	4,3	200	m	m, L	m		m				m	m	m
2/3	A3	6	250	m	m, L	m		m				m	m	m

m - manuella kontinuerliga mätningar

L - dataloggande mätare

n - flera nivåer

f - fåtal mätningar

13 - Rb0613 osv.

Vattens elektriska konduktivitet ökar vid tillsats av salt och kan användas som mått på salthalten (se vidare avsnitt 3.2.1). Total mängd salt som nått de olika observationspunkterna uppskattades genom att multiplicera konduktivitetstökningen med längden på respektive tidsintervall och sedan summera ihop staplarnas areor.

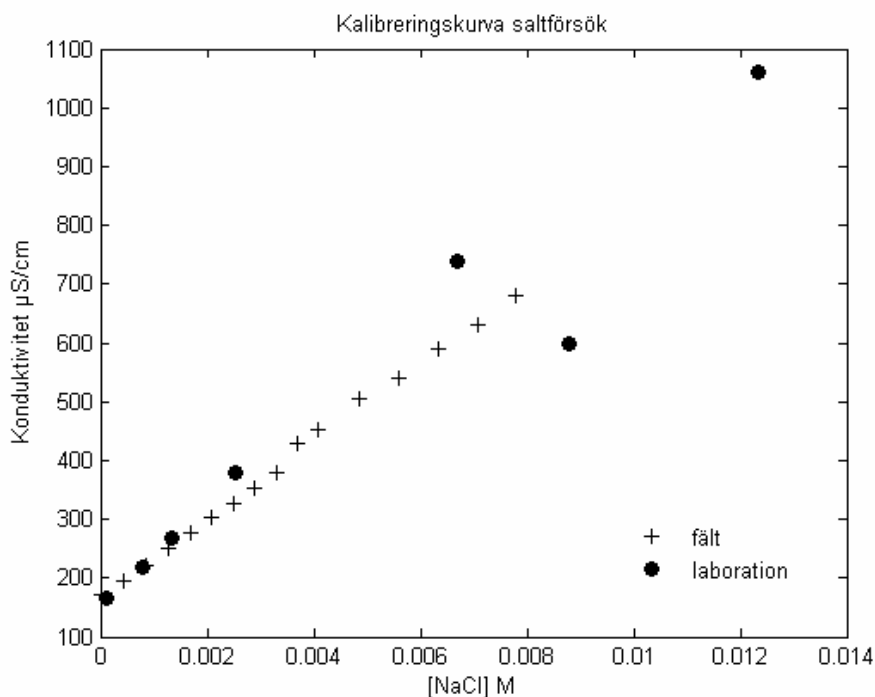
### 3.2.1 Kalibrering av konduktivitet till koncentration av NaCl

För att kunna relatera uppmätt konduktivitet till salthalt bestämdes NaCl-halt i ett antal vattenprover tagna i rör BpE under spårämnesförsöket 2007-02-06. En 0,01 M silvernitratlösning bereddes och pipetterades i doser om 1 ml eller 100 µl ner i 10 eller 20 ml prov. Omrörning skedde med magnetomrörare. Vid varje tillsats mättes den elektriska potentialen i mV med en silver/sulfid elektrod (ORION 9416). Silverjoner fälls tillsammans med kloridjoner ut i form ett svårösligt salt. När alla kloridjoner förbrukats kan en snabb ökning av potentialen uppmätas, ökningstakten planar sedan åter ut och en s-formad titreringskurva bildas. Genom att leta upp inflektionspunkten kan den okända koncentrationen  $C_{prov}$  beräknas enligt

$$C_{prov} = C_{tillsats} \cdot \frac{V_{tillsats}}{V_{prov}} \quad (19)$$

En kalibrering gjordes även i fält. Salthaltigt vatten tillsattes då i omgångar till vatten hämtat från Br10. Figur 16 visar kalibreringskurvan från kloridlaborationen och fältförsöket. Saltkoncentrationen i fältförsöket uttryckt i g/L omvandlades till mol/L genom division med molmassan.

$$[NaCl] = \frac{[NaCl]}{m_{NaCl}} \quad \text{där } m_{NaCl} = 58,4 \frac{g}{mol} \quad (20)$$



**Figur 16.** I De två kalibreringskurvorna i figuren relaterar uppmätt elektrisk konduktivitet till koncentration av NaCl i vatten: den ena gjord i fält och den andra i kloridlaborationen.

De konduktivitetsökningar som uppmättes under saltförsöken antogs med stöd av resultaten ovan bero direkt på saltkoncentrationen. I brunnarna kunde även mängd salt beräknas ur uppmätt konduktivitet då flödet var känt. Linjär regression gav sambandet  $K_{\text{lab}} (\mu\text{S}/\text{cm}) = 67167 [\text{NaCl}] (\text{M}) + 177,3$  där  $R^2 = 0,929$  för de i laborationen bestämda halterna och  $K_{\text{fält}} (\mu\text{S}/\text{cm}) = 66714 [\text{NaCl}] (\text{M}) + 167,17$  där  $R^2 = 0,9975$  för de i fält bestämda halterna.

### 3.3 MANGANLABORATION PÅ GEOCENTRUM

Förutom de vattenprov som skickades till ALcontrol för analys gjordes ett antal analyser av manganhalt inom detta examensarbete på Geocentrum i Uppsala. Vattenprover för analys på ALcontrol togs ur brunnarna där syrgashalten visade små variationer. För att undersöka om det fanns samvariation mellan höga manganhalter och låga syrgashalter togs därför sju vattenprover vardera ur rören BpB och BpE där variationen var större. Det togs även kompletterande vattenprover i Br20 vid tre olika tillfällen. Dessa prov surgjordes med HCl avsedd för metallanalys för att kunna förvaras till analystillfället. Vid ett tillfälle togs dubbla vattenprover i Br20. Ena uppsatsen skickade på analys till ALcontrol och andra uppsatsen analyserades på Geocentrum.

Vid analyserna på Geocentrum användes svensk standard SIS 02 81 30 *Bestämning av mangankoncentrationen hos vatten, fotometrisk metod*. Metoden går ut på att mäta absorbansen hos ett manganformaldoximkomplex som vid pH 9-10,5 blir orangerött. Den har en detektionsgräns på 5 µg/L och är tillämpbar för förorenat vatten, renvatten och oförorenat naturvatten. Spektrofotometern som användes var av märket HITACHI, modell U-2001.

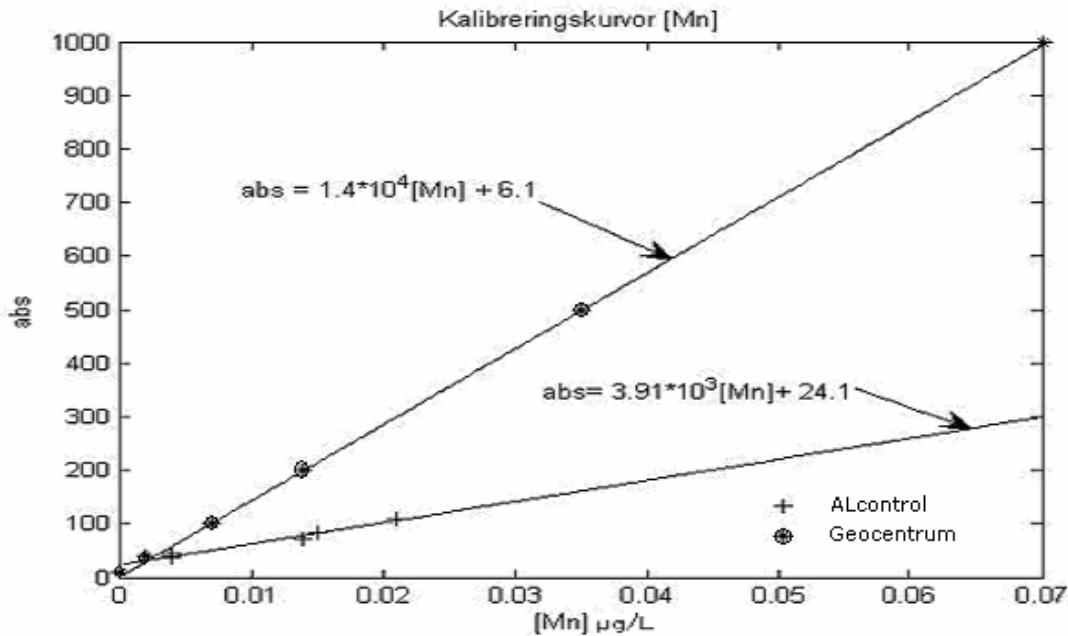
Enligt metoden ska mangan bundet till organiskt material först överföras i reaktiv form. Detta åstadkoms genom att det organiska materialet oxideras med kaliumperoxidsulfat så att mangan släpps från organiska komplex. Eftersom syftet var att mäta halten Mn(II) som redan är i reaktiv form uteslöts detta. Troligtvis är också mängden mangan komplexbundet till organiskt material liten i grundvatten. De lösningar som iordninggjordes var

- Svavelsyra 4 M
- Ammoniaklösning
- EDTA-lösning 0,25 M
- Hydroxylammoniumkloridlösning 25 %
- Formaldoxim
- Järn- och manganlösning

Järn bildar liksom mangan ett färgat komplex med formaldoxim vilket stör analysen. Genom att tillsätta EDTA i närvaro av hydroxylammoniumklorid kan järnformaldoximkomplexet blekas. Blekningen är bara effektiv om Fe(III)halten är tillräckligt hög varför Fe(III) tillsätts proverna.

50 ml av proverna vägdes upp liksom 50 ml destillerat vatten vilket efter tillsats av HCl användes som blank vid mätning av absorbansen. Till proverna samt blanken tillsattes först i snabb ordning 1,0 ml formaldoximlösning, 0,5 ml järnlösning och 2,5 ml ammoniumlösning. Ammoniumlösningen tillsätts för att höja pH. Efter 3-5 minuter tillsattes 1,0 ml EDTA-lösning och 1,0 ml hydroxylammoniumkloridlösning. Då proverna stått 30 minuter mättes absorbansen vid manganformaldoximets absorptionsmaximum som ligger vid våglängden 450 nm. Mangankoncentrationerna beräknades först utifrån en kalibreringskurva gjord i

laboratoriet med kända koncentrationer. Detta gav halter för kontrollproven som genomgående var 2 ggr högre än de halter som rapporterades av ALcontrol. Därför gjordes en kalibreringskurva genom att plotta absorbans för kontrollproverna mot rapporterade manganhalter från ALcontrol för samma provtillfälle. Regressionen fick korrelationskoefficient 0,97 jämfört med 1,00 för fotometerns kalibreringskurva.



**Figur 17.** Två kalibreringskurvor som relaterar absorbans till manganhalt. I den ena användes beredda kända koncentrationer i laboratoriet på Geocentrum. I den andra användes absorbans uppmätta på den uppsättning kontrollprover som analyserades på Geocentrum plottade mot de koncentrationer som rapporterades för uppsättningen av kontrollprover som skickades till ALcontrol.

Ett antagande gjordes att den andra kalibreringskurvan (med koncentrationer från Alcontrol) låg närmast sanningen och denna användes för att beräkna de övriga koncentrationerna i laborationen.

### 3.4 MANGANOXIDATIONENS HASTIGHET I ÅTERINFILTRATIONSANLÄGGNINGAR

En ansats gjordes att undersöka tidsskalan för Mn(II)oxidering i en återinfiltrationsanläggning av den typ som provades i Lennheden. Intentionen var att beskriva processen utifrån någon av de differentialekvationer som redovisas i avsnitt 2.3. Den frågeställning som fanns var om det återinfiltrerade vattnets uppehållstid i marken var lång nog för att manganhalten skulle kunna sänkas i tillräcklig grad. Då bakteriell katalys anses vara den viktigaste hastighetsbestämmande faktorn för manganoxidation (se avsnitt 2.2) undersöktes de två ekvationerna 15 (Katsoyiannis ekvation) och 16 (Zhangs ekvation) närmare.

#### 3.4.1 Zhangs ekvation

Den ekvation som vid första påsynen såg lämpligast ut var ekvation nr 16 (Zhang m.fl., 2004) som tagits fram för att beskriva biologisk oxidation av mangan i sandfilter. Den hastighet som förutsågs i ekvationen är dock direkt proportionell mot bakteriekoncentrationen i marken vilket begränsar användbarheten. Sambandet är framtaget i ett laboratorium där antalet

bakterier och typ av bakterie kontrollerats. I en naturlig återinfiltrationsanläggning däremot bedömdes här osäkerheten i bakteriehalt alltför stor för att sambandet skulle vara av praktisk nytta. Antalet bakterier skulle gå att räkna i några provpunkter men då det inte är fastställt vilka bakterier som oxiderar mangan och hastighetskonstant endast finns att tillgå för *Lepthotrix discophora* skulle osäkerheten fortfarande vara betydande.

Ekvationen ansågs ändå intressant då den visar på betydelsen av olika faktorer, nedan följer därför en kort beskrivning av de i uttrycket ingående faktorerna enligt Zhang m.fl. (2004).

Till grund för uttrycket ligger ett antagande om att biologisk Mn(II)oxidation följer Michaelis-Menten kinetik dvs.

$$\frac{dMn(II)}{[X]dt} = -\frac{k[Mn(II)]}{K_s + [Mn(II)]} \quad (21)$$

där  $K_s$  är mangankoncentrationen då oxidationshastigheten är hälften av den maximala,  $k$  är den maximala oxidationshastigheten.  $[X]$  är cellkoncentrationen. Detta ger en oxidationshastighet som är hög vid höga Mn(II)halter och som går asymptotiskt mot noll vid låga Mn(II)halter.

I uttrycket finns en pH korrigerande faktor

$$\frac{k_{pH}}{1 + [H^+]/K_1 + K_2/[H^+]} \quad (22)$$

som antar värdet 1 vid pH 7,5 och ett värde mellan 0 och 1 för högre eller lägre pH-värden. De ingående konstanterna  $K_1$  och  $K_2$  är empiriskt framtagna. Den temperaturkorrigerande faktorn  $Ae^{-E_a/RT}$  bygger på Arrhenius ekvation för temperaturberoende. Aktiveringsenergin  $E_a$  är empiriskt framtagna inom intervallet 10°C – 40°C. Konstanten  $A$  är enligt rapporten lika med  $e^{E_a/RT}$  då  $T = 298$  K (25°C) och anges som  $2,3 \cdot 10^{14}$ . Faktorn  $1 + k_c[Cu(II)]$  gäller inom intervallet 0,02 – 0,1  $\mu\text{mol Cu(II)/L}$  där den ligger mellan 1,02 och 1,89.  $k_c$  är en empirisk tillväxtstimulerande faktor. Faktorn  $k_{O_2} \cdot [O_2]$  har värdet 1 vid full syresättning och anger ett proportionellt beroende av syrgashalten.

Sammanfattningsvis fungerar bakteriell Mn(II)oxidering enligt Zhang m fl (2004) bäst vid pH 7,5 och en kopparhalt på 0,1  $\mu\text{mol/L}$ . Hastigheten beror proportionellt mot DO, ökar med stigande temperatur (åtminstone upp till 40 °C) och påverkas kraftigt av antalet manganoxiderande bakterier.

### 3.4.2 Katsoyiannis ekvation

Katsoyiannis och Zouboulis rapporterar en pseudo förstaordningens reaktion enligt

$$-\frac{d[Mn(II)]}{dt} = k_k \cdot [Mn(II)] \quad (15)$$

där  $k_k = 0,174$  och  $t_{1/2} = 3,98$  minuter. (Katsoyiannis och Zouboulis, 2004).

