

Uranrening av dricksvatten

*Marta Ahlquist
Caroline Raneelycke
Kenneth M. Persson*



Svenskt Vatten Utveckling

Svenskt Vatten Utveckling (SV-Utveckling) är kommunernas eget FoU-program om kommunal VA-teknik. Programmet finansieras i sin helhet av kommunerna, vilket är unikt på så sätt att statliga medel tidigare alltid använts för denna typ av verksamhet.

SV-Utveckling (fd VA-Forsk) initierades gemensamt av Svenska Kommunförbundet och Svenskt Vatten. Verksamheten påbörjades år 1990. Programmet lägger tonvikten på tillämpad forskning och utveckling inom det kommunala VA-området. Projekt bedrivs inom hela det VA-tekniska fältet under huvudrubrikerna:

Dricksvatten
Ledningsnät
Avloppsvatten
Ekonomi och organisation
Utbildning och information

SV-Utveckling styrs av en kommitté, som utses av styrelsen för Svenskt Vatten AB. För närvarande har kommittén följande sammansättning:

Anders Lago, ordförande	Södertälje
Olof Bergstedt	Göteborg Vatten
Roger Bergström	Svenskt Vatten AB
Daniel Hellström	Stockholm Vatten AB
Stefan Marklund	Luleå
Mikael Medelberg	Roslagsvatten AB
Anders Moritz	Linköping
Peter Stahre	VA-verket Malmö
Jan Söderström	Sv Kommunförbundet
Göran Tägtström	Borlänge
Agneta Åkerberg	Falkenberg
Steinar Nybruket, adjungerad	NORVAR, Norge
Peter Balmér, sekreterare	Svenskt Vatten AB

Författarna är ensamma ansvariga för rapportens innehåll, varför detta ej kan åberopas såsom representerande Svenskt Vattens ståndpunkt.

Svenskt Vatten Utveckling
Svenskt Vatten AB
Box 47607
117 94 Stockholm
Tfn 08-506 002 00
Fax 08-506 002 10
svensktvatten@svensktvatten.se
www.svensktvatten.se

Svenskt Vatten AB är servicebolag till föreningen Svenskt Vatten.

Rapportens titel:	Uranrening av dricksvatten
Title of the report:	Uranium removal from drinking water
Rapportens beteckning Nr i serien:	2007-12
Författare:	Marta Ahlquist, Caroline Ranelycke och Kenneth M. Persson, Sweco Viak
Projektnr:	26-106
Projektets namn:	Metoder för att bereda uranhaltigt dricksvatten
Projektets finansiering:	Svenskt Vatten Utveckling (fd VA-Forsk), SWECO VIAK
Rapportens omfattning Sidantal: Format:	28 A4
Sökord:	Uran, grundvatten, filter, jonbyte, kemisk fällning, membranfiltrering, omvänd osmos, nanofiltrering, adsorption
Keywords:	Uranium, groundwater, filter, exchange, chemical deposits, membrane filtration, reverse osmosis, nanofiltrering, adsorption
Sammandrag:	I rapporten utreds förekomsten av uran i mark och vatten samt urans olika oxidationstal och egenskaper i fast fas och i vattenlösning. Olika teorier om hur uran kan tas bort från dricksvatten presenteras och kända metoder utvärderas. Avlutningsvis ges även förslag på framtida forskningsbehov.
Abstract:	In the report the occurrence of uranium in ground and water is investigated as well as uranium's oxidation number and properties in solid and soluble form. Different theories about how to remove uranium from drinking water are presented and known methods are evaluated. Finally some proposals of future research needs are given.
Målgrupper:	VA-ingenjörer, konsulter, miljö- och hälsoskyddsinspektörer
Omslagsbild:	Unga bergskedjor, likt de bolivianska Anderna, innehåller betydande mängder mineral, däribland uran. Foto: Kenneth M Persson
Rapporten beställs från:	Finns att hämta hem som pdf-fil från Svenskt Vattens hemsida www.svensktvatten.se
Utgivningsår:	2007
Utgivare:	Svenskt Vatten AB © Svenskt Vatten AB

Förord

I Sverige rekommenderar Livsmedelsverket, enligt WHO:s fortfarande preliminära rekommendation, sedan september 2005, en högsta nivå av uran i dricksvatten på 15 µg/L. Rekommendationerna har tagits fram utifrån urans kemiska egenskaper och inte utifrån dess radioaktivitet. Studier visar på att uran i dricksvatten har negativ inverkan på människors njurfunktion (Livsmedelsverket, 2005). Rekommendationen torde inom en ganska snar framtid att omvandlas till ett gränsvärde.

I storleksordningen 50–100 vattenverk berörs av rekommendationen. Nio av 252 kommuner som undersökts i Sverige hade en uranhalt i sitt dricksvatten på över 15 µg/L. Den högsta koncentrationen av uran som uppmättes var 41 µg/L (Socialstyrelsen, 2006).

Eftersom det inom kort förmodligen kommer att finnas ett riktvärde för uran i dricksvatten, som många reningsverk kan komma att få svårt att anpassa sig till, är det både bråttom och viktigt att få fram effektiva reningsmetoder för att avlägsna uran från dricksvatten.

I den här rapporten utreds förekomsten av uran i mark och vatten samt urans olika oxidationstal och egenskaper i fast fas och i vattenlösning. Olika teorier om hur uran kan tas bort från dricksvatten presenteras och kända metoder utvärderas. Avslutningsvis ges även förslag på framtida forskningsbehov.

Arbetet har bedrivits av Caroline Ranelycke, Marta Ahlqvist och Kenneth M Persson, SWECO VIAK AB, Malmö. Kompletterande information har lämnats av Simrishamns kommun och Malmö VA-verk för vilket författarna är mycket tacksamma.

Innehåll

Förord	3
Sammanfattning	7
Summary	8
1 Uranrening av dricksvatten	9
1.1 Urans förekomst och beteende i marken	9
1.2 Urans förekomst och beteende i vatten.....	10
1.2.1 Grundvattnets kemiska egenskaper.....	11
1.2.2 Vittring och grundvattnets rörelser i olika medium	11
1.2.3 Uranets kemiska uppträdande i grundvatten.....	12
2 Kända reningsmetoder på marknaden	17
2.1 Jonbyte	18
2.2 Kemisk fällning och filtrering	19
2.3 Membranfiltrering	21
2.4 Adsorption.....	22
2.5 Avhärdning.....	23
3 Sammanställning av genomgångna metoder	23
3.1 Genomgångna reningsmetoder – med avseende på effektivitet	23
3.2 Genomgångna reningsmetoder – efterfrågan på forskning	24
Referenser	25

Sammanfattning

Uran förekommer naturligt i den svenska berggrunden. I vissa bergarter t.ex. alunskiffer, granit och pegmatiter kan halten vara så hög att dricksvattnet i området får en för hög uranhalt (Dock, 2002).

Uran förekommer i fem olika valenstillstånd i naturen där U(IV) och U(VI) är vanligast. Uranföreningar i olika oxidationsstadier är olika vattenlösliga. Om en svårslöslig uran(IV)oxid kommer i kontakt med syre och karbonater bildas lösliga uran(VI)föreningar som kan transporteras med vatten. Dessa föreningar är oftast negativt laddade.

Uranets kemiska uppträdande påverkas av grundvattnets kemi. Vattnets pH, syrehalt, oxidationspotential och temperatur, samt förekomst av oorganiska ligandrar, adsorptiva material och mikroorganismer, har betydande inverkan på uranets kemiska tillstånd och transport i vatten.

Möjligheten för uran att transporteras med grundvattnet beror till stor del på geologin i området. Grundvattnet påverkar jordlager och berggrund så att dessa vittrar.

I rapporten analyseras och beskrivs följande metoder för att rena dricksvatten från uran: *jonbyte*, *kemisk fällning*, *membranfiltrering*, *avhärdning genom pH-höjning samt adsorption*.

Jonbyte är en reversibel process. För jonbyte krävs en jonbytare, ett material som strävar efter jämvikt mellan lösta joner i vattnet och bundna joner i jonbytesmaterialet.

Vid *kemisk fällning* tillsätts joner till en lösning som innehåller en kemisk förening vilken sedan faller ut i fast form.

Membranfiltrering är filtrering genom mycket tunna separationsskikt med mycket små eller inga porer.

Adsorptionsprocesser sker med hjälp av kovalent bindning, hydrofob bindning, vätebindning samt attraktionskrafter som elektrostatiska bindningar och van der Waals-bindningar.

Enligt litteraturgenomgången var anjonbytare effektivare än katjonbytare. Organiska jonbytare hade högre kapacitet än oorganiska. Om kemisk fällning skulle tillämpas, var järn- och aluminiumfällning den mest effektiva. Den är dock känslig för pH-avvikelser. För avskiljning med membran fordras omvänd osmos eller nanofilter. För adsorption fungerar aktiverad aluminiumoxid bäst. Metoden kräver mycket drifttillsyn och genererar en avfallsprodukt som måste tas omhand separat.