För att kunna jämföra olika anläggningar var det för detta arbete önskvärt att variera pH och DO. Som redovisas i avsnitt 2.3 anses oxidationshastigheten vara direkt proportionell mot

halten löst syrgas (Zhang, 2001 och Morgan, 1964, 2004) och har ett andra ordningens beroende av pH (Hem, 1981, Morgan 1964). Närvaro av Mn(IV) ytor snabbar upp den abiotiska reaktionen men hastigheten är ändå långt ifrån den som redovisats för bakteriellt katalyserad oxidation varför deras inverkan försummas här. En kinetisk reaktionsformel för Fe(II)oxidation (Stumm och Lee, 1961) med sådant beroende av pH och DO hittades och en förhoppning fanns om att uttrycket skulle kunna användas även för Mn(II)oxidation:

$$-\frac{d[Fe(II)]}{dt} = k_s \cdot [Fe(II)] \cdot [OH^-]^2 \cdot p_{O_2} \quad \text{där } k_s = 8,0(\pm 2,5) \cdot 10^{13} (\text{min} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^2)^{-1} \quad \text{vid } 20^\circ \text{C} \quad (23)$$

Ekvationen ovan gäller för Fe(II)oxidation vid pH > 5 (Herbert, 1999). Även om inga bevis finns för att ekvation 23 skulle vara giltig även för mangan gjordes ett grovt antagande i syfte att anpassa ekvation 15 till andra värden för pH och DO än vad som var aktuellt då

halveringstiden ovan togs fram:  $k_K = k_s \cdot [OH^-]^2 \cdot p_{O_2}$  dvs

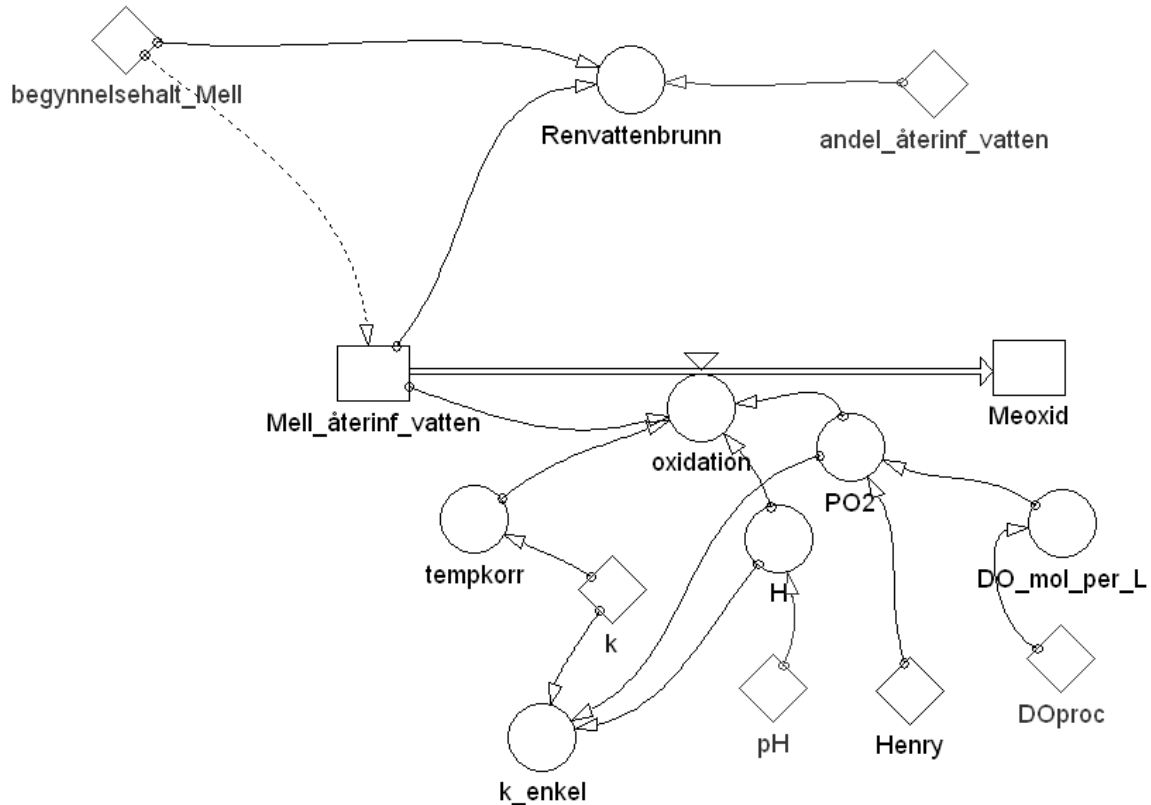
$$k_s = \frac{k_K}{[OH^-]^2 \cdot p_{O_2}} = \frac{0,174}{(10^{-(14-pH)})^2 \cdot 0,0945} = 7,33 \cdot 10^{13} \quad \text{där } k_K \text{ är den halveringstid som}$$

rapporterats av Katsoyiannis och Zouboulis (2004). Ansättningen blir då

$$-\frac{d[Mn(II)]}{dt} = 7,33 \cdot 10^{13} [Mn(II)] \cdot [OH^-]^2 \cdot p_{O_2} \quad (24)$$

För att kunna studera förloppet av manganoxidering enligt ekvation 24 för olika pH och DO sattes en enkel modell upp i programmet Powersim<sup>1</sup>. Figur 18 visar uppställningen av ekvation 24 grafiskt.

<sup>1</sup> Powersim Constructor Version 2.5d (4002), tillverkare Powersim AS.



**Figur 18.** Ekvation 24 uppställd i programmet powersim. Följande variabler varierades: pH, DOproc, begynnelshalt\_Mell, andel\_återinf\_vatten.

Eftersom ingen temperaturkorrektion finns är det troligt att oxidationshastigheterna överskattas. Utifrån uppgiften att den mikrobiologiska aktiviteten fördubblas var tionde grad (se 2.1.2) antas att hastigheten överskattats med upp till fyra gånger beroende på vid vilken temperatur Katsoyiannis och Zouboulis utförde sina försök. Ingen temperatur finns angiven i rapporten men uppställningen förefaller vara ett laborieförsök. Temperaturen på grundvattnet i Falun, Borlänge och Hedemora ligger som tidigare nämnts omkring 6°C. Hastighetskonstanten halverades därför som en grov uppskattning.

I simuleringarna tas ingen hänsyn till flöden utan en blandning av olika vattenmassor beskrivs. Den ena vattenmassan är syresatt vatten från återinfiltrationsbassängen som då det infiltrerar har en manganhalt lika som råvattnet. Manganhalten i det syresatta vattnet låts sedan minska med en hastighet bestämd av ekvation 24. Den andra vattenmassan är ej behandlat syrefritt vatten med samma manganhalt som råvattnet. Manganhalten i det obehandlade vattnet ändras inte. I renvattenbrunnen blandas de två vattenmassorna.

### 3.4.3 Modellberäkning

För att kontrollera giltigheten användes data från de tre befintliga återinfiltrationsanläggningar i Årboheden, Ytterhogdal och Långshyttan se avsnitt 2.5. Som indata gavs pH, DO-halt, manganhalt i råvattnet och den andel av vattnet i renvattenbrunnen som kom från återinfiltrationsbassängen. Simuleringstiden sattes till den uppehållstid det infiltrerade vattnet har i marken mellan bassäng och renvattenbrunn för att se om manganhalten sjönk till uppmätta nivåer i renvattnet. Upphållstiden i marken samt andel av renvattnet som härstammar från återinfiltrationsbassängen erhöles för Ytterhogdal, Långshyttan och

Årboheden från tidigare utförda saltförsök och geokemiska data kommer från tidigare vattenanalyser.

Manganhalter togs från längre perioder med likartade förhållanden. För Ytterhogdal togs halter från försöksperioden undantaget de första åtta veckorna (januari-mars) där manganhalten ökade. Från Årboheden togs halter från det att alla ombyggnationer genomförts i januari 2006 till de senaste analyserna i januari 2007. För Långshyttan var det svårare att hitta indata. En period valdes då vatten från en gammal renvattenbrunn användes som råvatten och en av de nya renvattenbrunnarna var i drift. Manganhalten i råvattenbrunnen steg då från 55 µg/L till drygt 80 µg/L där den planade ut. Manganhalten i renvattenbrunnen låg under hela perioden under detektionsgränsen på 10 µg/L varför återinfiltrationsanläggningen anses klara åtminstone denna påfrestning. Utvalda mätdata kom från perioden maj-juni 2003.

pH-värde togs från renvattnet i de fall kalkstensgryn ingått i behandlingen då längsta uppehållstiden är efter kontakten med kalkstensgrynen och oxidationsprocessen för mangan ökar kraftigt med pH. Större delen av processen antas därför ha skett under inflytande av det högre pH-värdet. För Ytterhogdal fanns beräknad andel vatten från infiltrationsbassängen i renvattnet men inte för de andra. För Årboheden ansågs 80-90 % av renvattnet bestå av återinfiltrerat vatten. I Långshyttan återinfiltreras 6 L/s samtidigt som uttaget är 10 L/s, andelen kan då som högst vara 0,6 men är troligtvis inte mycket lägre eftersom inströmningen till renvattenbrunnen ligger nära det dubbla.

Tabellen nedan visar en sammanställning av de data som användes. Med andel menas den del av renvattnet som uppskattas härstamma från återinfiltrationsbassängen. En andel på 1,0 skulle innebära att endast återinfiltrerat vatten tas upp i renvattenbrunnen.

**Tabell 7.** Sammanställning av pH, manganhalt i ren och råvatten, andel återinfiltrerat vatten i renvattnet och genombrotts-tid, dvs den tid på vilken 50 % av spårämnet nått brunnen.

	pH	Mn <sub>Rå</sub> µg/L	Mn <sub>Ren</sub> µg/L	andel	genombrotts-tid
Ytterhogdal	7,15	240	<10	0,87	4 timmar
Långshyttan	7,5	80	<10	0,6	2 timmar
Årboheden	7,89	80	<20	0,8 – 0,9	>12 och <24 timmar

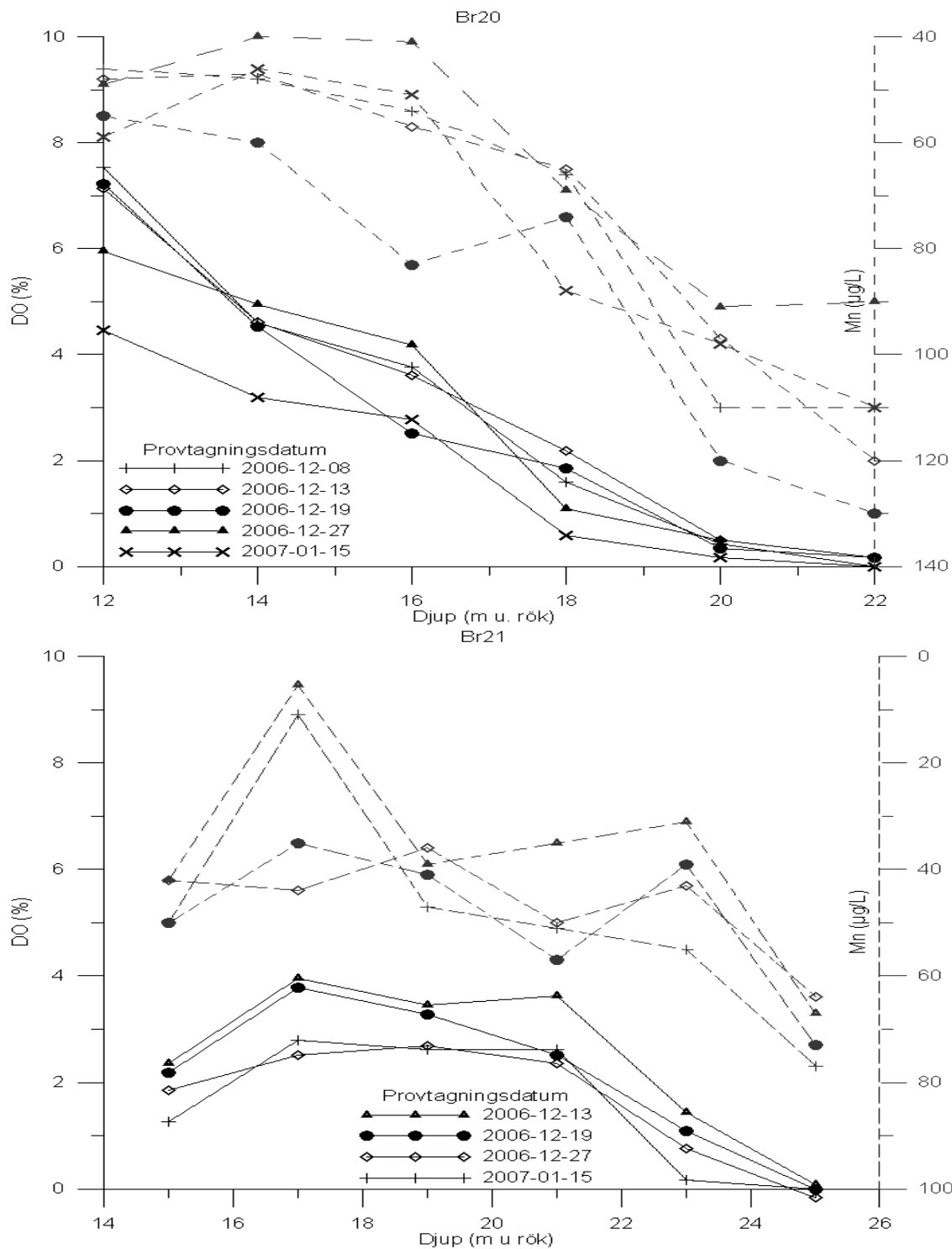
## 4 RESULTAT

### 4.1 RESULTAT FRÅN FÄLTMÄTNINGARNA I LENNHEDEN

#### 4.1.1 Mätningar utförda före återinfiltrationsförsöken

Bakgrundsmätningarna visar ett omvänt samband mellan DO och manganhalt i Br20 och 21. De nivåer som har de lägsta DO halterna visar de högsta Mn-halterna, se Figur 19.



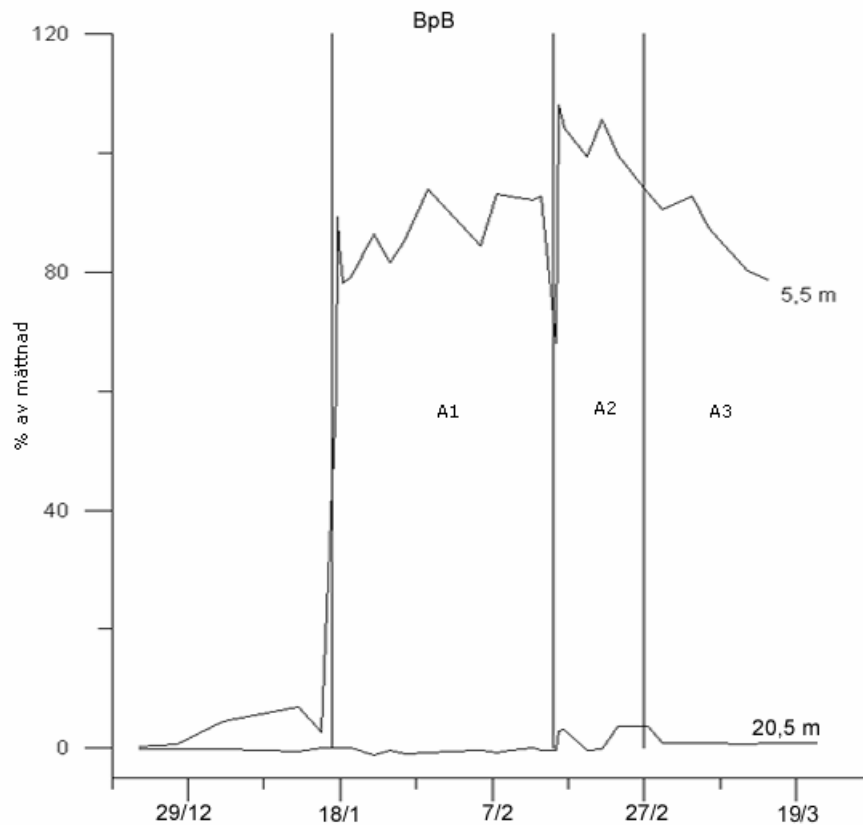


**Figur 19.** På vänstra axeln i de två graferna ovan (heldragen) visas DO-halt och på högra axeln Mn-halt (streckad, observera den omvända skalan) på olika djup i renvattenbrunnarna vid mättillfällena innan försökens början.

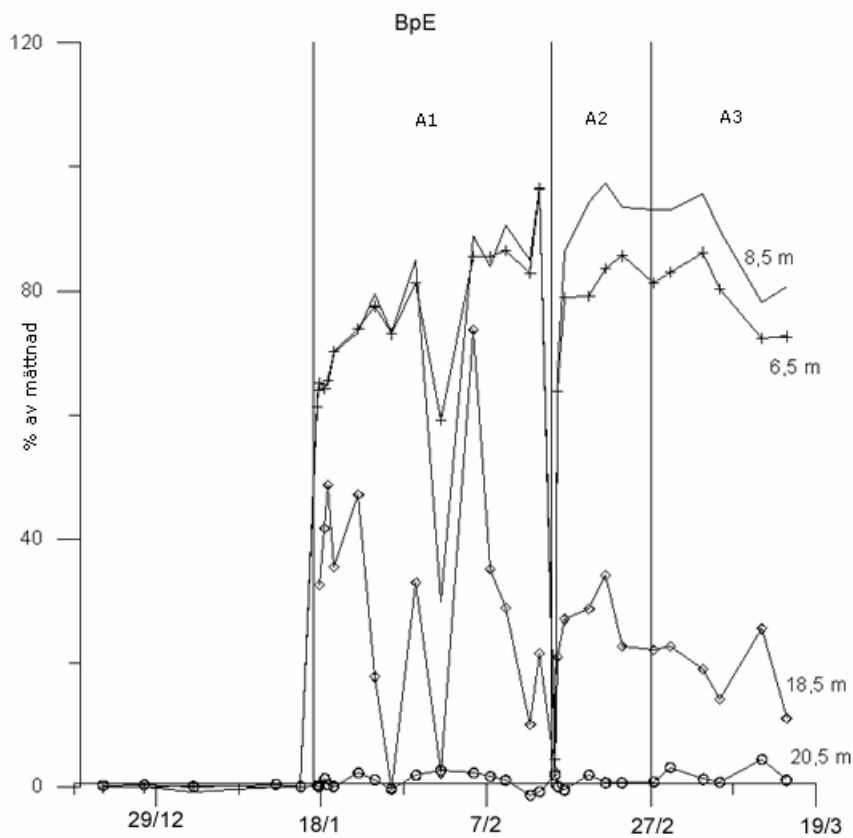
#### 4.1.2 DO-halter under infiltrationsförsöken

I Br10 (ej redovisad här) låg halterna under infiltration på 1 % av mättad DO för 20 m nivå, 4 % för 15 m och 6 % i ventilen. I Figur 20 - Figur 23 sammanfattas utvecklingen av DO-halter i övriga mätpunkter. I figurerna visas även vilken av bassängerna A1, A2 och A3 som

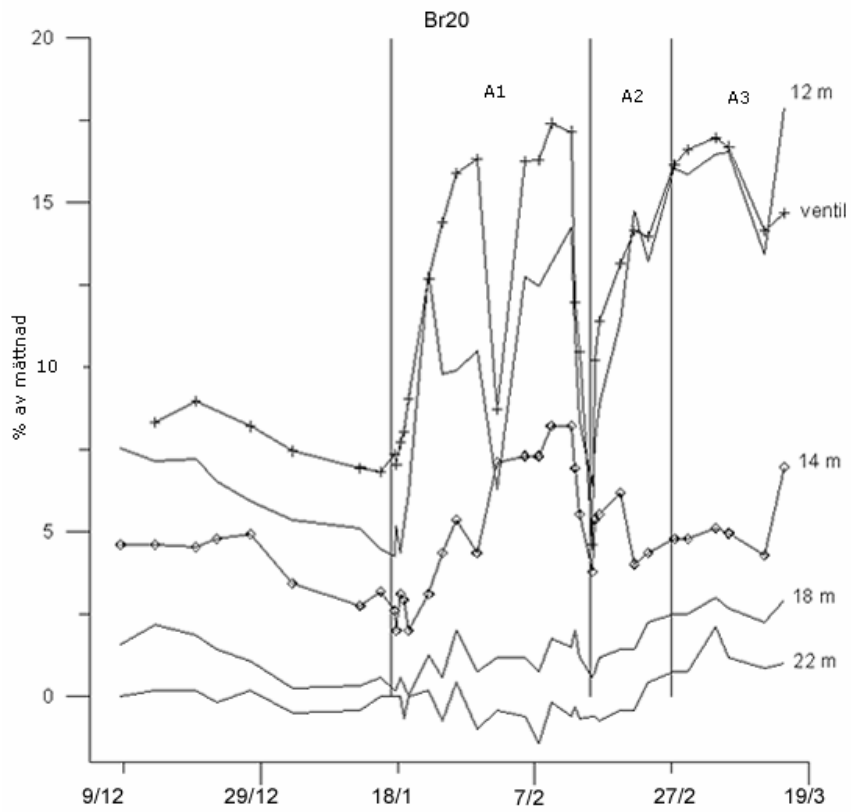
användes. För att förenkla diagrammen har representativa nivåer valts ut. I BpB följdes nivåerna 5,5-15,5 och 17,5-20,5 åt. I BpE följdes nivåerna 5,5-6,5 m, 8,5-16,5 m åt. Några sådana mönster syntes inte i brunnarna men några nivåer har sällats bort för att öka läsbarheten. Negativa värden kan bero på kalibreringen.



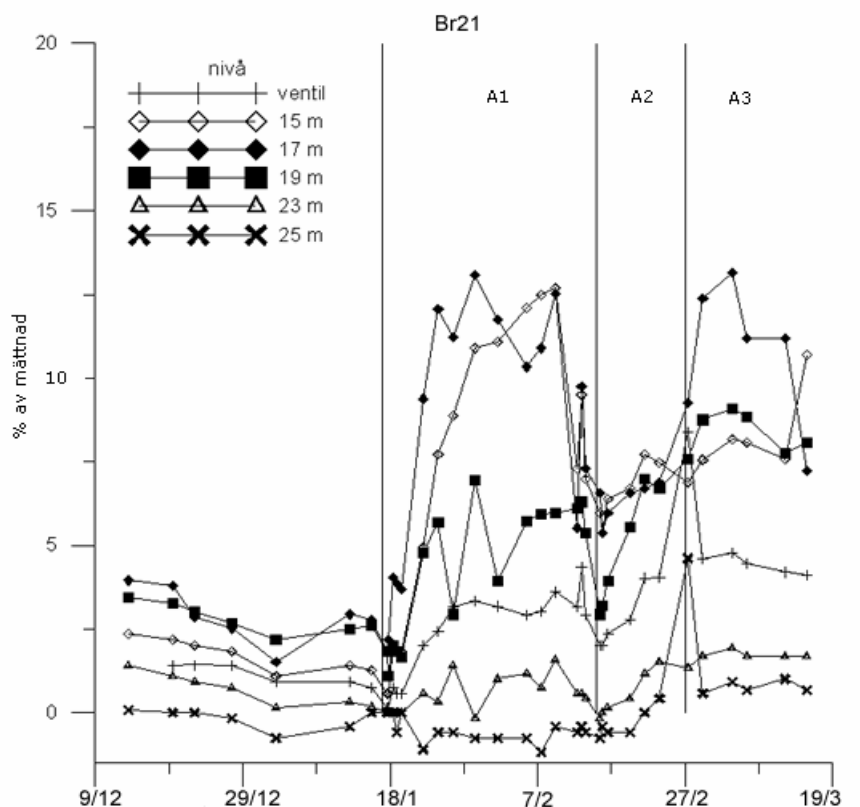
**Figur 20.** DO-halter i % av syrgasmättnad vid aktuell temperatur för olika nivåer i observationsröret BpB under perioden december -06 till mars -07. Nivåerna 5,5 – 15,5 m följdes åt och representeras av 5,5 m, likaså följdes nivåerna 17,5 – 20,5 m åt och representeras av 20,5 m.



**Figur 21.** DO-halter i % av syrgasmättnad vid aktuell temperatur för olika nivåer i observationsröret BpE under perioden december -06 till mars -07. Nivåerna 5,5 – 6,5 m representeras av 6,5 m och 8,5 till 16,5 m representeras av 8,5 m.



**Figur 22.** DO-halter i % av syrgasmättnad vid aktuell temperatur för olika nivåer i renvattenbrunnen Br20 under perioden december -06 till mars -07. Några nivåer har sällats bort för att öka tydligheten.



**Figur 23.** DO-halter i % av syrgasmättnad vid aktuell temperatur för olika nivåer i renvattenbrunnen Br21 under perioden december -06 till mars -07. DO-halten i Br21 var högst på 17m-nivån och sjönk sedan med djupet. Observera att halten i ventilen är lägre än på 17m-nivån. Endast 21m-nivån har sållats bort.

I grundvattenrören (Figur 20 och 21) steg DO-halterna snabbt och hög syresättning erhöles ner till 17 m djup. Därunder syns en markant övergång till i det närmaste syrefria förhållanden. Även i konduktivtetsmätdata syns stor påverkan på de övre 17 metrarna men liten därunder.

Syresättningen i renvattenbrunnarna var som synes i Figur 22 och 23 låg vilket kan ha berott på att syresatt vatten från bassängerna avlänkades och aldrig nådde brunnarna. En överslagsräkning sattes upp för de tre infiltrationsförsöken (A1, A2, A3) i syfte att få en uppfattning av hur mycket av det syresatta vattnet som nått brunnarna, se Tabell 8 och Tabell 9.

För varje försök valdes en representativ tidsperiod där DO-halten i ventilen var någorlunda stabil. Ökningen av DO erhöles genom subtraktion av DO-halten vid försökens början. Som  $Q_{R\ddot{a}}$  togs medelflödet enbart under den aktuella tidsperioden varför det skiljer sig från flödena i Figur 12 där medelflödet för hela försöket visas.

**Tabell 8.** Förändring av DO-halten i renvattenbrunnarna under infiltrationsförsöken samt råvattenflöde till bassängerna.

	$Q_{R\ddot{a}}$ (L/s)	$\Delta DO_{Br20}$ (mg/L)	$\Delta DO_{Br21}$ (mg/L)
A1	91,2	1,18	0,39
A2	32	0,87	0,48
A3	55	1,19	0,55

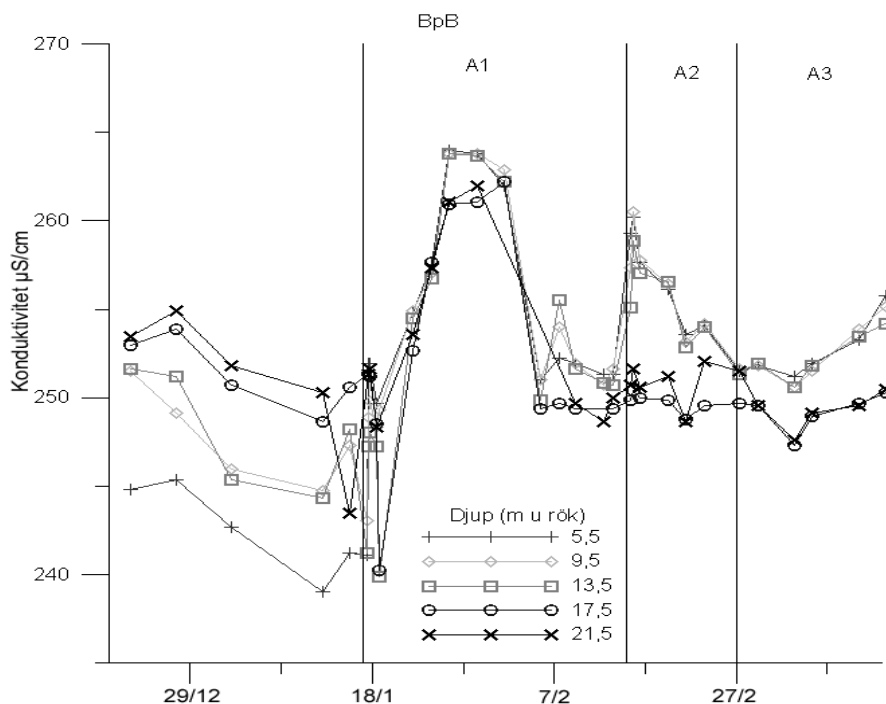
**Tabell 9.** Mängd DO som infiltrerades jämfört med mängd DO som återfanns i renvattnet.  $DO_{max} = 12,06$  mg/L för vattentemperatur 6 °C.

	$DO_{tillfört}$ (mg/s)	$\Delta DO_{Ren}$ (mg/s)
A1	$91,2 \cdot 12,06 = 1100$	$1,18 \cdot 150 + 0,39 \cdot 200 = 255$
A2	$32 \cdot 12,06 = 386$	$0,87 \cdot 150 + 0,48 \cdot 200 = 226,5$
A3	$55 \cdot 12,06 = 663$	$1,19 \cdot 150 + 0,55 \cdot 200 = 288,5$

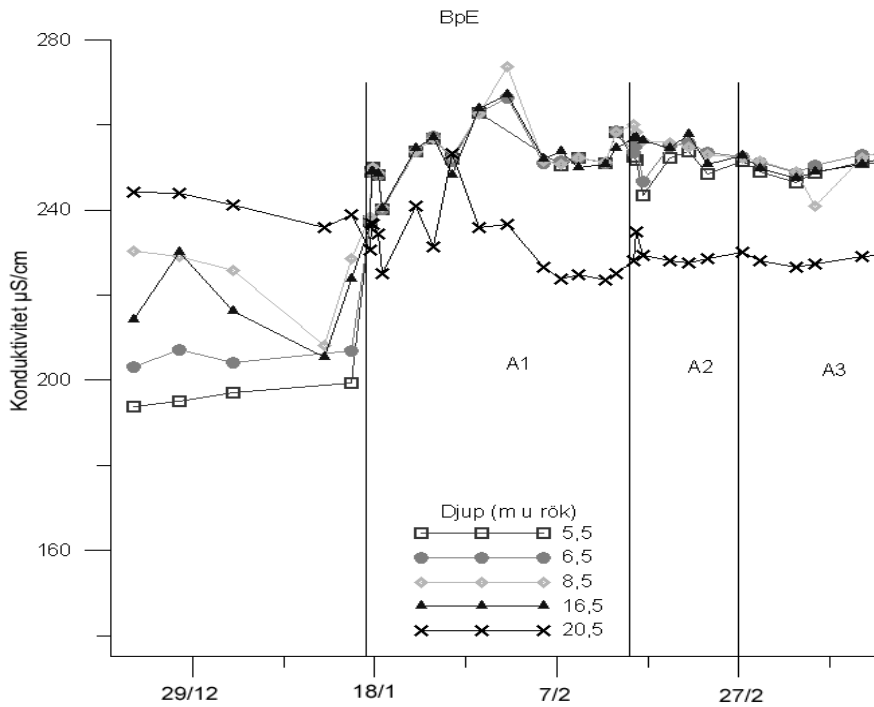
Om det antas att det infiltrerade vattnet hade full syresättning och att inget syre konsumerades på vägen eller tillkom från tillrinnande vatten motsvarar ökningen av DO i renvattnet ovan att 21 L/s från A1, 19 L/s från A2 och 24 L/s från A3 nådde renvattenbrunnarna.

#### 4.1.3 Övriga mätta parametrar under infiltrationsförsöken

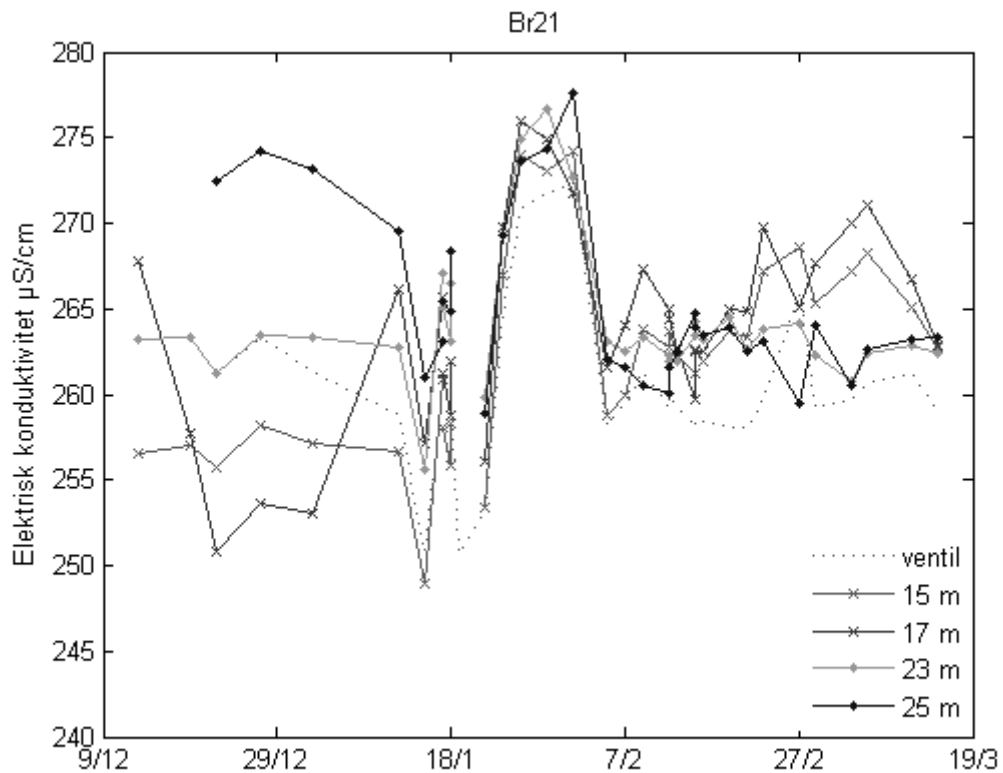
Innan behandlingsförsöken påbörjades visar de lägsta nivåerna både i brunnarna och i rören de högsta konduktivitetvärdena. Under försökens gång förändras mönstret så att högsta konduktiviteten i BpB och BpE hittas i de översta lagren (se Figur 24 och Figur 25) och i Br21 på de översta nivåerna. Högst i Br21 ligger nivån 17 m (se Figur 26), samma nivå som ligger högst i halten löst syrgas (se Figur 23). Motsvarande gäller inte i Br20 (se Figur 27). Salt tillfördes bassängerna under spårämnesförsöken den 23/1, 6/2, 19/2 och 2/3.



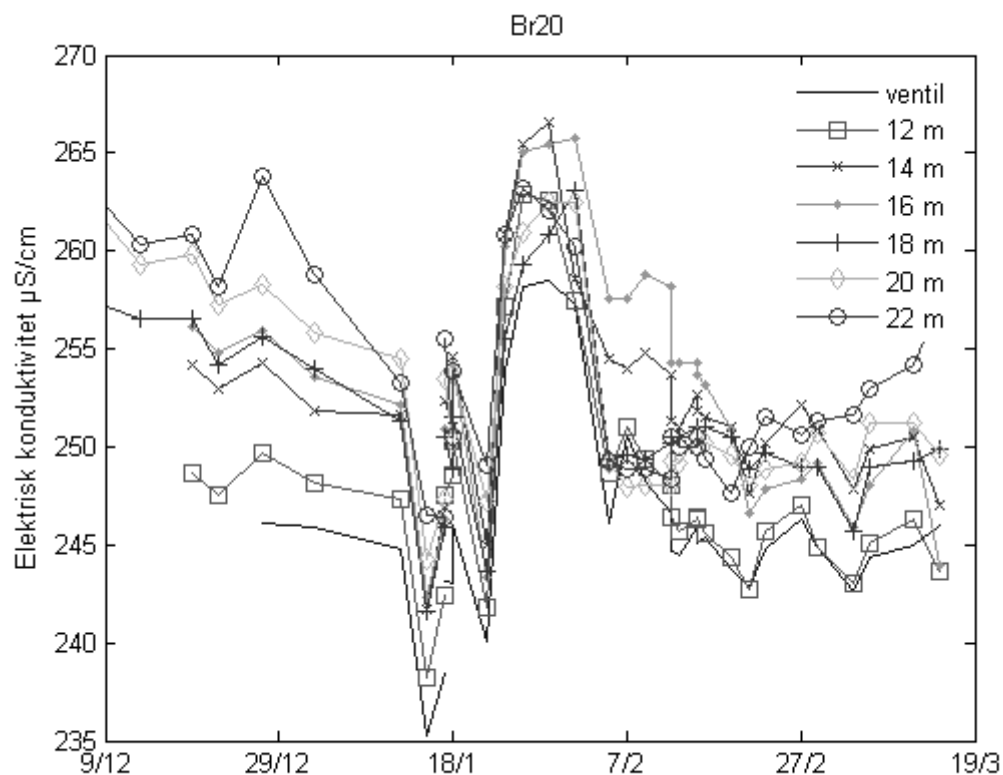
**Figur 24.** Elektrisk konduktivitet uppmätt på olika nivåer i observationsröret BpB. Innan försöken var konduktiviteten lägst i de översta lagren men under försökens gång omvändes ordningen.



**Figur 25.** Elektrisk konduktivitet uppmätt på olika nivåer i observationsröret BpE.



**Figur 26.** Elektrisk konduktivitet uppmätt på olika nivåer i renvattenbrunnen Br21. Konduktiviteter för 19 och 21 m låg mellan 17 och 23 m och har sällats bort för att öka läsbarheten.



**Figur 27.** Elektrisk konduktivitet uppmätt på olika nivåer i renvattenbrunnen Br20.

Medelvärde för pH var 7,9 i de tre brunnarna och 8,0 i plaströren. Ingen förändring med tiden iakttoogs. Diagrammen (se Bilaga 3) visar några större hopp men dessa beror troligtvis på de instrumentproblem som uppstod.