Samtliga metoder bör provas i pilotskala för att fastställa deras reningspotential. De metoder som bedöms ha störst potential för rening av uranhaltigt vatten är jonbyte och membranteknik.

Summary

Uranium exists naturally in the Swedish bedrock. In certain rock like shale, granite and pegmatite, the concentration may be so high that the drinking water in the area has a too high content of uranium (Dock, 2002).

Uranium occurs in five different valence stages in the environment where U (IV) and U (VI) are the most common. Uranium compounds in different oxidation stages have different solubility in water. If a precipitated uranium-(IV)oxide comes into contact with oxygen and carbonates it will form soluble uranium(VI)compounds which may be transported far away by the groundwater.

The chemical behaviour of the uranium is influenced of the chemistry of the water. The pH, the concentration of oxygen, the oxidation potential and the temperature, and the occurrence of inorganic ligands, adsorptive material and micro organisms have all a significant influence on uranium's chemical conditions and transport potential in water.

The possibility for uranium to be transported by the groundwater depends on a large extent on the geology in the area. The groundwater disintegrates the unconsolidated deposit and the bedrock.

In this report the following methods for removing uranium from drinking water are analysed: *ion exchange*, *chemical precipitation*, *membrane filtration*, *softening by increasing pH* and *adsorption*.

Ion exchange is a reversible process. For the ion exchange it is required an ion exchanger, a material that strives to get to a balance between ion in solution and bound ions in the ion exchange media.

In the *chemical precipitation* method ions are added to a solution containing a chemical compound which later deposits into solid form.

Membrane filtration is a filtration through very thin separation layers with small or no pores.

Adsorption processes are driven by a number of mechanisms: covalent binding, hydrophobic binding, Hydrogen binding and attraction forces as electrostatic bindings and Van der Waals bindings.

The material studied for this report showed that anion exchange was more effective than cation exchange, and organic anion exchangers were better than inorganic anion exchangers. The method with iron- and aluminium deposit was assessed to be the most effective example of chemical precipitation but was pH sensitive. The most effective method for membrane filtration was reverse osmosis and nanofiltration which both are relatively costly processes. Activated alumina is a very effective method for adsorption but is also hard to handle and leaves a waste product which has to be taken care of.

All methods should be tested in the reality to be able to establish the real effectiveness of the methods. Of the identified methods, the most promising seem to be anionic exchange and membrane technology using nanofilters or reverse osmosis.

1 Uranrening av dricksvatten

1.1 Urans förekomst och beteende i marken

Uran är det naturligt förekommande grundämne på jorden som har högst atomnummer och förekommer i olika kemiska former i all jord, berggrund, sjöar och hav. Uran frigörs och sprids i naturen från ett antal källor, bl.a. naturligt från sediment och kristallina bergarter, avfallsanläggningar, utsläpp från kärnkraftsverk, vid förbränning av kol och andra bränslen och vid användning av bekämpningsmedel som innehåller uran (WHO, 2005).

Naturligt förekommer uran i den svenska berggrunden med en genomsnittlig halt på 3 mg/kg. Halten kan dock vara hundra gånger högre i vissa bergarter, t.ex. i alunskiffer. Hög halt uran förekommer även i olika graniter och pegmatiter. Naturligt förekommer uran huvudsakligen som tre radioaktiva isotoper ^{238}U (99,27 %), ^{235}U (0,72 %) samt ^{234}U (0,0054 %) som är en sönderfallsprodukt av ^{238}U (Dock, 2002).

Uran förekommer i fem olika valenstillstånd i naturen: U(II), U(III), U(IV), U(V) och U(VI). De mest betydelsefulla oxidationsformerna i naturen är U(IV) och U(VI). Den hexavalenta är vanligast och formar lätt ett komplex med syre till en uralnyljon (UO_2^{2+}) (Socialstyrelsen, 2006).

Den höga halten av uran i skiffrar tros bero på att uranföreningar i olika oxidationsstadier är olika vattenlösliga. Uranrika mineral kan delas in i primära och sekundära uranmineral. Sekundära uranmineral bildas t.ex. vid vittring av primära uranmineral. Tre fjärdedelar av alla uranmineral är sekundära och enbart ett fåtal anses vara brytvärda inom malmindustrin. "Uranmalmmineral" kan också delas in i primära och sekundära uranmalmmineral. I nuläget känner man endast till tre primära uranmalmmineral; uranit, Pechblände och Davidit, varav uranit och pechblände är de dominerande uranformerna i mineral (Nininger, 1954).

Om en svårslöslig uran(IV)oxid (t.ex. uranit) från en äldre berggrund kommer i kontakt med syre och karbonater bildas lösliga uran(VI)föreningar som kan transporteras med vatten. Men om dessa passerar en reducerande miljö (t.ex. svavelkis) kommer uran(IV)föreningar återbildas och falla ut (Landskapsgrundämnen 05-10-27).

Uraninit, UO_2 , är en naturlig oxid som består mellan 50–85 % av uran. Uraninit är vanligast förekommande i pegmatiter (Nininger, 1954).

Avlagringar av sekundära uranmalmmineral förekommer i betydligt större omfattning än primära uranmalmmineral (Nininger, 1954). De sekundära uranmalmsmineralen kan delas in i två typer beroende på hur de bildas och avlagras. De bildas dels genom förändring av primära mineral vid vittring och/eller oxidation men också vid utfällning av lösningar som har transporterat uran ifrån huvudkällan. I det första fallet avlagras uranmineralen i den zon där vittringen och oxidationen sker och i det andra fallet avlagras mineralen i sedimentära bergarter, främst i sandsten men också i konglomerat, skiffer och kalksten. Vissa anser att det finns ytterligare en tredje typ: Primära uranmineral i gångar som har oxiderats helt så att det är svårt att härleda ursprungsmineraler. Avlagringarna i de sedimentära bergarterna anses vara den viktigaste förekomsten av de sekundära mineralen. Carnotit är det viktigaste sekundära uranmalmmineralet och är dessutom ett av det mest utbredda uranmineralen i världen. Det förekommer som skikt i sandsten och med andra associerade sekundära uranmineral t.ex. tyuyamunit som är det vanligaste (Nininger, 1954).

Utfällningar av uranmineral kan delas in i fjorton större grupper beroende på i vilken geologi utfällningarna finns (Lambert *et al.*, 2001). De i Sverige mest förekommande är följande:

Utspridda utfällningar i magmatisk och metamorf berggrund

Uran är ett vanligt spårelement som påträffas allmänt utspädd i sura (kiselrika) bergarter som granit, granitisk gnejs, pegmatit och aplit men också i metamorf berggrund som t.ex. kvartsit. Vanligast förekommande uranmineral i dessa bergarter är uranit och pechblände som har ackumulerats mellan kvarts- och fältspatkorn i bergarten (Joint Steering Group, 1980). Det finns stora variationer på uranhalt i kristallin berggrund, dock ökar uranhalt generellt med ökad halt av kisel i magmatiska bergarter (Dyke, 1978). Exempel på områden där sådana uranansamlingar

finns är kring Arjeplog-Arvidsjaur och Varuträsk i norra Sverige, i Ytterby nära Stockholm, i Västervik i nord östra Småland och Kopparåsen i norra Sverige (Joint Steering Group, 1980). I Kopparåsen förekommer uranet i grönsten, närmare bestämt i basiska metallsulfider, uraninit och magnetit.

Utfällningar i sprickor

Uran kan förekomma i sprickor eller i områden nära förkastningszoner som till exempel uraninit tillsammans med sprickmineral (Joint Steering Group, 1980). I Sverige finns denna typ av utfällning i exempelvis området Arjeplog-Arvidsjaur, Pleutajokk, Hotagenområdet norr om Östersund, i Hälsingland och i centrala delarna av Sverige (Joint Steering Group, 1980).

Utfällningar i sedimentära bergarter

Kvarts, fältspat och glimmer är vanliga mineral i sedimentära bergarter vilket då betyder att de är relativt rika på kisel (Erlström *et al.*, 2004). Sedimentära bergarter innehåller generellt mer uran än magmatiska bergarter (Dyke, 1978). Uran förekommer vanligt i skiffer. Alunskiffer består av tre huvudkomponenter organiskt material, silikat- och sulfidmineral (Joint Steering Group, 1980), främst i form av pyrit (Eriksson *et al.*, 2005). Alunskiffern antas innehålla mer uran i silikatrika delar (SGU Mineralmarknaden, 2003:3). Uranhalten verkar följa mängden kolloider i sediment, vilket kan betyda att uran är bundet i lermineral som i alunskiffer oftast domineras av illit eller att ytadsorption av uran har betydelse (Eriksson *et al.*, 2005). Uran kan också förekomma som uranmineral, främst uraninit och pechblände, vilka antingen har ackumulerats i zoner av oxiderat organiskt material eller mellan kvartskorn (Getseva, 1958).

Utfällningar av uran i sandstenar kan exempelvis förekomma nära en permeabel förkastning eller som impermeabla lager av skiffer oftast under eller över medel- till grovkorniga sandstenar som har avlagrats i flodsystem eller vid kustområden (Lambert *et al.*, 2001). På grund av reducerande förhållanden i sandsten kan uran fällas ut, vilket är fallet i området kring Arjeplog-Arvidsjaur (Joint Steering Group, 1980). De vanligaste uranmineralen som påträffas i sandsten är uraninit, pechblände och coffinite (Geology of uranium deposits, nov 2001). I sandsten och kalksten är uranhalterna relativt låga och

likartade, medan uranhalterna i skiffer kan variera avsevärt (Dyke, 1978).

Vid tunt jordtäckte avspeglar moränens sammansättning oftast den underliggande berggrundens morfologi. Inlandsisen kan både krossa och transportera bergartsmaterial. Isrörelser kan växla under olika tidsperioder vilket kan åstadkomma en mycket varierande sammansättning av jordarter. Det är känt sedan länge att bergartsmaterial i moräner har transporterats en betydligt kortare sträcka jämfört med materialet i en rullstensås, vilket gör att bergartssammansättningen kan skilja sig mycket mellan de två materialen. Hög halt av uran kan förekomma i morän och isälvsmaterial. Den förhöjda halten beror på rester med ursprung från berggrund med högt innehåll av uranmineral som inlandsisen dragit med sig (Esko, 1986).

1.2 Urans förekomst och beteende i vatten

Uranhalten i naturligt vatten är mycket lägre än i jord och berg (OCHA, 2001). I Europa är det framförallt Finland och Sverige som har grundvatten med hög halt av löst uran (Raff, 1999). Eftersom berggrund med mycket granit och pegmatit är uranrik kan grundvattnet i dessa områden få en hög uranhalt. Framförallt förekommer uran i dricksvatten från djupbörade brunnar och grundvattentäkter. Uranhalten kan även vara hög i vatten från sand- och grusavlagringar. I dricksvatten från sjöar och grävda brunnar är emellertid halten av uran låg. (Socialstyrelsen, 2006).

Det har tydligt visat sig att grundvatten kan upplösa och omfördela uran som finns i berggrunden (Everhart *et al.*, 1958)

Koncentrationsförändrande processer av uran i grundvatten styrs av advektion, dispersion, kemiska och biokemiska processer och radioaktiv nedbrytning. Advektion kan förklaras vara transport genom grundvattenströmning och då i alla riktningar. Dispersion är spridningen av partiklar i olika riktningar genom molekylrörelser till följd av koncentrationskillnader (Cherry *et al.*, 1979).

1.2.1 Grundvattnets kemiska egenskaper

Uranets kemiska uppträdande påverkas eller styrs av grundvattnets kemi. Vetskapen om uranets kemiska uppträdande i grundvatten är idag långt ifrån fullständig. Detta beror delvis på att grundvattenzoner ofta är mycket komplexa och svåra att undersöka, vilket i sin tur försvårar arbetet med att samla all tillgänglig information om grundvattnets egenskaper och urans transport i grundvattnet. För att kunna förutsäga hur halter varierar krävs vetenskap om vilka kemiska former uran förekommer som i grundvattnet (Langmuir, 1978). Flera mekanismer kan verka samtidigt eller vara verksamma vid olika tidpunkter och områden beroende på åtskilliga faktorer (Hooker *et al.*, 1992). Genomgången litteratur för rapporten ger i flera fall något skilda förklaringar på hur vattnets kemi påverkar det lösta uranets kemiska form. Samtliga författare tycks emellertid vara eniga om att vattnets pH, syrehalt och oxidationspotential samt temperatur inverkar på uranets kemiska tillstånd och transport i vatten.

Grundvattnet kommer ursprungligen från nederbörden. Nederbörden är initialt destillerat vatten, men som på väg genom atmosfären får tillskott av lösta substanser, t.ex. Na, K, Mg, Cl och gaserna kväve, syre och koldioxid. När nederbörden når markytan och tränger genom jordlagren förändras vattnets sammansättning genom olika processer. Gasinnehållet i vattnet förändras som följd av nedbrytning av organiskt material. Syrehalten minskar medan koldioxidhalten och humussyror ökar. Jonutbyte mellan vatten och jordpartiklar gör att halten oorganiska ämnen i vattnet också ökar (Mácsik *et al.*, 2003). I allt vatten i naturen finns det mycket alkali – och alkaliska metaller såsom Na, K, Mg och Ca, medan det också kan finnas övergångsmetaller i låga koncentrationer. Metalljonerna kommer huvudsakligen från vittring av berggrunden, men kan också

lösgöras vid nedbrytning av mikroorganismer, vilka innehåller en hel del metaller (Cherry, 1984). Grundvattnet i Sverige har en låg temperatur, strax under 10°C i södra Sverige, och på djupet är variationerna små. Syrefattiga förhållanden och liten förekomst av mikroorganismer är vanligt förekommande (Mácsik *et al.*, 2003).

Generellt sett är grundvattnet i Sverige av relativt god kvalitet (Sveriges riksdag, 2005). De vanligaste kvalitetsproblemen är förhöjda halter av kalcium, järn, mangan, koldioxid, radon och låga pH (Persson, 2004-11-22). Sur deposition på mark neutraliseras genom utbyte av katjoner och därav ökade halter av baskatjoner, speciellt kalcium. Försurning av grundvatten påverkar vattnets pH. Förhöjda halter av järn och mangan kan uppkomma vid stigande grundvattennivåer, då järn och mangan går i lösning när tillgängligt syre minskar (Naturmiljö i siffror, 2000).

1.2.2 Vittring och grundvattnets rörelser i olika medium

Möjligheten för uran att transporteras med grundvattnet beror till en stor del på egenskaperna i det geologiska mediet (Cherry, 1984). Grundvattnet påverkar jordlager och berggrund så att dessa vittrar. Hur stor denna vittring är styrs bl.a. av kornstorleksfördelning, mineral- och grundvattensammansättning, (framförallt tillgång på vatten, syre och andra oxidationsmedel), kontaktyta och uppehållstid (Eriksson *et al.*, 2005). Mineral och bergarter kan grupperas efter deras vittringsbenägenhet. Tabell 1-1 visar graden av vittringsbenägenhet för olika mineral och bergarter (Mácsik *et al.*, 2003).

Förändringar av flödes hastigheten tycks spela en betydande roll för utfällning av uran, liksom snabba förändringar av temperatur och tryck (Everhart *et al.*,

Tabell 1-1. Vittringsbenägenhet för olika mineral (Mácsik *et al.*, 2003).

Mineral		Bergart	
(låg)	Kvarts	(låg)	Kvartsit, sandsten
	Muskovit, kalifältspat		porfyr
	plagioklas		röd gnejs och granit
	Amfibol, pyroxen, biotit		grå gnejs och granit
	Klorit, apatit		grönsten (amfibolit, basalt, diabas, hyperit, gabbro, diorit, porfyr)
(hög)	kalcit	(hög)	kalksten

1958). Det finns många olika typer av geologiska medier, men en grov indelning har utarbetats beroende på de största skillnaderna på mediernas egenskaper. Indelningen är följande: Porösa medier, uppspruckna porösa medier och uppspruckna icke-porösa medier. De olika medierna skiljer gällande tillgänglighet av kontaktytor för reaktioner med avseende på: Interaktion mellan rörligt och icke-rörligt vatten, inverkan av dispersion och uppehållstiden för grundvattnet i lokala områden (Cherry, 1984).

Porösa medier är exempelvis sand, grus, silt och leravlagringar. I porösa medier transporteras uran enbart med vattenflödet genom porutrymmen mellan partiklarna (Cherry, 1984).

I uppspruckna porösa medier flödar grundvattnet helt eller nästan helt i sprickor. Den del som inte är uppsprucken har mycket låg permeabilitet vilket gör att vattenflödet huvudsakligen kommer att ske längs sprickorna. En mindre mängd uran kan dock förekomma mellan och på partiklar i det lågpermeabla mediet, då det är huvudsakligen där de kemiska processerna sker. Uranets spridning med vattnet till och från det lågpermeabla mediet styrs av dispersion som orsakas av skillnader i urankoncentration. Några exempel på sådana medier är uppsprucken sandsten, siltsten och skiffer (Cherry, 1984).