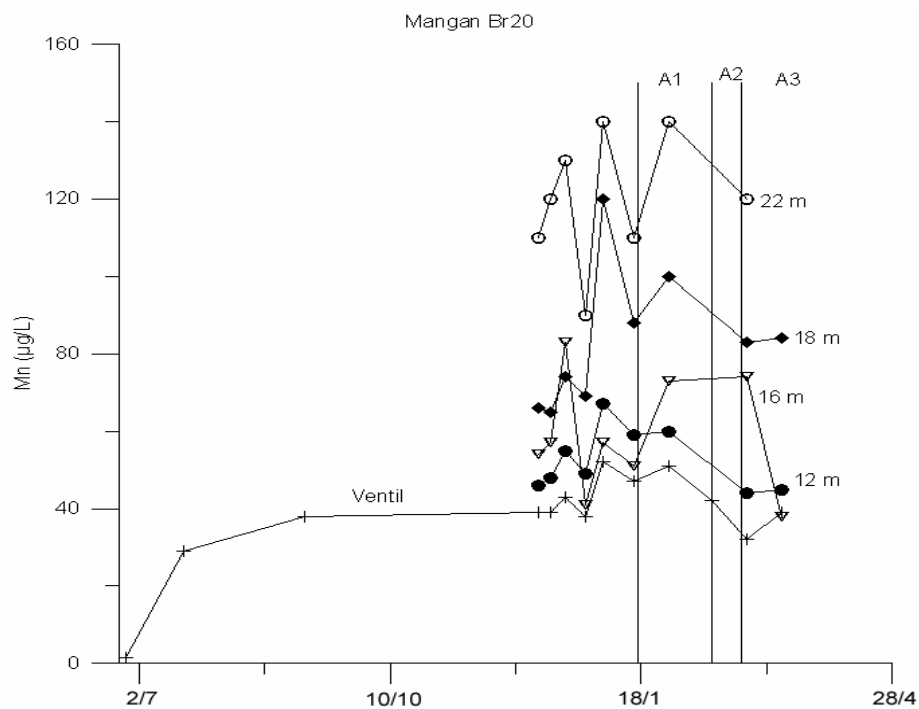
De olika mätpunkterna visade lite varierande djupprofiler för redoxpotentialen. I plaströren sjönk redoxpotentialen stadigt med djupet medan ett mer komplicerat mönster återfanns i brunnarna. Inga tendenser kunde urskiljas och redoxpotentialen låg för plaströren inom intervallet 100-350 mV, för Br20 och 21 i intervallet 200-300 och för Br10 inom intervallet 200-400 (se Bilaga 4).

Temperaturen på brunnsvattnet var stabil med medelvärde på 6,5°C för Br20 och 21 och 6,4 för Br10. I plaströren ökade temperaturen från 5,8 i medel på de djupaste nivåerna till 6,3 på de ytligaste. Medeltemperaturen av alla nivåer var 6,0 för bägge rören. En kallare period i mitten av januari gav tydliga temperatursänkningar i de två plaströren, se Bilaga 5.

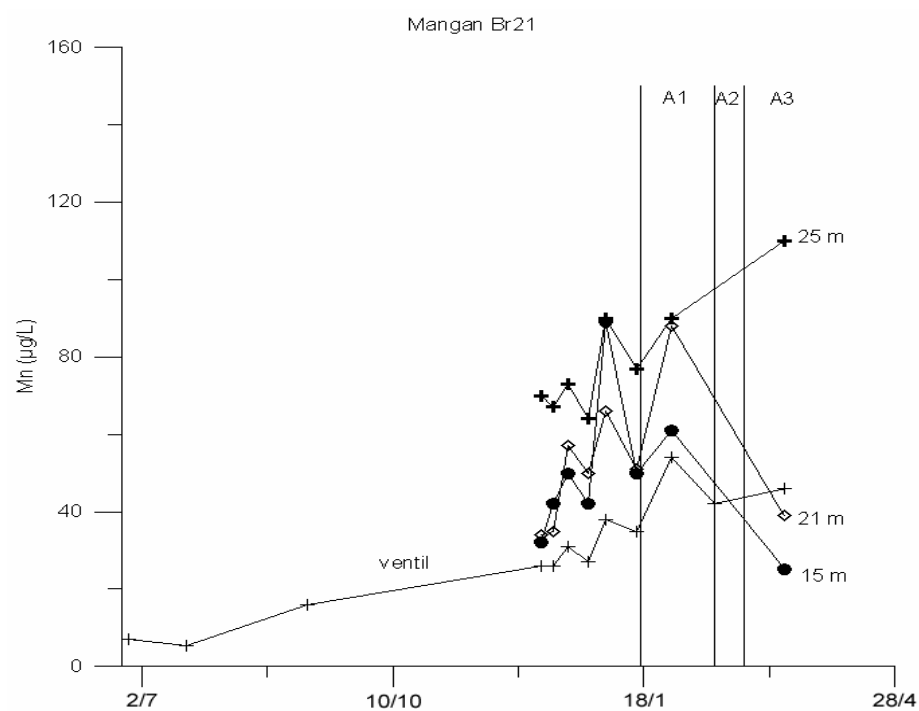
#### 4.1.4 Mn-halt i brunnarna

Figur 28 – 30 visar resultaten från mangananalyserna utförda på ALcontrol. Mätosäkerheten uppges av företaget till 25 % av aktuellt mätvärde.

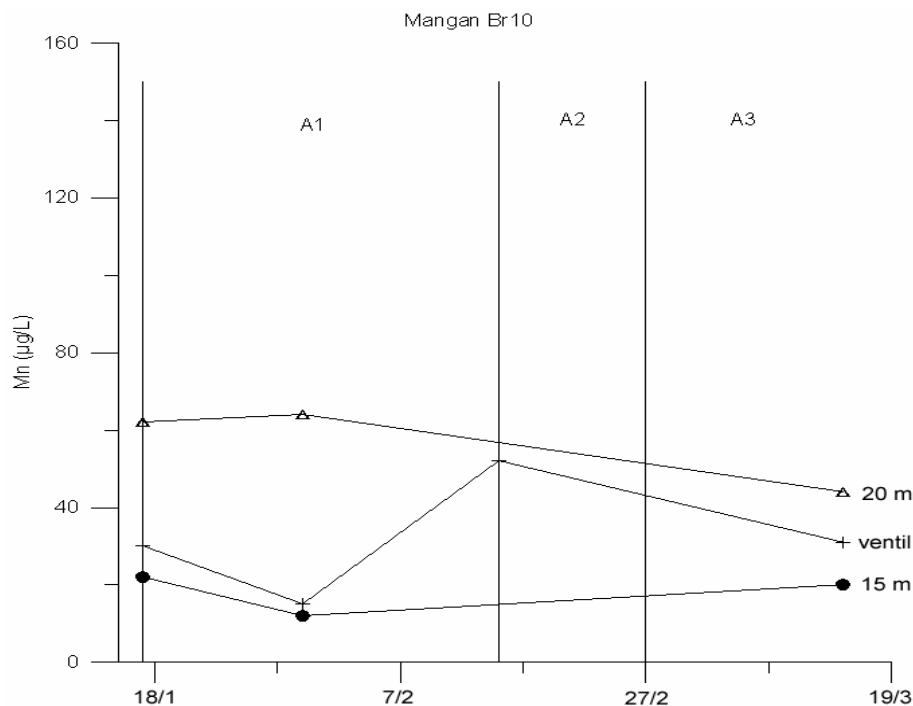




**Figur 28.** Manganhalt i på olika nivåer i renvattenbrunnen Br20 före och under återinfiltration i bassängerna A1, A2 och A3.



**Figur 29.** Manganhalt i på olika nivåer i renvattenbrunnen Br21 före och under återinfiltration i bassängerna A1, A2 och A3.



**Figur 30.** Manganhalt i på olika nivåer i råvattenbrunnen Br10 under den period brunnen var i bruk.

## 4.2 SALTFÖRSÖKEN

### 4.2.1 Saltförsök 2007-02-06, bassäng A1

Salt uppmättes i Br20, BpE, Rb0616, Rb0617 och Rb0618. Ur genombrottskurvorna har första ankomsttid och tid för passerande av högsta koncentrationen uppskattats grafiskt (se Tabell 10-12). Exempel på genombrottskurvor ges i Bilaga 6. Tid för första saltankomst i de olika rören visas i kartorna intill tabellerna. Alla observationsrören är grunda (5-6 m) och i BpB och BpE gjordes mätningar precis under grundvattenytan. I brunnarna gjordes mätningar på det samlade vattnet i ventilen. Osäkerheterna är +/- 10 minuter eftersom mätningar gjordes ungefär var tionde minut, för första ankomst kan osäkerheten vara upp till 10 minuter för Br20 och Rb0616 då dessa punkter är svåra att bestämma. I tabellen anges tid i minuter från försökets början då första ökningen i halten sågs och tid då högsta halten passerade.

I Rb0616 där tre pulser kunde detekteras anges första pulsen som också var den största. Den kontinuerliga mätningen i Br20 visade att 12 promille av påförd saltmängd återfunnits.

**Tabell 10.** Saltförsök 2007-02-06. Figuren intill visar första saltankomst.

rör	$t_{1:a}$	$t_{dom}$
Br20	30	68
Rb0616	60	96
Rb0617	14	22
Rb0618	10	15
BpE	16	43



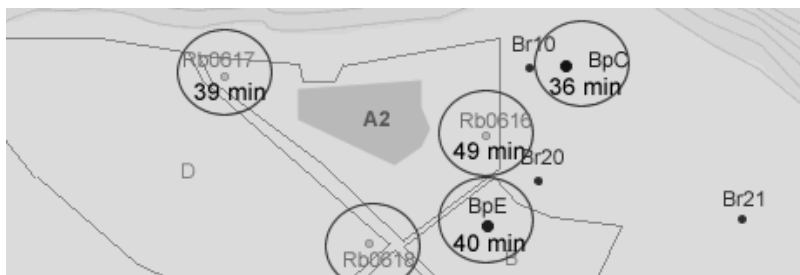
Ett saltförsök gjordes även 2007-01-23 i bassäng A. Konduktivitetmätningarna var för glesa för att ge ett heltäckande resultat men vid detta tillfälle mättes konduktiviteten även på 6, 12 och 15 m djup i BpB vilket gav en medelankomsttid på 30 minuter.

#### 4.2.2 Saltförsök 2007-02-19, bassäng A2

Höjning av konduktiviteten till följd av salttillsatsen syns tydligt i Rb0616-18 samt i BpC och diffust i BpE. Liksom ovan anges första pulsen i Rb0616. Osäkerheten är troligtvis något mindre än ovan då förloppen var långsammare och genombrottskurvorna därmed tydligare.

**Tabell 11.** Saltförsök 2007-02-19

rör	$t_{1,a}$	$t_{dom}$
Rb0616	49	79
Rb0617	39	62
Rb0618	odefinierad	221
BpC	36	76
BpE	40	105



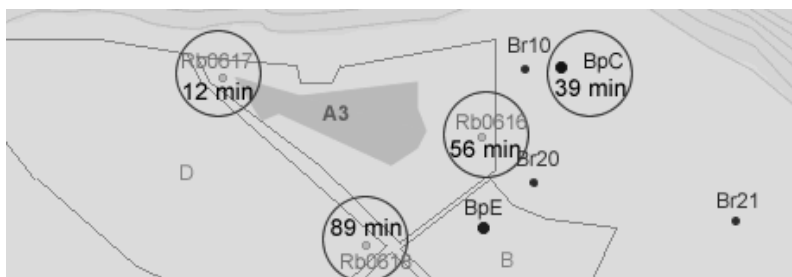
Genombrottskurvan från BpC skulle kunna tolkas som två pulser där den ena kommer efter ungefär en halvtimme och den andra efter en timme.

#### 4.2.3 Saltförsök 2007-03-02, bassäng A3

250 kg NaCl tillsattes under sju minuter direkt ut i bassäng A3. Konduktivitetshöjning ses i Rb0616-18 samt i BpC. Ett diffus konduktivitetshöjning kan tydas i Br20 och ingen i BpE. Osäkerheten liksom i avsnitt 4.2.2.

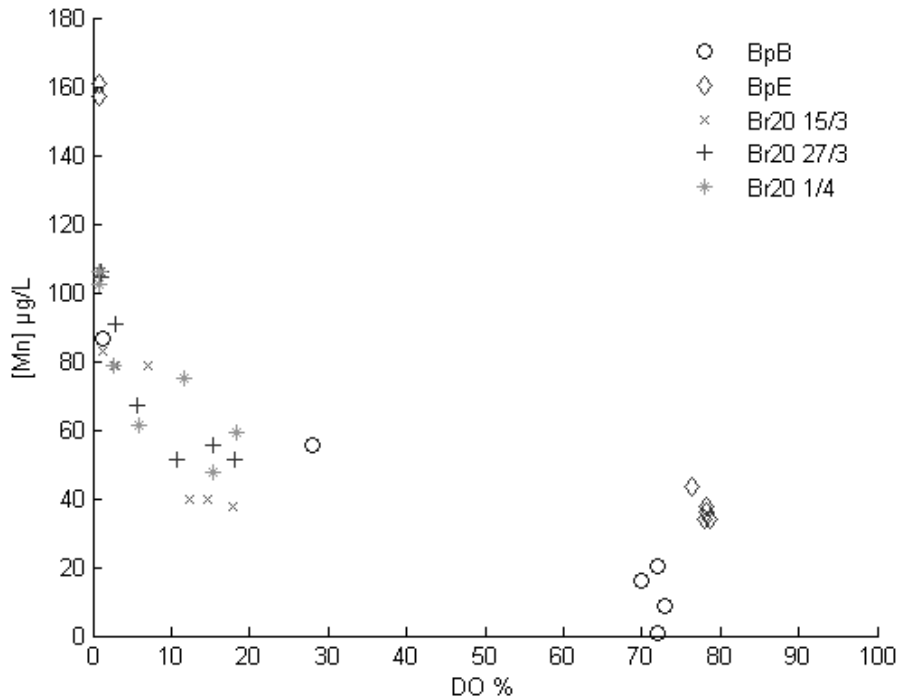
**Tabell 12.** Saltförsök 2007-03-02

rör	$t_{1,a}$	$t_{dom}$
Rb0616	56	85 resp 150
Rb0617	12	22
Rb0618	89	170
BpC	39	65
BpE	-	-



### 4.3 FOTOMETRISKT BESTÄMDA MANGANHALTER

Figur 31 visar de på Geocentrum fotometriskt bestämda manganhalterna plottade mot DO uppmätt vid respektive provtagningsstillfälle.

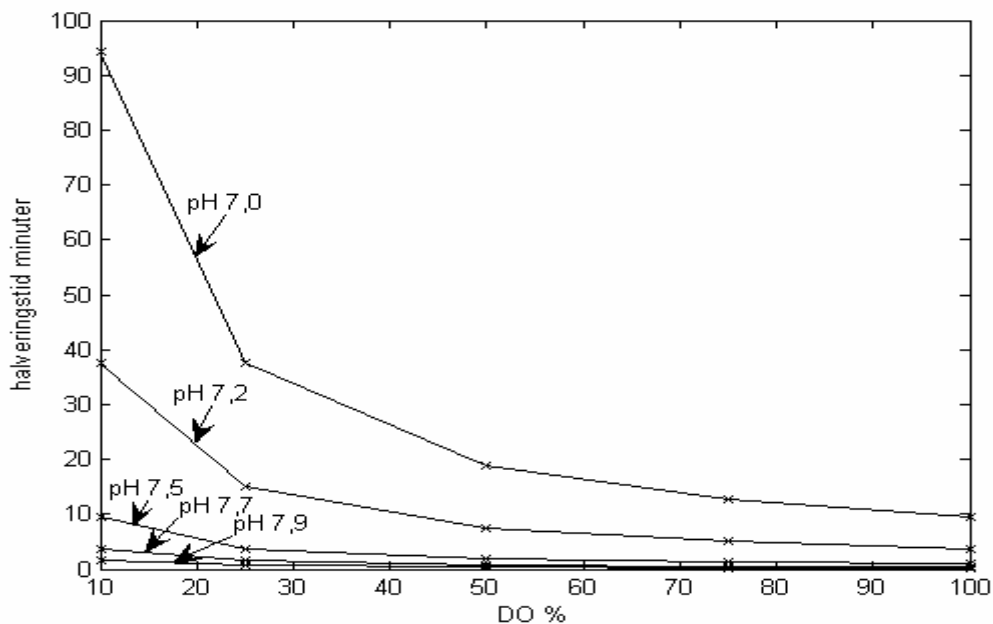


**Figur 31.** Fotometriskt bestämda Mn(II)halter plottade mot syrgashalter uppmätta vid respektive provtagningstillfälle.

Koncentrationer kalibrerade utifrån rapporterade värden från Alcontrol visade inga större förändringar i Mn-halterna jämfört med tidigare provtillfällen. På de övre nivåerna hade halterna ökat något och på de nedre hade de sjunkit något men då mätosäkerheten vad det gäller absoluta värden antas hög tillförde de ingen ny information. Däremot samvarierade höga manganhalter med låga DO-halter i alla mätpunkter.

#### 4.4 UPPSKATTNING AV ERFORDRAD UPPEHÅLLSTID

Beräkningar utifrån ekvation 24 ger snabba förlopp för oxidation av mangan. I Figur 32 visas halveringstider för manganoxidation beräknade för pH 7-7,9 och DO 10- 90 %.



**Figur 32.** Beräknade halveringstider i minuter för Mn(II)oxidation enligt ekvation 24 vid olika pH .

För de pH och DO-halter som hittas i Årboheden visade beräkningarna att manghalten sjönk under detektionsgränsen på 20 µg/L på 0,7-1,1 minuter om 80 % av renvattnet härstammade från återinfiltrationen. Varken för Långshyttan eller Ytterhogdal sjunker de av modellen beräknade halterna till den uppmätta nivån.

I Bilaga 7 visas ett urval av fyra grafer från beräkningarna. Alla fyra grafer är beräknade utifrån pH 7,5, begynnelsehalt av mangan 290µg/L och andel återinfiltrerat vatten 80 % av renvattnet. DO har varierats och var i ordning 25, 50, 75 respektive 100 % av mättnad. Hastighetskonstanten  $k$  är halverad i ett försök att efterlikna den minskade biologiska aktiviteten vid lägre temperaturer.

## 5 DISKUSSION

### 5.1 LOKAL SYRESÄTTNING AV GRUNDVATTENMAGASINET

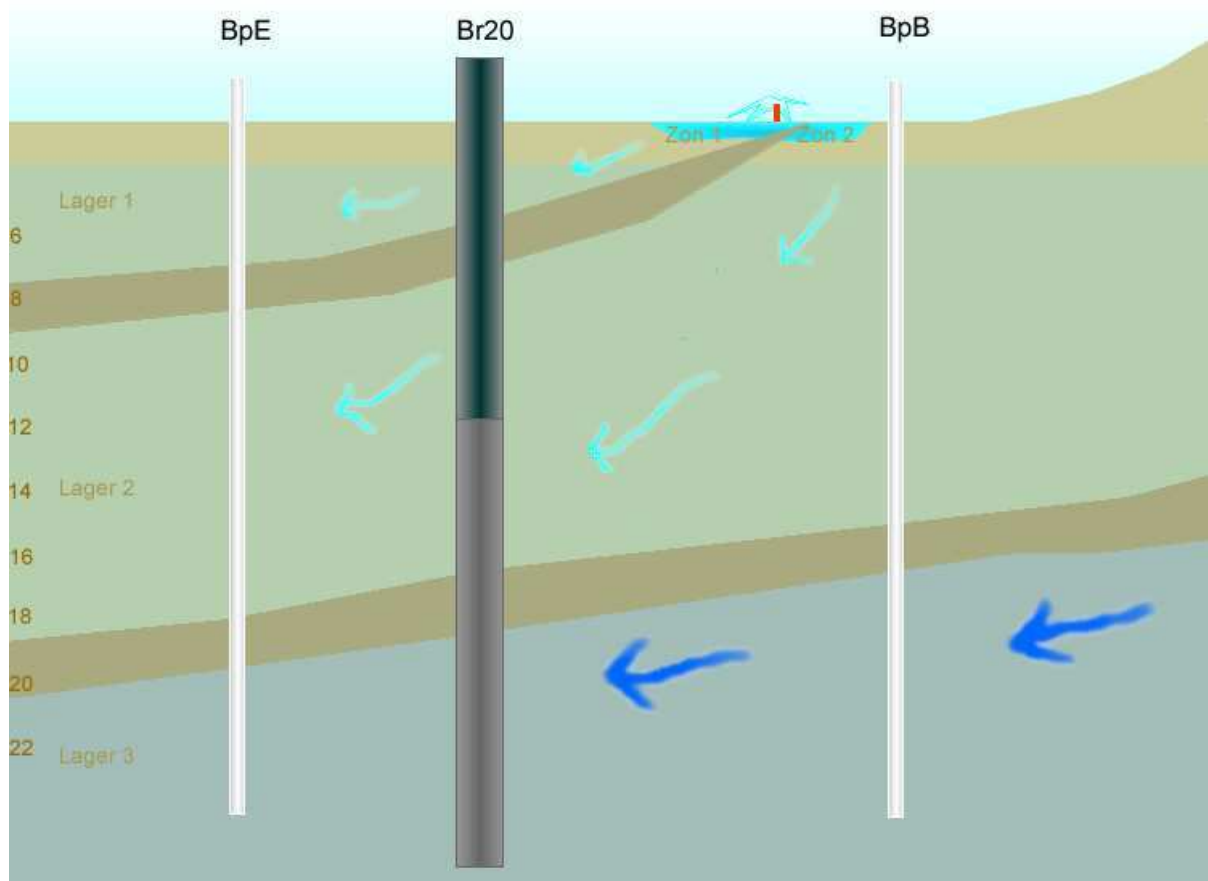
Syresättningen lyckades i de övre marklagren lokalt kring bassängen men påverkan på renvattens DO-halt var liten. En tänkbar orsak är att syre konsumerats i nedbrytningsprocesser i marken, en annan att det syresatta vattnet från Br10 inte perkolerade ner i de djupare lagren.

I de två rören BpE och BpB förblev de djupare nivåerna mer eller mindre opåverkade av återinfiltrationen, det vill säga nivåerna under 16 m för BpB och under 18 m för BpE. I Br20 syns en ökning av DO ner till 14 m djup och i Br21 syns en ökning ner till 19 m djup. Förändringarna i de nedre lagren är små och instrumentdrift kan inte uteslutas. Att djupprofilen för den elektriska konduktiviteten i plaströren omvänds under försöken visar att syresatt råvatten från Br10 med högre konduktivitet nått dessa. Att vattnet från Br10 har högre elektrisk konduktivitet beror på att det tas från större djup. Den elektriska konduktiviteten i de övre lagren i Br21 ökade till värden högre än konduktiviteten i Br10 vilket skulle kunna förklaras med att halten lösta ämnen ökat då vattnet färdats från bassängen till brunnen (se 2.1.3).

De markanta gradienterna i markvattnets DO-halt tyder på att lager med lägre hydraulisk konduktivitet finns i marken och hindrar vattnet från att nå djupare marklager så att de syresätts. Misstankar om lågkonduktiva lager fanns sedan tidigare på Midvatten baserat på geologiska undersökningar i området (se Bilaga 1). Utifrån det tydliga mönstret i plaströren tillsammans med de mindre markanta DO-ökningarna i renvattenbrunnarna, förändringarna i elektrisk konduktivitet samt resultaten från spårämnesförsöken görs här ett tolkningsförslag för hur marklagren kan se ut vilket leder till en möjlig förklaring till varför syresättningen misslyckades på större djup.

Mätdata tyder på ett övre lågkonduktivitetslager som sträcker sig genom bassäng A för att upphöra eller uppluckras i närheten av eller öster om Br20. Detta skulle förklara de två grupper av infiltrationszoner som förefaller finnas. Den södra zonen skulle då stå i förbindelse med lager 1 och den norra skulle stå i förbindelse med lager 2. Detta antagande stöds av resultaten från saltförsöken där saltvatten infiltrerat i zon 1 och 2 gav en tydlig konduktivitetshöjning i BpE medan infiltration av saltvatten enbart i zon 2 inte gav något svar i BpE. Även mätdata stöder antagandet då infiltration i bassäng A som innefattade bägge zonerna gav högre DO-halt i de två övre nivåerna 5,5 och 6,5 m i BpE än vad som uppnåddes genom infiltration i de två avgränsade varianterna A2 och A3 som uteslöt zon 1. Skillnaden låg på omkring 2 ppm.

En hög konduktivitet hos lager 3 skulle ge en bra förklaringsmodell. Br20 skulle då ta en stor del av sitt vatten därur. Under transporten upp blandas då det gamla syrefattiga vattnet gradvis ut med syrerikt återinfiltrerat vatten i lager 2 vilket skulle förklara den gradvis ökande halten DO. God vattenledande förmåga i lager 3 stöds av att större uttag vid provpumpningen ledde till ökad hårdhetsgrad (Ryttar, muntligen) vilket tyder på att mer av det äldre vattnet från åsens djupare delar togs upp snarare än att yngre grundvatten drogs in från närliggande ytliga grundvattenreservoarer. Det är dock inte möjligt att en alltför stor del av vattnet skulle kunna tas upp i de nedre metrarna av intagssilen då det skulle ha lett till större friktionsförluster och större avsänkning kring brunnen (Källgården, muntligen).



**Figur 33.** Tolkningsförslag utifrån uppmätt DO-halt och konduktivitet under försöken samt resultat från saltförsöken. Marken under brunnområdet antas ha skikt med olika god konduktivitet (i bilden representerar blått högst konduktivitet, ljusblått medelgod och brunt lägst) vilket orsakar svårigheter när det gäller syresättning av grundvattenmagasinet. Bilden är inte skalenlig och djupen är ungefärliga. Den ljusare delen av Br20 representerar intagsilen.

Att de högsta DO-halterna i Br21 hittas på 17 m djup är svårare att se en orsak till. Lagerföljden förefaller variera över korta sträckor. Att DO-halten i ventilen i Br21 ligger lägre än i den mest syresatta nivån, 17 m, medan den i Br20 ligger i nivå med det mest syresatta lagret, 12 m, tyder på osäkerheter i provtagningsmetodiken. Det skulle kunna tänkas att de nedsänkta rör i vilka provtagnings slangarna är monterade (se 3.1.1) sitter lite olika så att de i Br21 tar in vatten lokalt medan i rören i Br20 tar in ett omblandat prov från hela röret nedanför intagspunkten. DO-halterna i de övre intagsnivåerna i Br20 skulle därmed kunna vara högre än vad Figur 22 visar.

Sammanfattningsvis visar mätningarna att syresatt vatten nått renvattenbrunnarna men att resulterande syresättning är låg. En tänkbar anledning är att endast de övre lagren i grundvattenmagasinet syresätts samtidigt som de lägre lagren har bättre vattenledningsförmåga och bidrar med en majoritet av vattnet i brunnarna.

## 5.2 PÅVERKAN PÅ MANGANHALT

För att oxidera mangan behöver bakterier sammanfattningsvis en DO-halt på åtminstone 3 till 4 mg/L, i varje fall en del behöver organiskt kol och koppar för tillväxt och enzymbyggande och de flesta behöver troligtvis en period på omkring två månader för att växa till sig om förhållandena förändras till deras fördel.

Observationer i rör BpB och BpE visar att marken lokalt kring återinfiltrationsdammen syresatts till omkring 80 % vilket teoretiskt borde vara tillräckligt för att mangan ska kunna oxideras. Proverna från rören visar på höga halter mangan på de lägre ej syresatta nivåerna och låga halter på de övre syresatta. Eftersom inga provtagningar finns före försökens början i observationsrören BpB och BpE går det dock inte att säga säkert att syresättningen orsakat Mn(II)oxidation då det är tänkbart och även troligt att vattnet i de övre lagren redan tidigare hade en lägre Mn-halt. Intressant hade varit att veta hur mycket lägre. Renvattnet bestod alltså antagligen av ett blandvatten redan innan försöken. Även om DO-halterna låg lika lågt på alla djup ökade Mn-halten mot djupet i renvattenbrunnarna vilket tyder på en övergång till ett äldre grundvatten.

Flödet av behandlat vatten i renvattenbrunnarna är enligt syrgasmassbalansen som mest 24 L/s under försöken vilket motsvarar ca 7 % av renvattnet. Även om Mn(II)oxidationen vore fullständig i dessa 24 L/s skulle förändringen försvinna i naturliga variationer och mätosäkerhet, särskilt med tanke på att vattnet på de övre syresatta nivåerna redan innan visade lägst Mn-halter i renvattenbrunnarna.

### 5.2.1 Laborationerna

En misstanke finns om att två av värdena i kalibreringskurvan för klorid - konduktivitet i Figur 16 kan ha blandats ihop men kurvans korrelation är ändå relativt hög och resultatet tyder på att konduktiviteten är proportionell mot salthalten. Kloridlaborationen visar att mätning av konduktivitet är ett bra verktyg för att spåra utbredning av salt. Problem med att detektera saltet kan uppstå om bakgrundshalten är hög. Den naturliga kloridhalten i Lennheden är dock enligt kloridlaborationen låg, bakgrundsprovet visade 0,1 mM Cl<sup>-</sup>. Däremot finns en risk att saltvattnet blir immobiliserat mellan täta skikt (se Dahné, 2007).

Titrationen avbröts lite för tidigt vilket gör att lutningen på den övre delen av kurvan, vilken hade underlättat i bestämningen av inflektionspunkten, inte kunde ses. I övrigt var titreringskurvorna dock väldefinierade och felet vid bestämning av inflektionspunkten borde ligga inom 100 µL vilket motsvarar 1 - 5 % av koncentrationen. Pipetterna hade i sig hög noggrannhet och de största felet vid tillsats kommer antagligen från att droppar kan ha fastnat på elektroden eller kärlets väggar. Då kurvorna visar ett jämt förlopp bör felet inte vara alltför stort.

Mätosäkerheten i den fotometriska laborationen antas vara stor för de absoluta värdena då kalibrering mot kända koncentrationer gav orimligt höga värden. Kalibreringen mot Alcontrols angivna Mn-koncentrationer är troligtvis bättre men inte pålitliga. Orsaken till de höga värdena från laborationen på Geocentrum kan vara att någon av lösningarna blandats felaktigt eller att någon kemikalie var gammal. Skillnaden kan också ligga i apparaturen. Relativt sett var noggrannheten bättre. Av de 82 dubbelprover som togs skiljde sig absorptionsen hos 6 par åt med 0,001 och ett par med 0,002. Fotometern hade upplösningen 0,001. De felkällor som kan antas ha introducerats genom beredningen av de olika lösningarna har heller ingen betydelse relativt sett då samma lösningar användes till alla prov. Samvariationen mellan låg DO-halt och hög manganhalt är därför betydligt säkrare.

### 5.2.2 Uppehållstidens betydelse

Modellen ger snabba oxidationsförlopp särskilt vid hög DO-halt. Fältnätningen i Årbohenden gav en DO-halt på 80 – 90 % i renvattenbrunnarna vilket ger en mycket kort halveringstid på knappa minuten. Inga värden på DO finns för Ytterhogdal eller Långshyttan men eftersom



Mn(II)oxidation enligt teoriavsnittet anses kräva en DO-halt på åtminstone 3- 4 ppm antas hastigheterna vara höga även för dessa anläggningar. Modellansatsen gav därför begränsat med information om tidsskalan för processen annat än att den är kort i förhållande till uppehållstiderna. Resultatet gick inte att verifiera men då anläggningarna fungerar kan den heller inte falsifieras. Vad studien gav vid handen var en ytterligare påminnelse om vikten av att undersöka hydrologin vid planering av återinfiltrationsanläggning. Dessutom sågs betydelsen av stort bakterieantal vilket tyder på att tiden för etablering av bakteriepopulation inverkar på uppstartstiden av nya anläggningar.

Varken för Långshyttan eller Ytterhogdal sjönk de av modellen beräknade halterna till den uppmätta nivån beroende på att den andel av vattnet i brunnen som anses komma från återinfiltrerat vatten är för låg. I Ytterhogdal infiltrerades lika mycket eller mer vatten än vad som togs upp i renvattenbrunnen varför en för lågt satt andel inte kunde uteslutas. I Långshyttan däremot infiltrerades 6 L/s samtidigt som uttaget i renvattenbrunnen var 10 L/s.

En underskattning av den från saltförsöket beräknade andelen i Ytterhogdal kan ha orsakats av att hela avklingningsförloppet inte tagits med i beräkningarna eller att kloridjoner kvarhållits i marken pga. saltvattens låga densitet, se ovan. Att det simulerade vattenupptaget i renvattenbrunnen hade för hög manganhalt kan också bero på att vatten som tas upp ur råvattenbrunnen har högre halter än obehandlat vattnet i återinfiltrationsanläggningens omgivning. Det återinfiltrerade syresatta vattnet blandas med obehandlat vatten innan det tas upp i renvattenbrunnen men var i marken detta sker är svårt att säga. Kanske hinner det syresatta vattnet påverka det obehandlade så att viss manganoxidering sker även där, vilket påminner om principen bakom Vyredoxmetoden där syresatt vatten pumpas in i akviferen för att syresätta denna. För Långshyttan är någon eller en kombination av de två senare förklaringarna mest rimlig eftersom mer renvatten togs upp än vad som infiltrerades av råvatten.

Den tvåmånadersperiod med förhöjda manganhalter som observerades i renvattnet i Ytterhogdalsanläggningen efter drifttagandet av den nya bassängen stämmer med den uppstartstid som iakttagits i liknande anläggningar. De försök som följts här avbröts efter två månader. Under de två månader som följde gjordes försök med återinfiltration i tre långsmala bassänger norr om bassäng A, alldeles intill åsbranten. Inte heller dessa försök gav vare sig högre syresättning av grundvattnet eller lägre manganhalter. Den sammanlagda försöksperioden blev därmed fyra månader och den uteblivna sänkningen av manganhalten beror därmed troligtvis inte på att en manganoxiderande process inte hann starta upp utan på att förutsättningen för en sådan i form av tillräcklig syresättning av grundvattnet inte uppnåddes.

## 6 SLUTSATSER

- Återinfiltrationsanläggningen i Lennheden gav inte önskad syresättning av renvattnet. Troligtvis berodde detta på betydande skillnader i hydraulisk konduktivitet hos olika lager i marken.
- En samvariation mellan hög halt löst syrgas och låg manganhalt kunde ses.
- Det kunde inte sägas om den syresättning som uppnåddes i de övre marklagren ledde till fastläggning av mangan då inga uppgifter om manganhalten före syresättningen fanns.
- Det är viktigt att försäkra sig om att infiltrerat syresatt vatten når renvattenbrunnarna. Mätningar av DO-halt samt elektrisk konduktivitet kan ge indikationer på om så sker.
- Närmare studier av hastigheten hos mangan(II)oxidation ger begränsad information om funktionen hos en återinfiltrationsanläggning. Det är viktigare att förutsättning i form av tillräcklig syresättning skapas för att en process på sikt ska kunna komma igång.