Uppspruckna icke-porösa medier har inte någon nämnvärd primär porositet och urantransporten sker huvudsakligen med vattnet som flödar genom sprickor där de kemiska processerna också kan ske (Cherry, 1984). Diffusion i bergets fasta del är möjlig men i praktiken obetydlig (Mácsik *et al.*, 2003). Uppsprucken granit- och gnejsberggrund tillhör denna kategori (Cherry, 1984).

1.2.3 Uranets kemiska uppträdande i grundvatten

Spridningen av uran beror till stor del på omständigheterna i vattenmiljön. Det är en mängd olika faktorer som påverkar uranets geokemi och därmed löslighet i vatten (Langmuir, 1978). Det finns även ett antal olika mekanismer som kan hindra eller förstärka spridningen av uran i grundvattnet (Goughlin *et al.*, 2002). De mest betydelsefulla faktorerna och mekanismerna är följande (Langmuir, 1978):

- Uraninnehållet i berggrunden och dess vittrings/löslighetsbenägenhet

- Tillgången till vatten
- Syre och koldioxidförekomsten i vattnet och pH
- Temperatur
- Förekomsten av ligander, såsom karbonater, fosfater, fluorider, sulfater, silikater, kalcium m.fl. som kan komplexbinda uran och/eller bilda svår-lösliga uranmineral.
- Förekomsten av adsorbativa material som exempelvis organiskt material, järn – och manganpartiklar.

Alla ovannämnda parametrar är föränderliga och de flesta är oberoende av varandra (Langmuir, 1978). Detta innebär att då bestämning av uranets form och löslighet i ett visst miljöförhållande skall göras, måste hänsyn tas till hela systemet. Nedan beskrivs det översiktligt vilken påverkan de olika faktorerna och mekanismerna kan ha på spridning av uran.

pH

Vilka uranylkomplex som bildas beror på pH och övriga joner i vattnet. I en ren vattenlösning med en urankoncentration på 10^{-8} mol/l dominerar UO_2^{2+} , UO_2OH^+ , och $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$ oavsett pH värde. Vid högre uranylkoncentrationer bildas mer avancerade hydroxylkomplex till exempel $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_2^+$ (Vaaramaa, 2003).

I naturligt vatten bildar uranyljonen starka karbonatkomplex. Vid normala tryckförhållanden tar uranylkarbonatkomplexen över U(VI)-hydroxylkomplexen då pH ligger mellan sex och sju. Karbonatkomplexen är mycket viktiga eftersom de ökar uranets rörlighet genom att begränsa uranets adsorption i syrerikt vatten och genom att öka lösligheten av uranmineraler. Då pH-värdet ligger mellan sex och åtta dominerar UO_2CO_3^0 , $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, och $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$ medan Uranyl di- och tri-karbonatkomplexen börjar dominera först vid pH 7,5 (Vaaramaa, 2003).

Uranyl bildar också komplex med fluorider, fosfater och sulfater. I gruvområden förekommer uranylfosfat- och sulfatkomplex. Uranylfluoridkomplex är bara av betydelse vid låga pH-värden. Uranylkarbonat konkurrerar med sulfat kring pH 5, och med fosfat vid pH 7, för att vid högre pH-värden dominera (Vaaramaa, 2003). UO_2^{2+} bildar även komplex med organiskt material men huvudsakligen i sura lösningar. Vid pH 8 har man funnit att uranyl bundits till det organiska materialet om lösningen inte

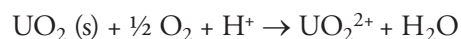
innehållit karbonater. Har däremot karbonater varit närvarande så har uranyljonen enbart bildat komplex med dessa (Vaaramaa, 2003).

Grundvattnets pH och redoxpotential anses vara två av de allra viktigaste faktorerna som påverkar upplösning och utfällning av uran. Urans former och komplex som funktion av pH och redoxpotential redovisas i Figur 1-1, inom uraninitområdet förekommer uranet i fast form.

Redoxpotentialen

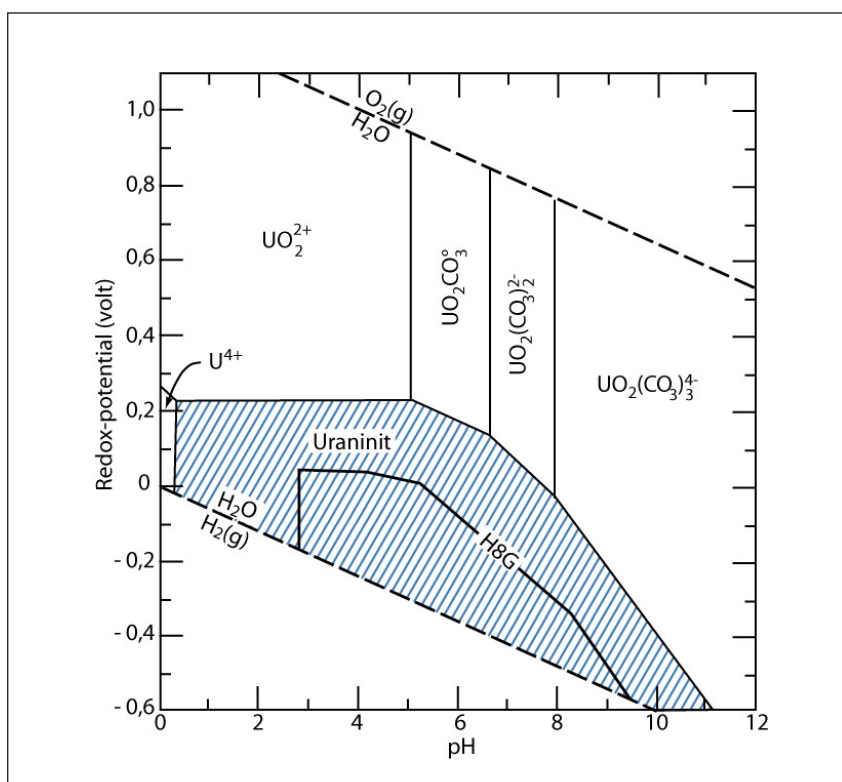
Det är förekomsten av syre och koldioxid som bestämmer oxidations- och reduktionsprocesserna, dvs. redoxpotentialen. Redoxpotentialen, Eh, avgör i vilken omfattning uran fälls ut eller upplöses. (Mineralmarknaden, sep 2003). Allmänt sker grundvattentransporten av uran i aeroba miljöer (Langmuir, 1978) vilket är vanligt förekommande vid ytligt grundvatten (Cherry, 1984). I anaeroba förhållanden förekommer uran som mineralet uraninit, UO_2 , vilket har valenstillståndet U(IV) (SGU Mineralmarknaden, 2003:3). Uraninit är mindre lösligt i

vattenlösningar och blir därför också mindre lätttrörligt. I vattenlösningar med aeroba förhållanden oxideras uraninit till U(VI), och bildar UO_2^{2+} eller fluorid-, fosfat-, eller karbonatkomplex (Andersson *et al.*, 1997). Således transporteras uran vanligast i vattnet som U(VI), antingen som UO_2^{2+} eller som uranylkomplex (Langmuir, 1978). Reaktionsförloppet går i motsatt riktning i anaeroba förhållanden då U(VI) reduceras till U(IV). En förenklad reaktionsformel över dessa förlopp illustreras nedan.



Närvaron av koldioxid ökar markant lösligheten av uran i fast form. Det finns stora variationer på koldioxidhalten i grundvatten, men en halt på mellan 100-300 ppm är vanlig medan värde under 10 och över 10 000 ppm är ovanliga. Endast en begränsad mängd koldioxid från atmosfären kan ta sig ner till grundvattnet, varför koldioxidhalten istället anses bero på aktiviteten av koldioxidbärande organismer i vattnet. Koldioxidhalten är också en funktion av pH (Gadekke *et al.*, 2001).

Vilken jon- eller molekylform uran har i vatten härleds genom förenklade geokemiska jämviktsmodeller,



Figur 1-1. Uranets olika former som funktion av redoxpotentialen och pH vid 25 °C. och $\text{PCO}_2 = 10^{-2}$ atm. Ur Langmuir, Donald, 1978: Uranium solution – mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. I: Uranium deposits, their mineralogy and origin. 3 uppl.

vilka sedan kan användas för att fastställa vattnets redoxpotential (Cherry, 1984). Positiva E_h -värden tyder på att det är mer oxiderande förhållanden medan negativa värden på reducerande förhållanden. Diagrammet i figur 1-1 visar att vid en redoxpotential större än 200mV dominerar formerna UO_2^{2+} eller stabila uranylkomplex beroende på vattnets pH (Langmuir, 1978). Det visas även att vid låg E_h minskar lösligheten av uraninit vilket innebär att uran i stort sett är immobiliserat vid pH-värde mellan 4 till 8. Andra viktiga uranmineral såsom carnotit, tyuyamunit, autunit, kalium-autunit och uranophane är också minst lösliga i detta pH-intervall med liten variation mellan mineralen. Redan vid måttligt höga E_h ökar oxidation och urlakning betydligt av t.ex. uraninit när fosfat och/eller karbonater är närvarande och bildar stabila komplex.