## 7 REFERENSER

### 7.1 TRYCKTA

Brady, N.C., Weil R.R., 2002, *The Nature and Properties of Soil* 13<sup>ed</sup>, Prentice Hall, New Jersey

Bydén, Larsson, Olsson, 1992, Mäta vatten, *Undersökningar av sött och salt vatten*, Institutionen för miljövard och Oceanografiska institutionen Göteborgs universitet, Graphic Systems, Göteborg

Dahné, J., 2007, *Grundvattenmodellering vid en återinfiltrationsanläggning i åsakvifär*, examensarbete, Miljö- & Vattenteknik, Uppsala Universitet, UPTEC W07 012

Deutsch, W.J., 1997, *Groundwater Geochemistry – Fundamentals and Applications to Contamination*, Lewis Publishers, New York

Diem, D., Stumm, W., 1984, *Is dissolved Mn<sup>2+</sup> being oxidized by O<sub>2</sub> in absence of Mn-bacteria or surface catalysts?* *Geochimica et Cosmochimica Acta*, sid. 1572-1573

Drever, J.I., 1997, *The Geochemistry of Natural Waters – Surface and groundwater environments*, 3<sup>ed</sup>, Prentice Hall, New Jersey

Entrambasaguas, M., opubl., 2007, *Falu Energi & Vatten AB, Årbohedens vattentäkt, Funktionsoptimering*, ännu ej publicerat material

Eriksson, E., Gustafsson, Y., Nilsson, K., 1970, (redaktörer), *Grundvatten*, PA Norstedt & Söners förlag, Stockholm

Eriksson, E., Khunakasem, V., 1970, *Grundvattnets kemi*, avsnitt i *Grundvatten*, PA Norstedt & Söners förlag, Stockholm

Freeze, R.A. & Cherry, J.A., 1979, *Groundwater*, Prentice Hall, New Jersey

Gounot, A-M., 1994, *Microbial oxidation and reduction of manganese: Consequences in groundwater and applications*, *FEMS Microbiology Reviews* 14 (1994) sid. 339-350

Grip, H., Rodhe, A., 2003, *Vattnets väg från regn till bäck*, 3<sup>e</sup> uppl., Hallgren & Fallgren Studieförlag, Uppsala

Gustavsson, E., 2005, *Järnets förekomst i grundvattnet i isälvsavlagringar i Dalarna: Bakgrundshalter och rörmaterials inverkan vid grundvattenprovtagning*, examensarbete, Miljö- & Vattenteknik, Uppsala Universitet, UPTEC W05 045

Gustavsson, J.P., Jacks, G., Nilsson, M., & Simonsson, M., 2003, *Soil and water chemistry*, avdelningen för markkemi och jordmånslära, institutionen för markvetenskap, SLU, Uppsala

Hallberg, O.R., Martinell, R., 1976, *Vyredox – In Situ Purification of Ground Water*, *Ground Water* vol. 14, No 2, sid. 88-93

Hem, J.D., 1985, *Study and interpretation of the Chemical Characteristics Natural Waters*, 3<sup>ed</sup>, Government printing office, United States

- Herbert, R., 1999, *Sulfide oxidation in mine waste deposits –A review with emphasis on dysoxic weathering*, MiMi 1999:1, ISSN 1403-9478, ISBN 91-89350-06-5, Stockholm
- Hjelmkvist, S., 1966, *beskrivning till bergrundskarta över kopparbergs län*, Kartografiska institutet, Stockholm
- Howard, A.G., 2004, *Aquatic Enviromental Chemistry*, Oxford University Press, Oxford
- Jönsson, Wikström, 2003, *Vattenbehandling genom återinfiltration i filterbäddar med skikt av krossad kalksten*, VA-forsk rapport Nr 6 februari 2003, Svenskt Vatten AB
- Katsoyiannis, I.A., Zouboulis, A.I., 2004, *Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic considerations and product characterisation*, Water Research 38 (2004) sid 1922-1932
- Knutsson, G., Morfeldt, C.O., 2002, *Grundvatten, teori & tillämpning*, AB Svensk Byggtjänst, Svenskt Tryck AB, Stockholm
- Li, D., Zhang, J., Wang, H., Yang, H., Wang, B., 2005, *Operational performance of biological treatment plant for iron and manganese removal*, Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA, vol. 54, sid. 15-24
- Mazor, E., 2004, *Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology*, 3<sup>ed</sup>, Marcel Dekker Inc., New York
- Midvatten AB opubl., 2007, *Dokumentation av hydrogeologisk undersökning inom projektet vattentäkt Lennheden*, ännu ej publicerat material
- Morgan, J.J., 2004, *Kinetics of reaction between O<sub>2</sub> and Mn(II) species in aqueous solutions*, Geochimica et Cosmochimica Acta vol. 69 No.1 sid. 35-48
- Nico, P., Anastasio, C., Zasoski, R., 2002, *Rapid Photo-oxidation of Mn(II) Mediated by Humic Substances*, Geochimica et Cosmochimica Acta vol.66 No. 33 sid. 4047 – 4056
- Nordell, P.O., 2007, *Landformer och jordarter omkring Dalälven mellan Bäsna och Båtsta*, Midvatten AB Borlänge. Ej ännu publicerat material.
- Olsson, G., 1962, *Rullstensåsarna och deras utnuttjande i Kopparbergs län*, Länsutredning för kopparbergs län, Falu Nya Boktryckeri AB, Falun
- Pacini, V.A., Ingallinella, A.M., Sanguinetti, G., 2005, *Removal of iron and manganese using biological roughing up flow filtration technology*, Water Reaserch 39, 4463 – 4475
- Ryttar, P.A., 1998, *Härjedalens kommun, Ytterhogdal, Återinfiltrationsförsök med kalkstensgryn*, GVT, Borlänge
- Scott, D.T., Mcknight, D.M., Voelker, B.M., Hrcir, D.C., 2002, *Redoxprocesses controlling manganese rate and transport in a mountain stream*, Environ. Sci. Thechnol. 36, 453 – 459

Strömberg, J., 2006, *Hedemora Energi, Långshyttans vattentäkt i Kämpbo, Behandlingsförsök och ombyggnad av återinfiltrationsanläggningen*, Midvatten AB, Borlänge

Stumm, W., Morgan, J.J., 1996, *Aquatic Chemistry*, Wiley Interscience, New York

Stumm, W., Morgan, J.J., 1981, *Aquatic Chemistry – An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, Wiley Interscience, New York

Tebo, B., Johnson, H., McCarthy, J., Templeton, A., 2005, *Geomicrobiology of manganese(II) oxidation*, TRENDS in Microbiology vol.13 No.9, sid. 421-428

Thorstensson, L., 1987, *Kemiska bekämpningsmedel - transport, bindning och nedbrytning i marken*, Växt Eko, Aktuellt från lantbruksuniversitetet nr 357, SLU Info/Redaktionen

*Vattenbehandlingsmetoder- en bok om dricksvatten, badvatten och processvatten*, Vattenteknik AB, 2002, Malmö, ISBN 91-630-1072-0

Wikner, Fogdestam, Thunholm, 1999, *Beskrivning till kartan över grundvattnet i Dalarnas län*, SGU, Wikströms, Uppsala

Zhang, J., Lion, L., Nelson, Y., Shuler, M., Ghiorse, W., 2001, *Kinetics of Mn(II) oxidation by Leptothrix discophora SS1*, Geochimica et Cosmochimica Acta vol. 65 No. 5 sid. 773-781

## 7.2 INTERNETKÄLLOR

Naturvårdsverket

<http://www.naturvardsverket.se/index.php3?main=/dokument/mo/modok/halsa.html>, besökt 8/1-07.

<http://www.naturvardsverket.se/index.php3?main=/dokument/lagar/bedgrund/grv/grvdok/grvred.html>, besökt 8/1-07.

SLU

<http://www-markinfo.slu.se/sve/kem/totkem/mn.html>, besökt 8/1-07.

Svenska livsmedelsverket

[http://www.slv.se/templates/SLV\\_Page.aspx?id=5202](http://www.slv.se/templates/SLV_Page.aspx?id=5202), besökt 8/1-07.

[http://www.slv.se/upload/dokument/Lagstiftning/2000-2005/2001\\_30.pdf](http://www.slv.se/upload/dokument/Lagstiftning/2000-2005/2001_30.pdf), besökt 8/1-07.

Svenskt Vatten

<http://www.svensktvatten.se/Templates/Article1.aspx?PageID=62e5ac6c-b3c7-49d3-8c82-1ed604782cd8>, besökt 5/7-07.

## 7.3 MUNTliga REFERENSER

Entrambasaguas, Manuel. Handläggare, Midvatten AB, Borlänge.

Herbert, Roger. Docent på Institutionen för geovetenskaper, Uppsala universitet, ämnesgranskare för examensarbetet.

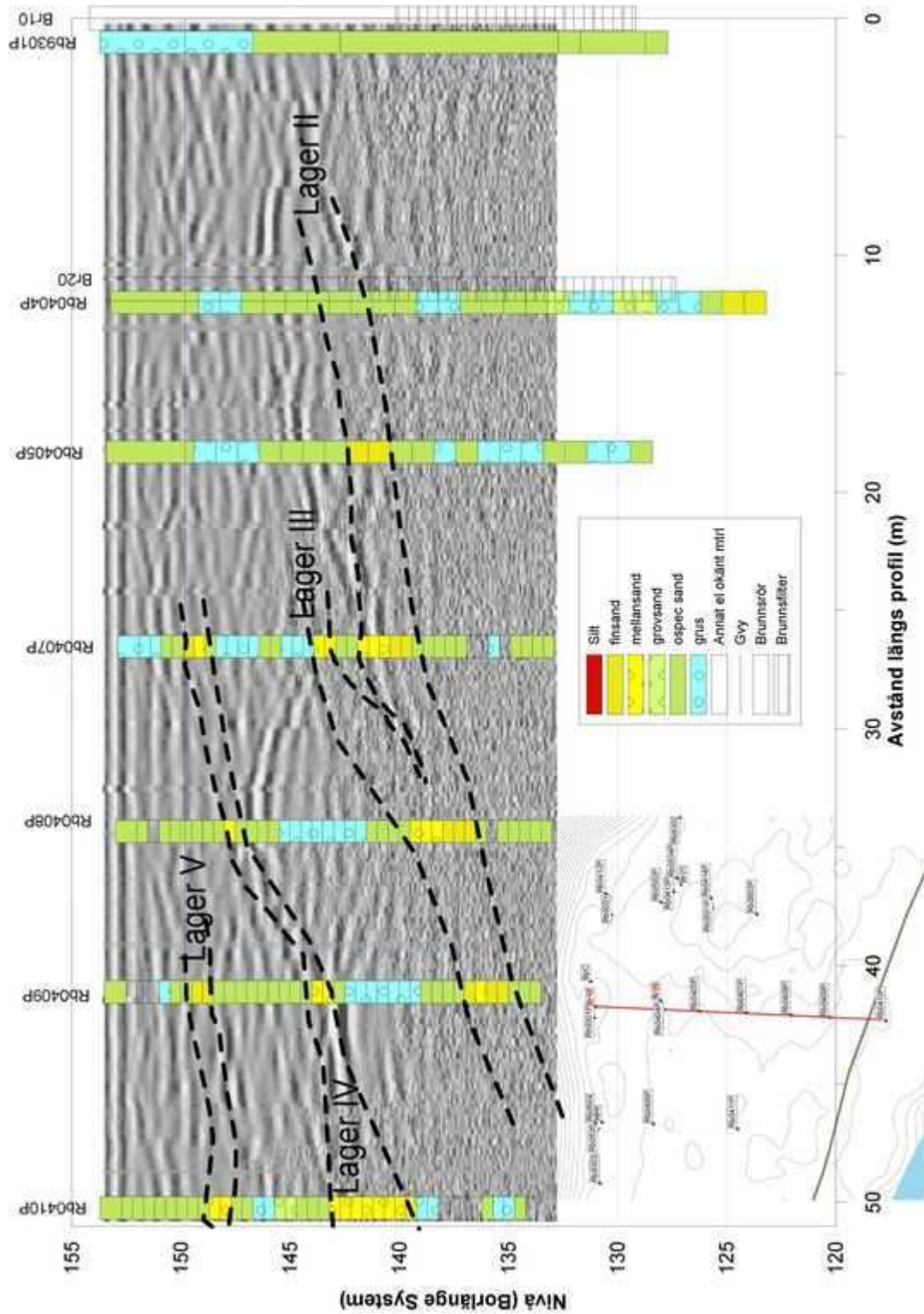
Källgården, Josef. Projektledare och handläggare, Midvatten AB, Borlänge.

Ryttar, Per-Arne. Projektledare och handläggare, Midvatten AB, Borlänge.

# BILAGOR

Legenderna i diagrammen nedan avser det djup i meter under brunnsrörets/rörets överkant där mätningarna är gjorda.

## BILAGA 1. JORDARTSPROFIL



## BILAGA 2. FÖRKLARING AV PARAMETRARNA I POWERSIMMODELLEN

*Begynnelsehalt\_MeII* → begynnelsehalt av Mn(II), dvs den manganhalt råvattnet uppvisar

*Renvattenbrunn* → Mn(II)halt hos det blandade vatten som tas upp i renvattenbrunnen

*Andel\_återinf\_vatten* → andel av det blandade vattenet i renvattenbrunnen som härstammar från återinfiltrationen

*MeII\_återinf\_vatten* → Mn(II)halt hos det återinfiltrerade vattnet.

*Meoxid* → Mn(IV)halt hos det återinfiltrerade vattnet. Filtreras bort då vattnet perkolerar genom sandmassorna.

*Oxidation* → Anger hastigheten för oxidation av Mn(II) till Mn(IV) enligt ekvation 24.

*Tempkorr* → halverar oxidationshastigheten som en grov uppskattning av den inverkan de relativt låga temperaturerna (omkring 6°C) på grundvatten i området har på den biologiska aktiviteten.

*k* → hastighetskonstant i ekvation 24 ( $7,33 \cdot 10^{13} \text{ (min} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^2)^{-1}$ ).

*Henry* → Henry's lag.

*H* → Henry's konstant.

*k\_enkel* → hastighetskonstanten i ekvation 15 ( $0,175 \text{ min}^{-1}$ ).

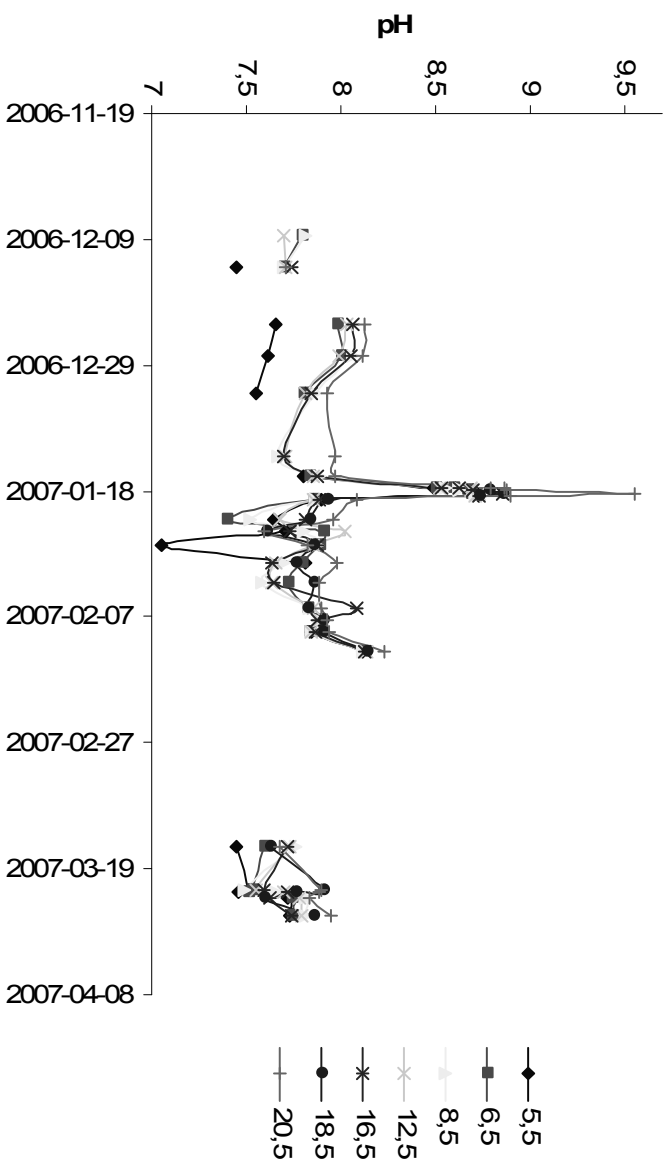
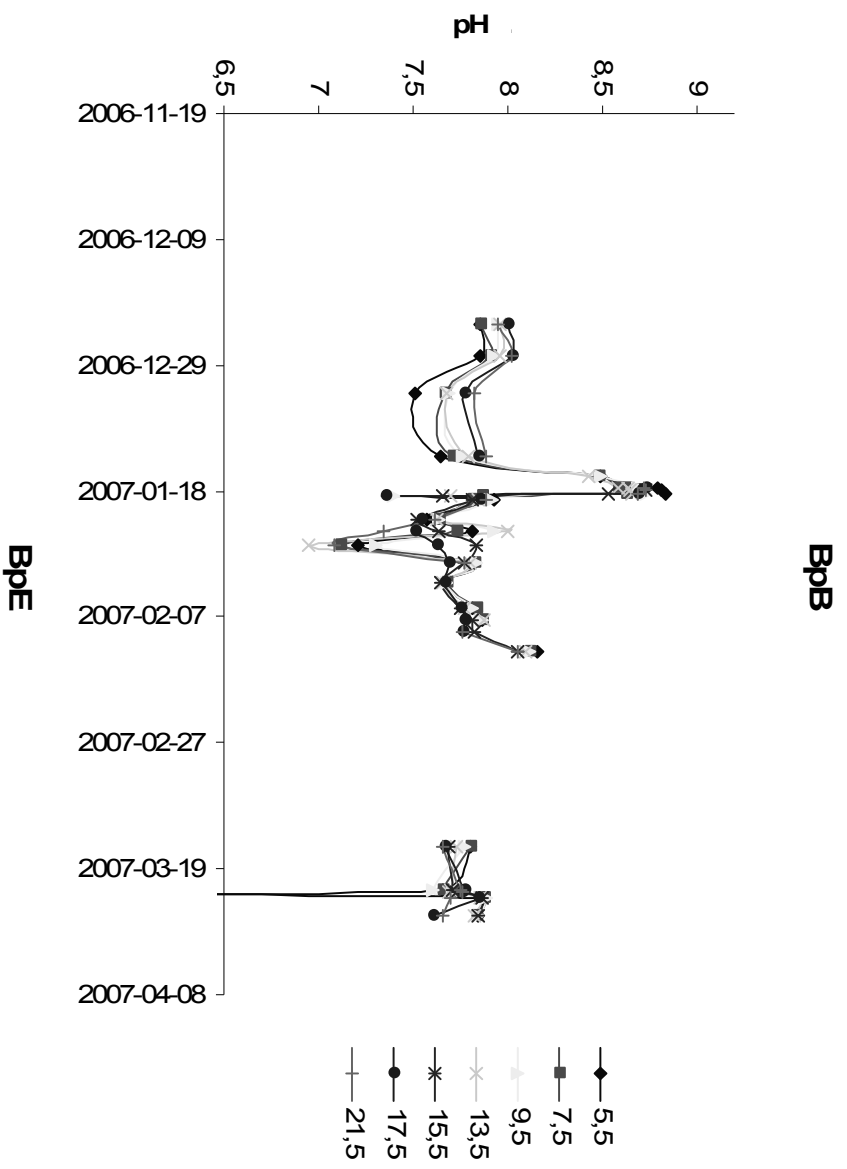
*pH* → uppmätt pH

*PO2* → halt löst syrgas uttryckt i atm.

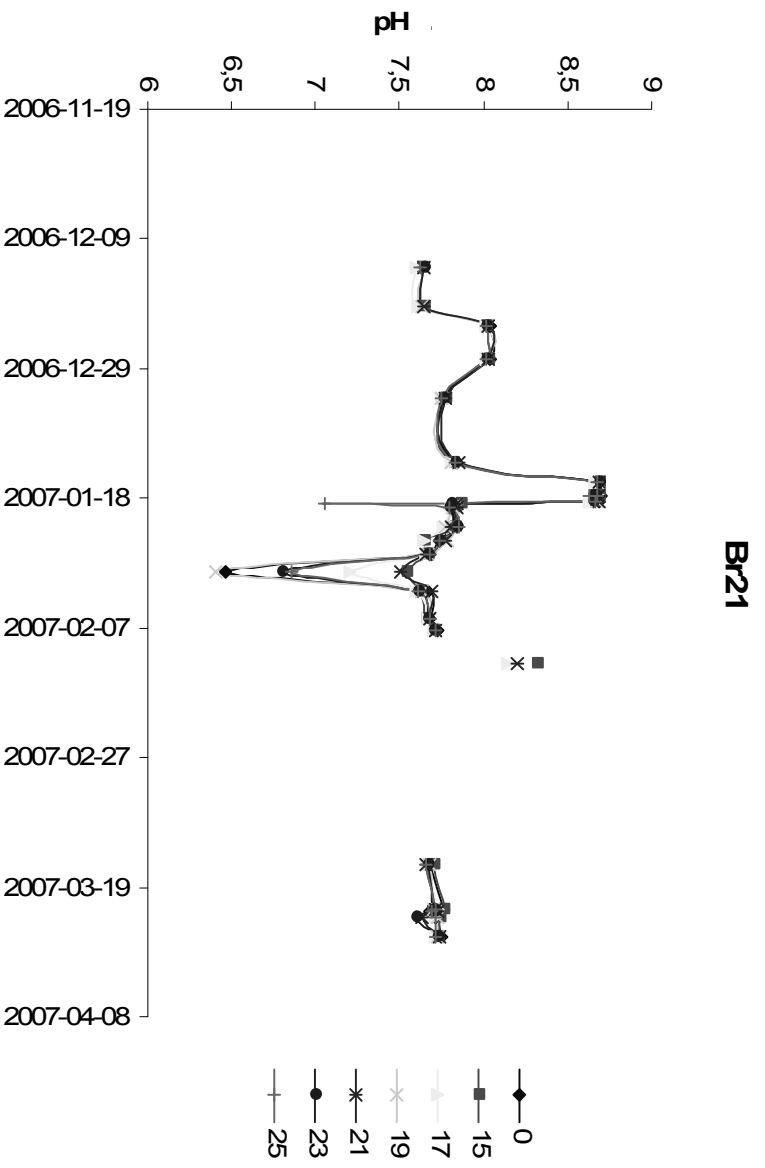
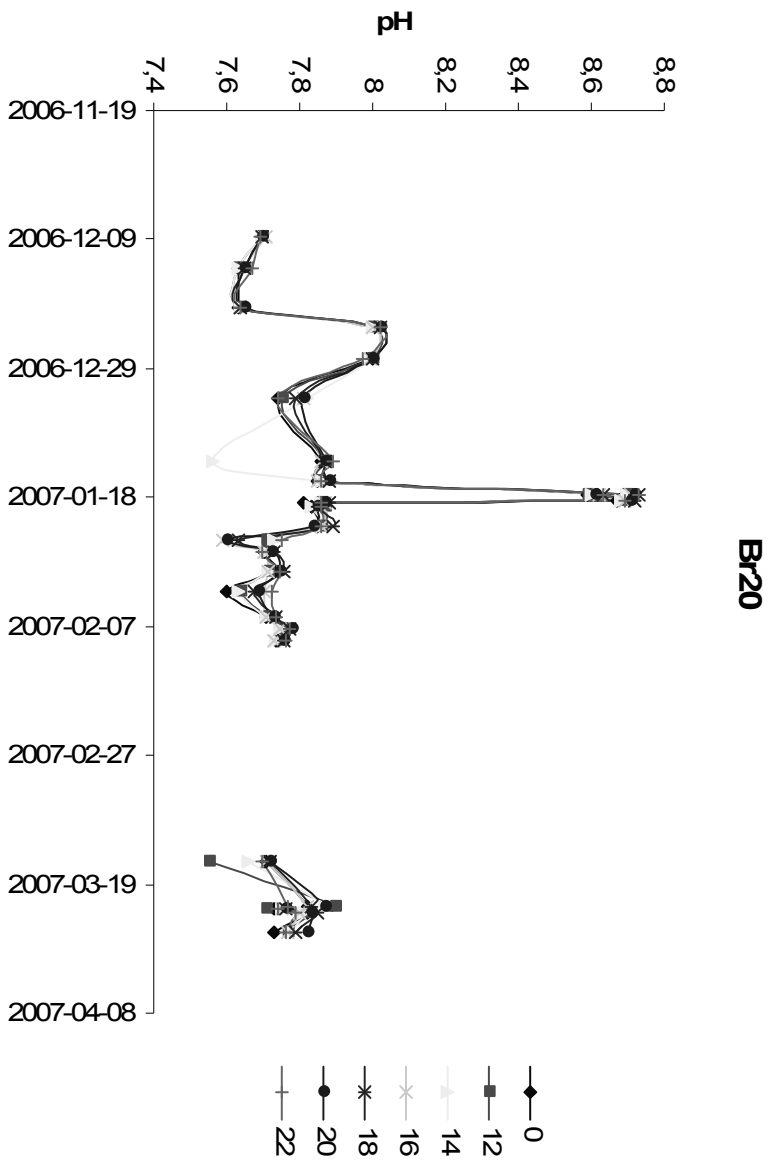
*DOproc* → halt löst syrgas uttryckt i % av mättad halt.

*DO\_mol\_per\_L* → halt löst syrgas uttryckt i mol/L.