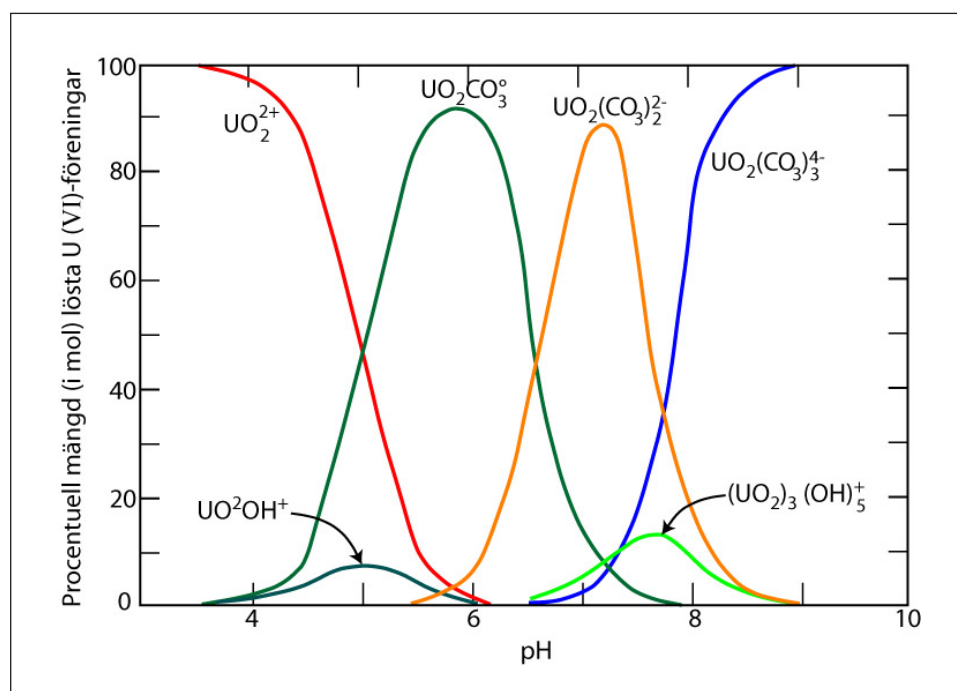
Urans löslighet i uranmineral som funktion av redoxpotentialen vid olika pH kan inte fastställas om inte koncentrationen av exempelvis karbonat, fosfat och kisel är känd (Langmuir, 1978).

Oorganiska ligandrar

Grundvatten med höga uranhalter kan också innehålla en höga koncentrationer av någon eller några av jonerna SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} och Mg^{2+} (Garrels *et al.*, 1962).

Uranyljonen förekommer både som femvärd, UO_2^+ och sexvärd, UO_2^{2+} och är vanlig i vattenlösningar (SGU Mineralmarknaden, 2003:3). Tillsammans med en del joner kan uranyljonen i oxiderande miljöer bilda starka laddade komplex som kraftigt ökar rörligheten av uran. En mängd experiment har utförts för att undersöka de lösliga uranylkomplexens stabiliteter. Hög stabilitet innebär att komplexen motstår reduktion och utfällning av uran. Stabiliteten minskar enligt: $OH^- > CO_3^{2-} > C_2O_4^{2-} > F^- > SO_4^{2-} > CH_3CO_2^- > Cl^- > Br^-$, HSO_4^- , NO_3^- . Komplex med fosfat är mycket stabila. Vid en typisk fosfatkoncentration (0,1 ppm) i grundvatten med ett pH mellan 4–10 dominerar fosfatkomplexen över komplex med hydroxider (Langmuir, 1978). I ett alkaliskt grundvatten beror lösligheten av uran troligen till stor del på bildning av komplex med karbonater (Bruno *et al.*, 1998), se Figur 1-2. Komplex av uranylkarbonat är tillräckligt stabila för att binda en betydande stor mängd uran under svagt reducerande förhållanden (Garrels, 1962).

Uranyljoner i sur lösning kan reagera med kloridjoner och bilda komplex. Senare studier har också påvisat möjligheten att det kan bildas komplex även i neutral lösning vid en tillräcklig hög kloridkoncentration. I basiska lösningar har däremot klorider ingen inverkan (Nguyen-Tung *et al.*, 1992b).



Figur 1-2. Fördelning av urankomplex med hydroxider och med karbonater vid olika pH vid $U = 10^{-8} M$, $25^\circ C$, $P_{CO_2} = 10^{-2} atm$.

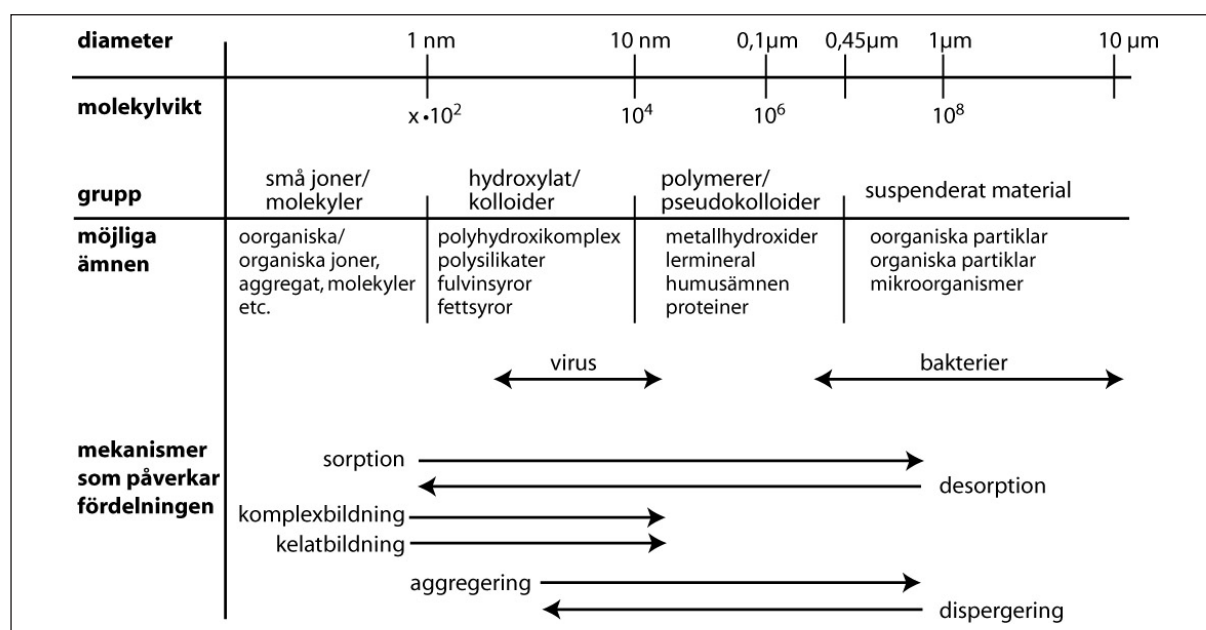
Adsorptiva material

Ett ämnes transport kan bromsas på grund av koncentrationsminskande processer som exempelvis sorption, nedbrytning eller omvandling. Den kanske viktigaste är sorption, som bl.a. styrs av egenskaper på det geologiska mediet och markkemiska förutsättningar. Sorption eller fastläggning av uran kan ske genom att joner och/eller molekyler på gränssytan mellan fast fas och vätskefas adsorberas. Sorption kan därmed betraktas som en förändring av koncentrationen av ett ämne i fast fas. Det finns olika typer av sorption (Mácsik *et al.*, 2003). Några grupper, som exempelvis järnoxider, Mn, S och C från organiska substanser, har förmågan att vid en tillräckligt hög koncentration och vid frånvaro av höga halter av ligander, fasthålla och reducera de lätttrörliga formerna av U(VI) så att uraninit U(IV) faller ut (Langmuir, 1978; Coughlin *et al.*, 2002). Adsorption av U(VI) är känsligt för pH och koldioxid (Curtis *et al.*, 2003). Maximal adsorption för de flesta kolloidala material sker mellan pH-intervallet 5–8,5, vilket är samma pH-intervall som uranylmineralen är minst lösliga (Langmuir, 1978). Om det inte sker en reduktion av U(VI) vid adsorberingen kan uran avlägsnas från kolloidala materialet genom att öka pH eller genom att öka alkaliniteten vid konstant pH. I alkaliskt grundvatten och vid frånvaro av koldioxid kan U(VI) adsorberas starkt, men vid närvaro av koldioxid bildas komplex av uranylkarbonat som upphäver adsorptionen (Curtis *et al.*, 2003).

Radioaktiva nukleider och stabila spårmetaller medverkar i vattenmiljöer med naturligt förekommande partiklar genom olika sorptionsprocesser. Sorption ändrar storleken och egenskaperna hos nukleiderna och spårmetallerna vilket i sin tur påverkar deras transport i vattnet. Radioaktiva och stabila grundämnen kan bindas in och sorberas till en mängd olika suspenderade och lösta partiklar i vatten i olika former och olika storleksintervall. (Se Figur 1-3). De kan finnas som enkla joner eller molekyler, i hydrolysisprodukter och polymerer – som bildar kolloider, i pseudokolloider och som suspenderade partiklar. Antalet och den kemiska sammansättningen av kolloider och partiklar i grundvatten varierar från vatten till vatten (Vaaramaa, 2003).

Organiskt material kan delas in i två kategorier beroende på föreningarnas molekyylvikter, nämligen humusämnen och annat organiskt material. Andra organiska material är mindre komplexa föreningar vars kemiska och fysikaliska egenskaper är väl kända. Humusämnen består av komplexa föreningar och härstammar från kemisk och biologisk nedbrytning av växt- och djurdelar och från mikrobers syntetisering. Båda dessa grupper kan reagera med metaller och mineral, men på grund av att det organiska materialet i naturligt vatten består till cirka 60–80 % av humusämnen, ägnas resten av stycket endast åt dessa (Cherry, 1984).

Närvaron av humusämnen i grundvattnet kan också vara en viktig faktor i urans geokemiska cykel, och är en möjlig mekanism vad gäller fördröjning



Figur 1-3. Förekomst av spårämnen med olika storleksintervall.

av urantransporten i vattensystem. I teorin kan humusämnen interagera med uran i lösning på många olika sätt, exempelvis genom att fälla ut uran genom reduktion, adsorption eller genom jonbyte. De kan vidare bilda lösliga och olösliga komplex med joner, oxider, hydroxider och mineral, ändra metallernas kolloider och påverka de geologiska processernas hastigheter. Interaktionen mellan humussubstanser och uran är komplex då de är en sammansättning av en mängd olika föreningar. Sammansättningarna kan skilja mycket beroende på var de har sitt ursprung och i vilken miljö de påträffas (Wood, 1996).

Humusämnen kan delas in i tre grupper beroende på deras vattenlöslighet (Wood, 1996).

Grupperna humus (HA)- och fulvosyror (FA) är de mest betydande i grundvattnet. De två grupperna har liknande strukturer, men skiljer sig bl.a. i proportioner av olika funktionella grupper, molekylvikt och syreinnehåll (Bender Koch, 2006-0703). Humusämnen är uppbyggda av många ligander vilka kan binda metaller till sig (Wood, 1996).

Variationer i sammansättning kan leda till olika bindningstyper mellan substanser och metaller (Mantoura *et al.*, 1975; Tepleton *et al.*, 1980). Strukturen för humusämnen kan dessutom förändras beroende på exempelvis pH, jonstyrka och metallhalt (Tepleton *et al.*, 1980). FA och HA kan bilda komplex med U(IV) när de är i sin lösliga form och med anledning av substansernas löslighet som funktion av pH har de också olika förmågor att bilda metallkomplex vid olika pH (Cherry, 1984). HA är lösligt i svaga alkaliska lösningar och fälls ut vid ökad surhetsgrad till skillnad från FA som är lös över ett bredare pH intervall (Wood, 1996). En teori är att mängden metall som kan bindas till humusämnen beror på antalet fria ligander. Ytterligare en faktor som gör interaktionen mellan metall och humusämnen mer komplex är att det även antas förekomma konkurrens mellan olika typer av metaller (Tipping *et al.*, 1988; Gamble *et al.*, 2003). Andra påstår däremot att en del metaller binds till olika placeringar i substanserna eller att metaller binds på olika sätt och därför inte konkurrerar med varandra (Bartschat *et al.*, 1992).

Det har genomförts experimentella studier på interaktionen mellan uran och humusämnen, men exakt hur humusämnen fixerar uran är oklart. Humusämnen förmåga att bilda komplex med U(IV) förmodas både kunna öka och minska urans rörlighet beroende på vilket stabilitetstillstånd humusämnet

har (Wood, 1996). Enligt beräkningar kan fixering mellan HA, FA och uranyl vara gynnsam vid svagt surt vatten till skillnad från bildning av uranylkomplex med andra ligander såsom karbonater (Shanbhag *et al.*, 1981). I neutralt och alkaliskt vatten dominerar däremot de andra komplexen. Bildning av anjonkomplex ökar urans rörlighet medan humussyrorna kan omvandla U(VI) till den mindre lösliga formen uraninit i reducerande förhållanden (Wood, 1996). Det har visats att humussyror skulle vara mer effektiva att minska U(VI) än fulvosyror, vilket skulle kunna bero på att humussyror består av en större molekyl och som därför har bättre förutsättningar att antingen ta emot eller avge elektroner (Gu *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2003). Andra resultat visar att organiskt material möjligen binder U(VI), men för att en reduktion ska ske krävs det mycket tid och/eller högre temperatur (tex. Martin *et al.*, 1964). Information tyder däremot på att egenskaperna hos humusämnen förändras vid hög temperatur (temperaturer över 100 grader. Exempelvis påverkas möjligheten att bilda komplex med metaller. Detta begränsar troligen humusämnen funktion att binda och reducera U(VI) i miljöer med lägre temperaturer (Wood, 1996).

Humusämnen är viktiga i vittringsprocesserna för upplösning av mineral. Vattenlösligt FA och även HA vid ett pH över 6,5 kan bryta ner mineral till vattenlösliga och icke-vattenlösliga metallkomplex. Upplösningen innebär att det kan leda till förhöjda uranhalter i vattnet. Samtidigt kan FA, som har stor förmåga att bilda metallkomplex och interagera med kisel, bilda nya mineral. Experiment tyder på att mineral med innehåll av vissa metaller, exempelvis järn, är mer känsliga för upplösning av humussubstanser (Shotyk, 1984).

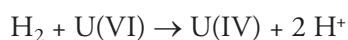
Nedbrytning av organiskt material i vatten har enorm påverkan på redoxpotentialen på grund av att under nedbrytning av mikroorganismer konsumeras syre och koldioxid frigörs. Detta leder till att oxidationspotentialen minskar vilket i sin tur leder till att U(IV) bildar olösliga hydroxider och U(VI)hydroxider blir mer lösliga. Förändringen av redoxpotentialen kan också ha den indirekta effekten att andra föreningars löslighet i vattnet kan förändras och fälla ut metaller för att sedan bilda olika mineralformer (Shotyk, 1984).

Då det är oklart hur mekanismerna med organiskt material går till och osäkerhet råder kring vilken betydelse interaktionen har i lågt tempererade vatten är

det ännu ovisst hur stor inverkan organiskt material har på transport av uran i grundvattnet.

Mikroorganismer

Genom experiment har det påvisats att i anaeroba miljöer kan reduktionen av U(VI) till U(IV) vara ett resultat av mikroorganismers metabolism. De järnreducerande mikroorganismerna tillväxer och tillgodogör sig energi genom att transportera elektroner från en elektrongivare som t.ex. acetat eller vätgas, till en elektronupptagare som i detta fall är U(VI) (Gorby *et al.*, 1991). Se exempel på oxidationsformel nedan.



Detta betyder att mikroorganismer kan minska koncentrationen av uran i grundvattnet (Gorby *et al.*, 1991).

Studier har visat att Ca, Ni, nitrat eller någon annan elektrongivare som exempelvis järn- och manganoxider, kan minska bioreduktionen i stor omfattning. Kalciumjoner kan bilda komplexet kalcium-uranyl-karbonat, $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$, som anses vara en svagare elektrontagare än fria uranyl- eller uranyl-karbonatjoner, och Ni^{2+} är toxisk för mikroorganismer och skulle därför hindra mikroorganismer att reducera U(VI). Laboratorieexperiment har visat att organiskt material kan öka bioreduktionen av U(VI) i anaeroba miljöer genom att de bildar komplex med metalljoner såsom Ca^{2+} och Ni^{2+} . Detta innebär att dessa komplex skulle förhindra eller minska att uranyljoner binds till dessa metaller och istället göra U(VI) mer tillgängligt för reduktion av mikroorganismer (Baohua *et al.*, 2005).