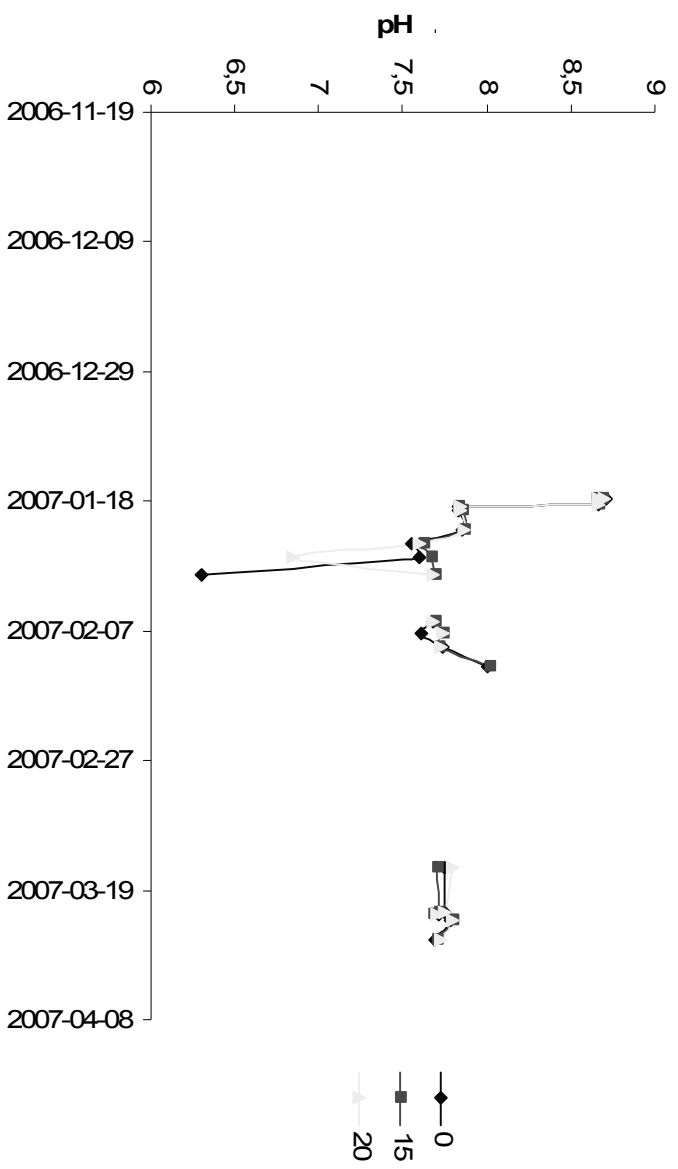
**BILAGA 3. pH**





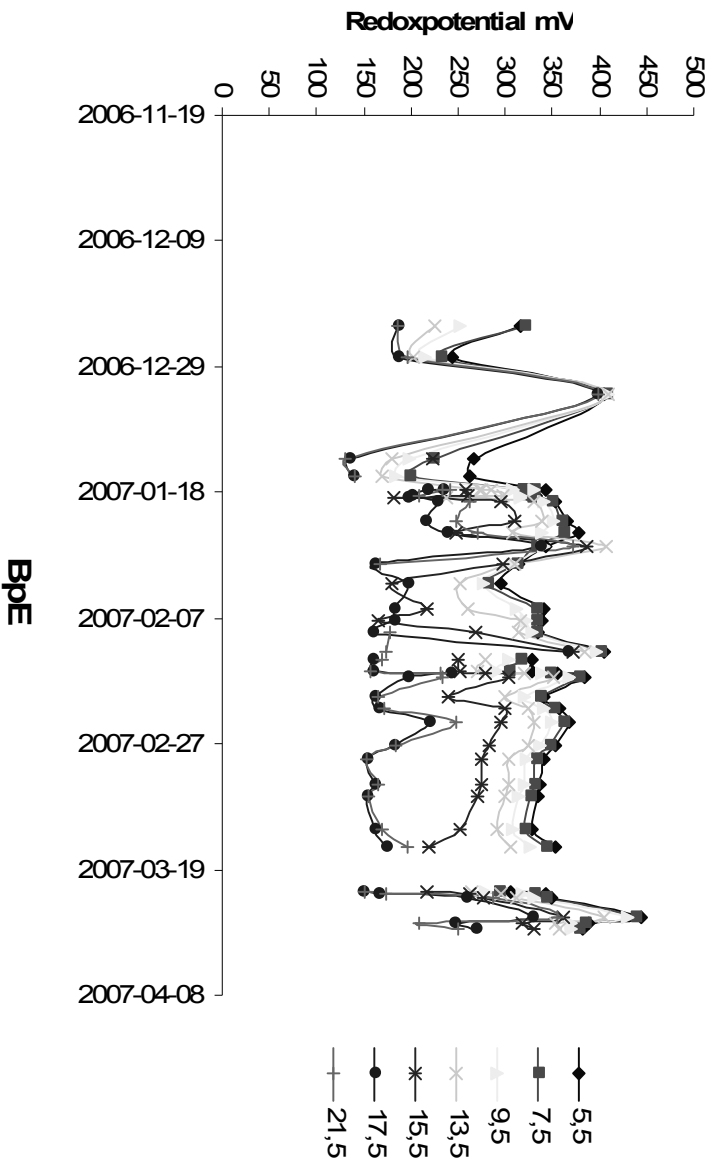


# Br10

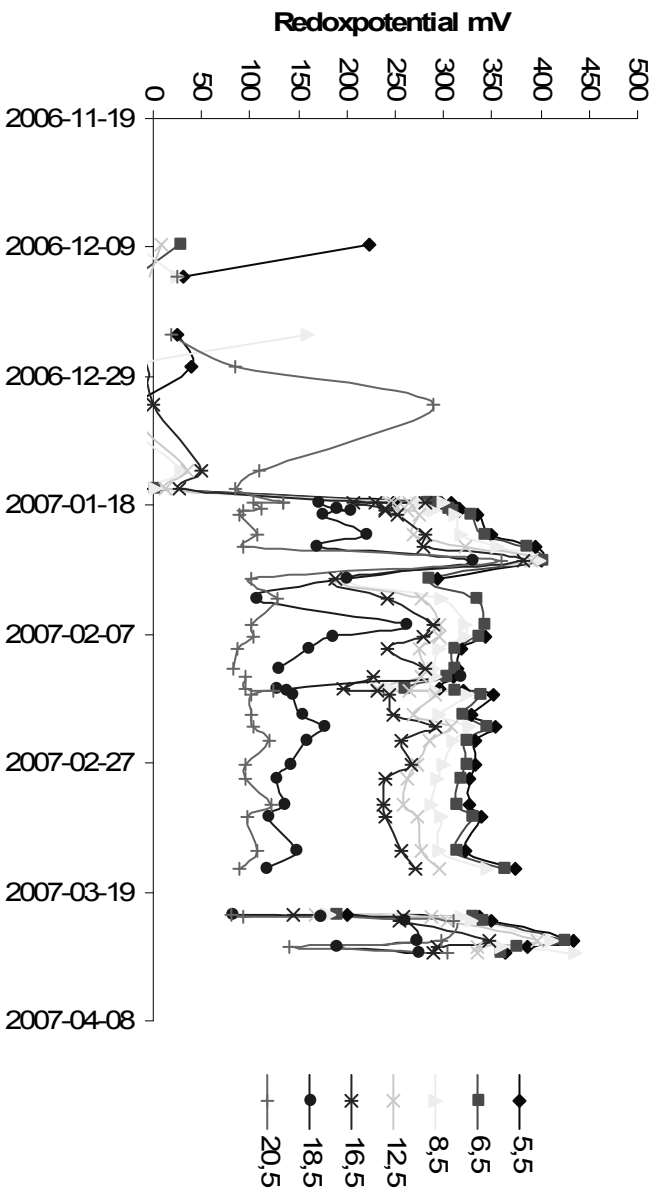


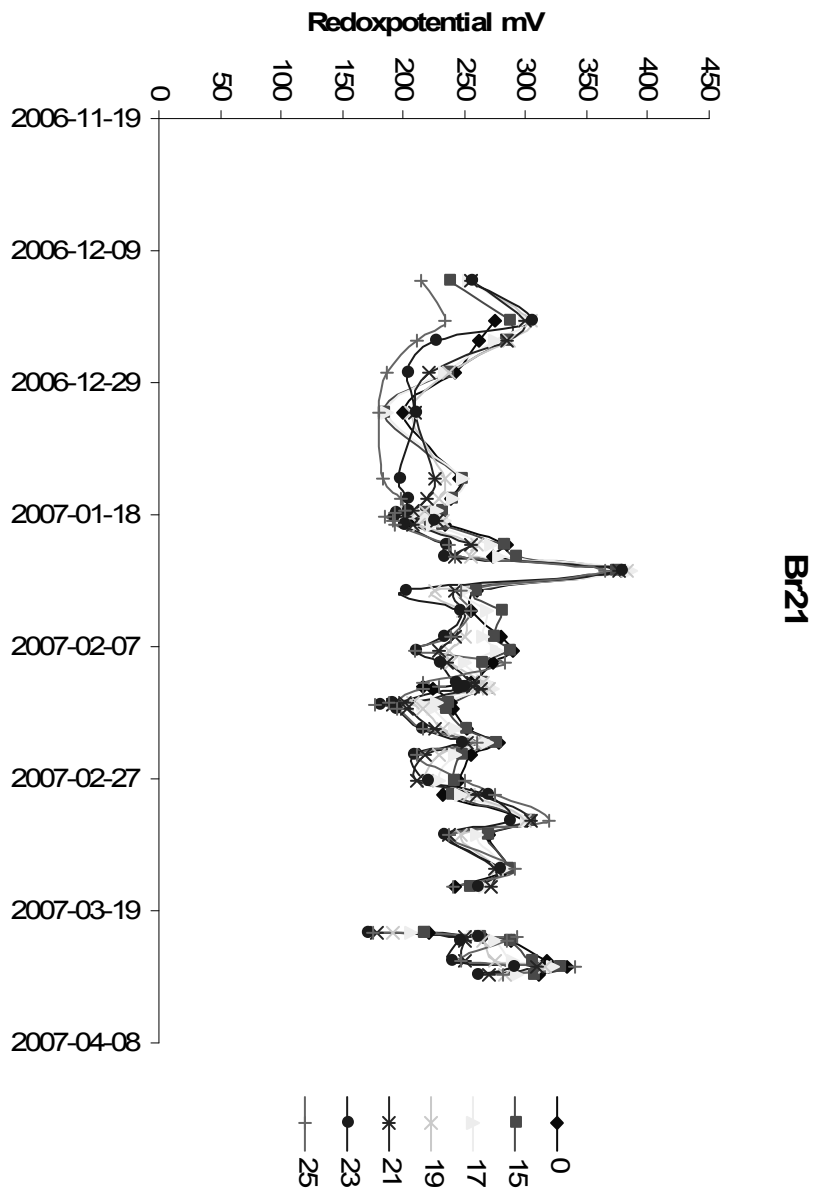
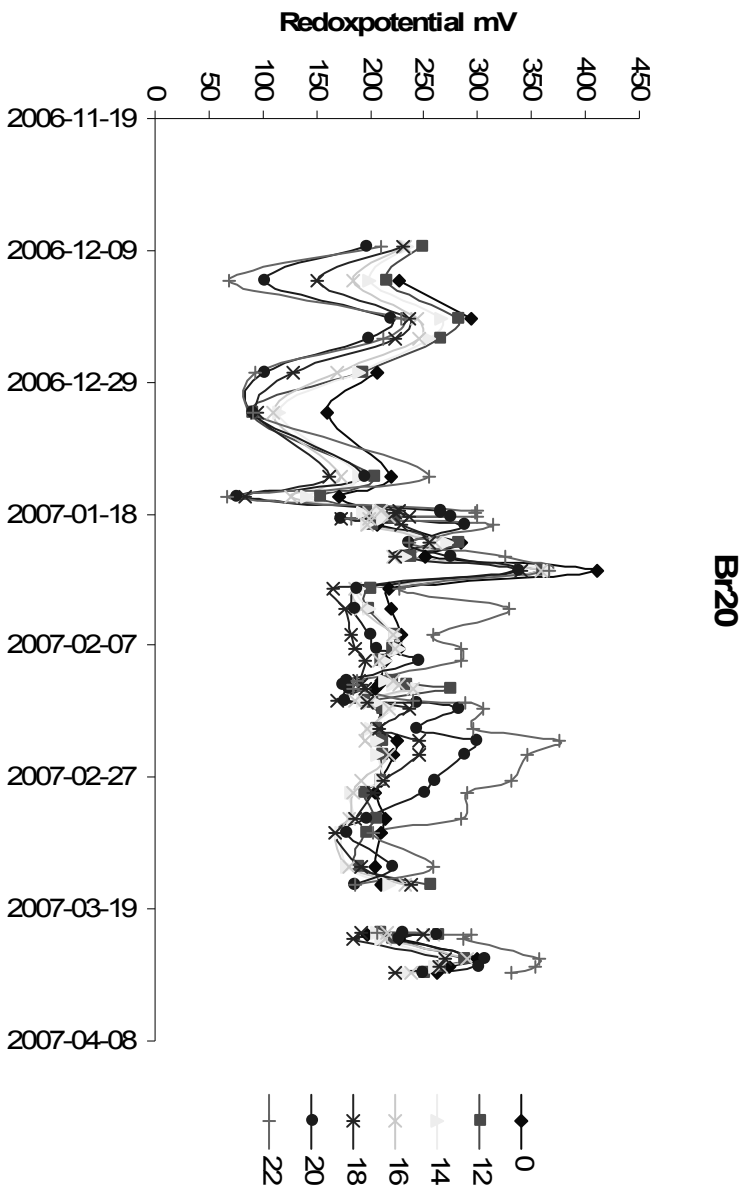
**BILAGA 4. REDOXPOTENTIAL**

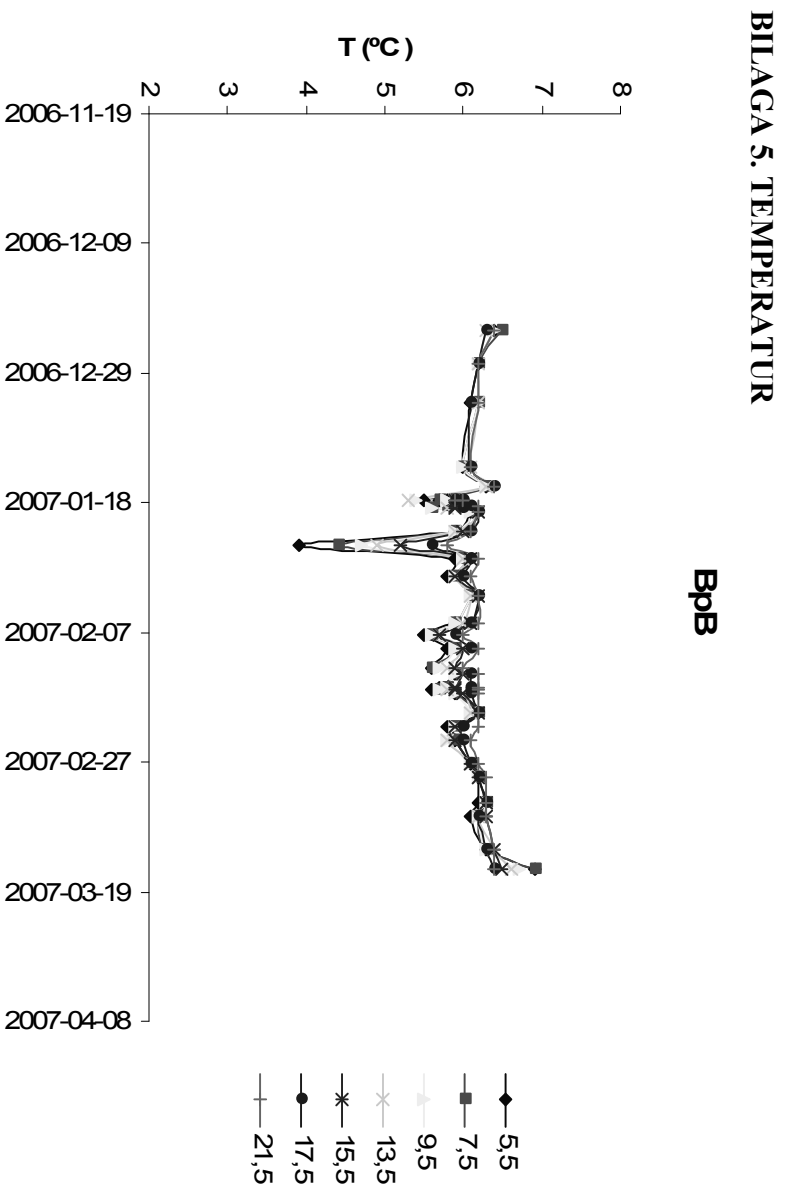
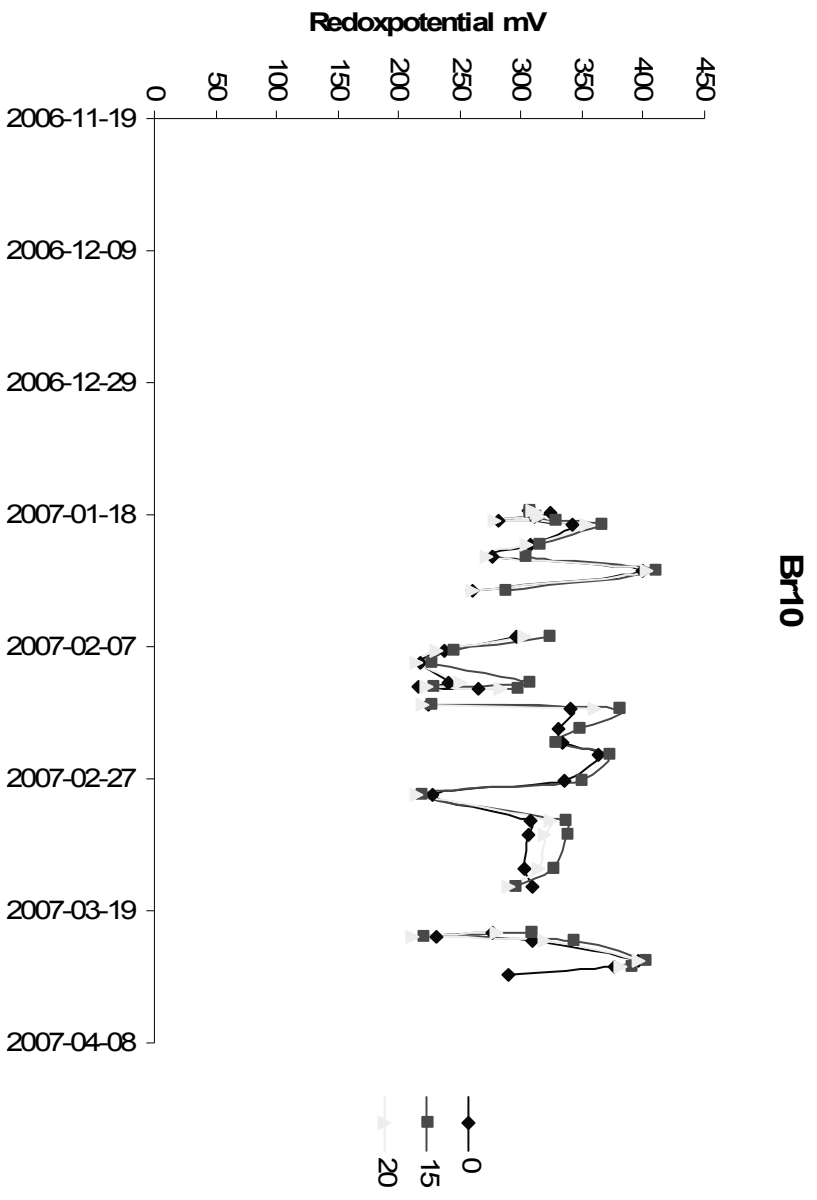
**BpB**

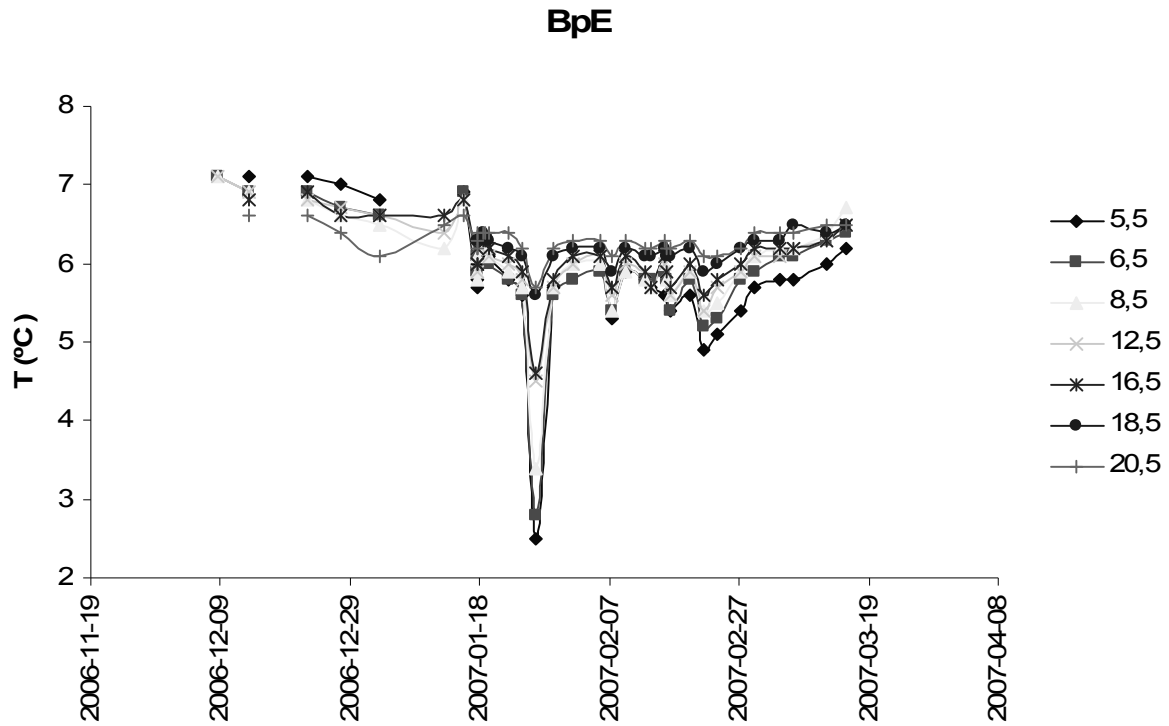


**BpE**



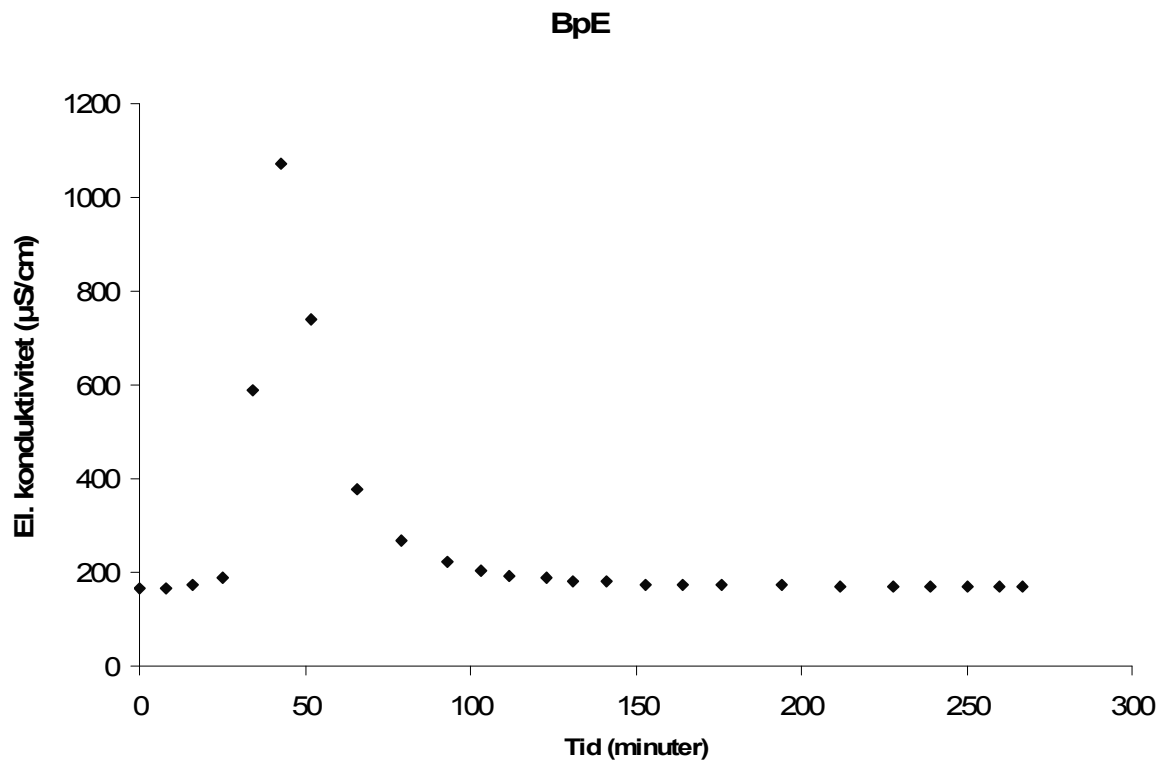




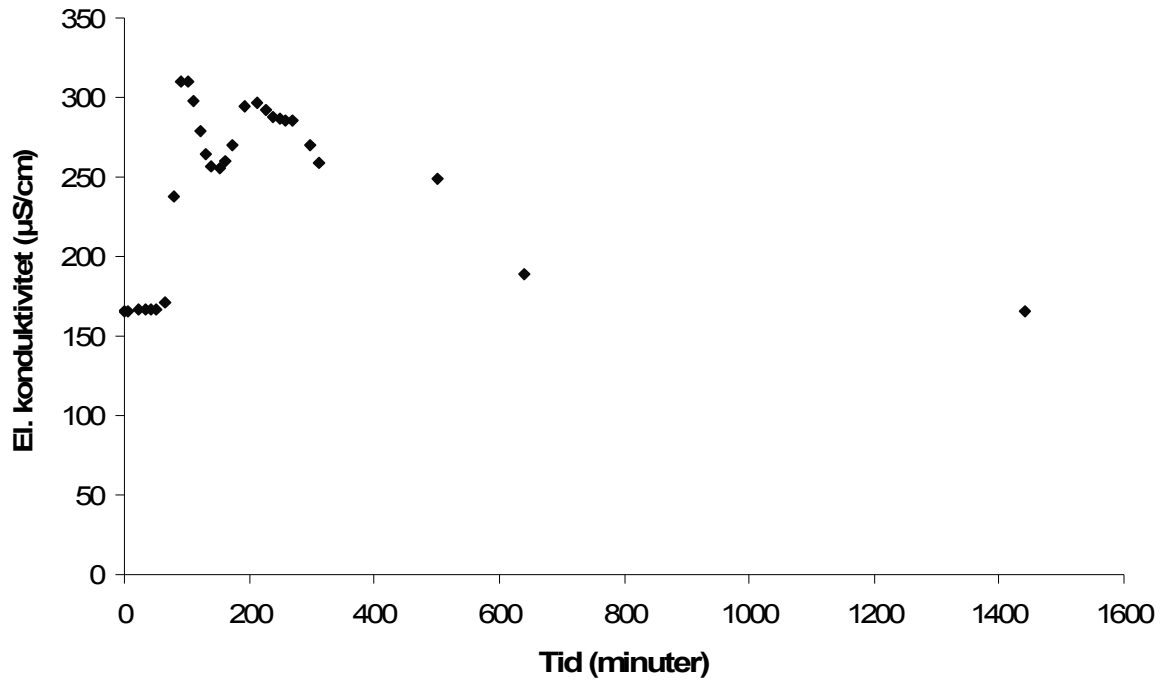


### BILAGA 6. GENOMBROTTSKURVOR FRÅN SALTFÖRSÖKEN

Genombrottskurvor från två av observationsrören uppmätta under saltförsöket den 6 februari 2007.



### Rb0616



### BILAGA 7. GRAFER FRÅN MODELLBERÄKNING