Utifrån ett antal undersökningar anses humusämnen i anaeroba miljöer också kunna förstärka bioreduktionen genom att fungera som "elektronöverförare" mellan U(VI) och mikroorganismer. I aeroba miljöer påskyndar dock humusämnena oxidationsprocessen av U(IV). Dessa resultat visar att humusämnen antingen kan vara elektrongivare eller elektrontagare beroende på syreförhållandena. Vid anaeroba miljöer fungerar humusämnen som elektrongivare (reduktion) och i aeroba miljöer som elektrontagare (oxidation). En strikt reducerande miljö är därför en förutsättning för att humusämnen ska bidra till minskning av transport av uran. Det är viktigt att

poängtera att dessa resonemang baseras på resultat från experiment som använt betydligt högre koncentrationer av organiskt material än som återfinns i det verkliga porvattnet i jorden och i grundvattnet. Interaktionen mellan organiskt material och uran är dessutom komplex så ännu kan inga säkra slutsatser dras om hur organiskt material i detalj påverkar uranhalten i grundvattnet (Baohua *et al.*, 2005).

Förutsättningar för riskområde – Sammanställning

Efter denna beskrivning av olika faktorer och mekanismers påverkan på transport av uran i grundvatten, kan en grov sammanställning över olika sätt att lokalisera riskområden med höga uranhalter göras baserat endast på grundvattenkemin. Grundvattenkemin kan ge goda indikationer på riskområde, dock skulle chanserna att lokalisera riskområde öka betydligt om hänsyn till faktorer som t.ex. geologin också togs. Ett riskområde för höga uranhalter kan föreligga där några av följande förutsättningar uppfylls:

- Högt syre- och koldioxidhalt
- Oxiderande förhållanden (Mer positiva E_h -värde)
- Sur eller alkalisk vattenlösning (pH långt från 7)
- Närvaro av höga halter av oorganiska ligandrar (hög salthalt)
- Närvaro av organiskt material (hög humushalt)

Det bör påpekas att mikroorganismer kan ha en indirekt effekt på lösligheten av uran då de minskar E_h vid nedbrytning av organiska substanser. Det är också fortfarande oklart hur organiskt material interagerar med uran. Enligt olika studier kan det både öka och minska uranhalten i vatten.

2 Kända reningsmetoder på marknaden

Om dricksvattnet innehåller för höga halter uran bör man först undersöka om det finns någon alternativ vattenresurs i området. Men på flera håll i Sverige

kan detta vara svårt och en rening av uran i dricksvattnet är nödvändig. Följande metoder för att avlägsna uran ur dricksvatten finns på marknaden i dag:

- Jonbyte
- Kemisk fällning
- Membranfiltrering
- Avhärdning genom pH-höjning
- Adsorption

En genomgång av de erkända reningsmetoder följer här nedan:

2.1 Jonbyte

Jonbyte är en sedan länge känd metod. Det är en reversibel process vars riktning bestäms av rådande lokala förhållanden.

Jonbytare är ett material som vid kontakt med en vattenlösning når en jämvikt mellan lösta joner i vattnet och bundna joner i jonbytesmaterialet. Med hjälp av jämvikten kan förhållandet mellan lösta joner och bundna joner beräknas, den så kallade jämviktskonstanten. Om jonbytesmaterialet har en hög jämviktskonstant för en viss jon kallas jonbytaren selektiv för denna jon och vice versa. Ju effektivare jonbytare är, desto högre selektivitet. Selektiviteten beror dels på jonbytarematerialet och dels på vilka joner som byts. Vissa joner är lättare att jonbyta än andra. I tekniska sammanhang kan bundna joner fås att lossna från jonbytarematerialet genom att en vattenlösning med en hög koncentration av någon annan jon, till exempel hydroxid eller klorid, pumpas genom jonbytaren. De bundna jonerna lossnar då – elueras – från jonbytaren, som laddas för en jonbytesprocess – regenereras (Persson *et al.*, 2003).

Jonbytestekniken fick betydelse i början på 1900-talet och då använde man naturliga silikater, så kallade zeoliter, och syntetiska silikater, permutiter för mjukgörning av vatten. Silikatet byter sin natriumkatjon mot kalciumkatjoner i vattnet. När silikatet är mättat med kalciumjoner görs en behandling med natriumkloridlösning och silikatet kan åter övergå i natriumform. Metoden används än idag, med det enda undantaget att zeoliterna har bytts ut mot syntetiska jonbytare av plast som även möjliggör anjonbyte (Vattenteknik AB, 1992). Exempel på

naturliga zeoliter är Analcim, chabazit, clinoptiolit och modenit (Vaaramaa, 2003). Bland de syntetiska är A,X,Y och ZM-S de vanligaste (USGS, 2006). Många av jonbytarna resulterar i anjonbyte vid låga pH-värden och katjonbyte vid höga (Vaaramaa, 2003).

Uran transporteras i löst form i syrehaltigt vatten. Den dominerande uranyljonen bildar starka komplex med karbonat – och hydroxidjoner samt med löst organiskt kol. Denna starka komplexbildning leder till att uranet främst förekommer som anjon i grundvattnet (Fröberg sept. 2005).

Eftersom uran i dricksvatten vanligtvis förekommer som en negativt laddad komplex jon kan uranet avlägsnas med en så kallad anjonbytare. En anjonbytare är en laddad massa som behandlats med natriumklorid. Låter man uranhaltigt vatten passera anjonbytaremassan fastnar uranet medan kloriden frisätts (Socialstyrelsen, 2006).

I en finsk studie utvärderades effektiviteten hos jonutbytare, både organiska och oorganiska, att avlägsna uran från dricksvatten. I studien använde man sig av följande jonbytare: *Zeoliter, lera och lermineral, mangandioxid, natriumtitanat* och *syntetiska jonbytare*.

Zeoliter är hydrerade aluminiumsilikater. De har en tredimensionell struktur av $(\text{SiO}_4)^{4-}$ - och $(\text{AlO}_4)^{5-}$ tetraedrar vars hörn är sammanfogade av syrebryggor. Hålrummen i den regelbundna och stabila strukturen gör att de utbytbara jonerna rör sig fritt genom zeoliten som fungerar som en "molekylsil" och hindrar för stora molekyler att passera. Den främsta fördelen med zeoliter är dess höga selektivitet, termisk stabilitet, och motståndskraft mot radioaktivitet. Användningen av zeoliter är emellertid begränsad till lösningar med pH-värden mellan fem och tio (Vaaramaa, 2003).

Lera och lermineral är även de aluminiumsilikater, men har i motsats till zeoliterna en flexibel lagerstruktur och de utbytbara katjonerna finns mellan lagren. Ett typiskt leramineral är montmorillonit. Högre jonbytes kapacitet fås dock vid användning av syntetiska leror, exempelvis Na-4 (Vaaramaa, 2003).

Mangandioxid (MnO_2) används som ett jonbytarematerial för att rena reaktorvatten från Mangan, kobolt och Zink, och för att ta bort radium från vatten.

Natriumtitanat, $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, har en lagerstruktur av TiO_6 -oktaedrar och utbytbara natriumjoner finns mellan lagren. De används för att avlägsna

Strontium (Sr) från förorenat vatten. Eftersom den är en svag sur jonutbytare är reduktionen av Sr endast effektiv i alkaliska lösningar. Kalcium motverkar ett strontium-jonbyte.

Syntetiska jonutbytarmassor består av ett tredimensionellt nätverk av polymerer. Det finns två typer av syntetiska jonutbytarmassor *makroporos* med porer upp till flera hundra nanometer i diameter och *gelartade* med porer mindre än 10 nm. Den vanligaste katjonutbytarmassan är SAC – starkt sur katjonbytare och WAC – svagt sur katjonbytare. Det finns katjonutbytare för specifika katjoner, exempel på sådana är kelerande aminofosfat och iminodacetarmassor. I aminofosfatmassor kan de två utbytbara jonerna i fosfatgruppen, som oftast är natrium, bytas ut mot en Zn^{2+} eller en UO_2^{2+} reaktionen med en uranyljon kan uttryckas som i Figur 2-1.

SBA står för starkt basisk anjonbytare” och WBA för “svagt basisk anjonbytare”. SBA har den tillhörande jongruppen $\text{N}+(\text{CH}_3)_3$. Fördelarna med organiska jonutbytarmassor jämfört med oorganiska jonutbytare är hög kemisk- och mekaniskstabilitet, hög jonbytes kapacitet och snabb jonbyteshastighet. Nyligen har, SAC och SBA använts för att avlägsna naturliga radioaktiva nukleider från dricksvatten (Varaama, 2003).

Den jonutbytare som visade sig vara bäst i den finska studien var SBA. Vid pH 7 reducerade SBA uranhalt med 95 %. Starkt basiska anjonutbytare har tidigare visat sig ha en selektivt stor kapacitet för urankarbonatkomplex. Studien visade även att de starka katjonutbytarna inte tog upp uran vilket förklaras med att vattnet till största del innehöll av anjoniska karbonatkomplex eftersom pH-värdet låg mellan sju och åtta. Vid höga koncentrationer av uran ($> 0,8 \text{ mg/l}$) minskade kapaciteten för att avlägsna uran, men studien visade emellertid att SBA ändå gav höga reningsresultat. Na-4-mica var den enda oorganiska jonbytaren som tog upp uran relativt bra (Vaaramaa 2003). Liknande resultat har erhållits i flera andra studier.

2.2 Kemisk fällning och filtrering

Kemisk fällning innebär att man tillsätter joner till en lösning innehållande en kemisk förening som sedan fälls ut i fast form.

Uran förekommer som tidigare nämnts främst som anjon, såsom UO_4^{2-} eller som $\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$, vilka är mycket svårlösliga i vatten (Hägg, 1984). Det tycks ändå svårt att finna någon passande fällningsmetod för att avskilja uran från vatten. Nedan följer några metoder men mer forskning inom området är nödvändig för att kunna avgöra om uran kan avskiljas från dricksvatten via fällning på ett bra sätt:

Kalcium och fosfat

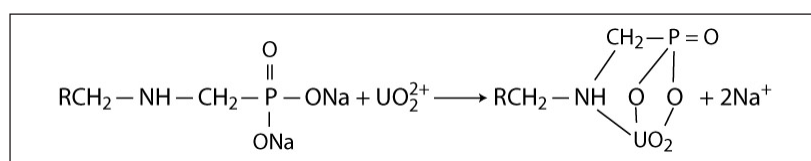
Ett sätt att fälla en kemisk förening i dricksvatten är att tillsätta kalcium och fosfat i jonform till dricksvattnet och fälla ut kalciumfosfat. Ett annat exempel är tillsättning av magnesium.

Kalcium och magnesium kan tillsättas som kloridsalter. Nackdelen är att kalcium måste tillföras i visst överskott. Det behandlade vattnet får därför en förhöjd hårdhet. Utfällningen går ganska långsamt, vilket medför att den hydrauliska belastningen i en reaktor inte bör överskrida 1m/h. Någon slags grodpartiklar, som sand eller kol, måste också tillföras reaktorn för att tillräcklig utfällning skall åstadkommas. Om dock råvattnet är mycket mjukt kan en hårdhetshöjning vara önskvärd (Persson *et al.* 2003).

Järn- och Aluminiumfällning

Vissa kemiska föreningar kan i viss utsträckning fällas ut genom tillsats av aluminiumjoner. Mekanismen består i att aluminiumsalt fälls ut i vatten och bildar komplex med den lösta kemiska föreningen. Utfällningen sker vid måttligt lågt pH, ca 6. Vattnet behöver neutraliseras genom tillsats av lut, soda eller kalk. Eventuellt löst restaluminium filtreras bort i efterföljande filtersteg (Persson *et al.* 2003).

Det finns belegg för att uran skulle kunna avlägsnas från vatten på samma sätt som järn. I vatten med hög järnhalt finns järnet som tvåvärd jon. Man faller ut järnet genom att oxidera järnet till trevärd



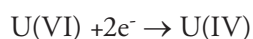
Figur 2-1. Ex. på syntetisk jonutbytarmassa.

form med syre eller permanganat. De hushållsfilter för järnreduktion som finns på marknaden skulle eventuellt kunna användas även för att avlägsna uran. Uran binds till järn varpå det skulle vara möjligt att genom backspolning av filtret få bort uranet tillsammans med järnet. Denna teknik kan ses som en variant på koagulations- och filtrationsmetoden. Utformningen av ett filter som reducerar järn kan dock behöva anpassas till uranets kemi (Socialstyrelsen, 2006).

Socialstyrelsen refererar i sin rapport till ett fullskaligt försök i ett vattenverk där uran avlägsnats med hjälp av järn- och aluminiumfällning tillsammans med snabb sedimentation. Med en koncentration av aluminium på 6 mg/l och ett pH-värde på 6 minskade uranhalten (120 µg/l) med 87 % utan filtrering och 92 % efter filtrering. Reduktionen var 77 % vid fällning med en järnkoncentration på 15 mg/l och ett pH på 5,2. Flera andra studier visade emellertid på låg reduktion med avseende på uran, vilket i rapporten förklaras med att dosering och pH-värden i lösningarna förmodligen ej varit optimala utan varit för höga.

Det finns även en redoxfällningsmetod som med metalliskt järn (på engelska the zero valent iron) visat sig än mer effektiv än jonbytestekniken (Socialstyrelsen, 2006).

Förenklad reaktionsformell för metalliskt järn, Fe⁰-metoden:



Information kring denna metod är förvirrande och i vissa fall motsägande enligt Noubactep m.fl. (2005); de både kritiserar och bekräftar de tidigare resultaten. Vissa forskare har hävdat att reduktion av U(VI) till U(IV) inte bara är möjlig utan en central reaktion. Andra har förespråkat Fe⁰-metoden men saknat hållbara slutsatser. Tillgänglig fakta har inte heller överrensstämmt med en möjlig effektiv U(VI)-reduktion med Fe⁰. Morrison m.fl. (2001) påstod att inga U(IV)-former bekräftats medan andra som Abdelouas m.fl. (1999) och Cui och Spahiu (2002) identifierat kristalliserade UO₂ (s) då Fe⁰-metoden använts. I Berhrends och van Gappellens studier (2005), och i flera andras som Noubactep m.fl. refererar till, framkommer det att Fe⁰ kan verka som

en Fe(II) – källa för en abiotisk uranreningsprocess. Qiu m.fl. (2000) samt flera andra som också refereras till i Noubactep m.fl. (2005) har observerat att U(VI) inte reduceras till U(IV) under anoxiska förhållanden. Detta skulle enligt Fiedor m.fl. (1998) bero på närvarandet av koldioxid. De menade att koldioxiden bildar starka komplex med U(VI) och får den att bli kvar i lösningen. Qiu m.fl. studerade järnets reaktionsyta och kom fram till att under sådana förhållanden kan elementärt järn avlägsna föroreningar effektivt utan reduktion vilket indikerar att sorption i detta fall kan spela en viktig roll.

Noubactep m.fl. (2005) menar att U(VI)-avlägsning är ett resultat av minst tre konkurrerande möjliga processer: (1). U(VI)-reduktion med Fe⁰ och korrosionsprodukter; (2). U(VI) adsorption genererad av korrosionsprodukter eller (3). U(VI)-samverkan i strukturen av åldrade korrosionsprodukter (medfällning).

Det är svårt att klargöra effekten av varje specifik redoxreaktion med avseende på U(VI)-avlägsning. Man kan genom att sänka pH till < 5 minska adsorption och medfällning. Då bör U(VI)-reduktionen främst bero på Fe⁰-oxidation. För att förstå reaktionerna med U(VI) med Fe⁰ i en vattenlösning måste flera reaktioner studeras.

Noubactep m.fl. (2005) karakteriserade det elementära järnets roll vid U(VI)-avlägsning från en vattenlösning, tillgängligheten och reaktiviteten av järnkorrosionsprodukter och dess effekter på U(VI)-avlägsningen samt genomförde en rad återlösningsexperiment med olika urlakade lösningar. Deras resultat visade inga tecken på en kvantitativ U(VI)-reduktion av Fe⁰ i pH-intervallet 4 till 8. Istället kom de fram till att U(VI)-reduktionen snarare berodde på medfällning av adsorberad U(VI) med åldrade korrosionsprodukter. Även under anoxiska förhållanden hade de genererade korrosionsprodukterna större affinitet för uran än för ytan på det elementära järnet. Det är mycket troligt att Fe⁰-metodens goda förmåga till att minska U(VI) i grundvatten är beroende av en kontinuerlig nybildning av korrosionsprodukter som binder in U(VI). Således sker både adsorption till korrosionsprodukterna och medfällning.

2.3 Membranfiltrering

Från de biologiska systemen har teknikerna hämtat begreppet membran. De är genomsläppliga syntetiska mycket tunna separationsskikt med mycket liten porstorlek, 10^{-9} – 10^{-5} eller i vissa fall utan porer (Persson *et al.*, 2003).

Membranprocesser som drivs av tryck delas in i fyra kategorier beroende på porstorlek: *Mikrofiltrering*, *ultrafiltrering*, *nanofiltrering* och *omvänd osmos*. Mikrofiltrering och ultrafiltrering är lågtrycksprocesser. Nanofiltrering och omvänd osmos är högtrycksprocesser och avlägsnar ämnen huvudsakligen genom kemisk diffusion. Högtrycksprocesser är generellt sett bättre men de är också mer energikrävande (Socialstyrelsen, 2006).

Vätskeseparationen indelas efter den storlek som ska separeras i huvudgrupperna: *Omvänd osmos* (avskiljer lösta salter och lågmolekylärt organiskt material av storleksordningen ångström eller större), *ultrafiltrering* (avskiljer kolloider och organiska makromolekyler i storleksordningen nanometer eller större) och *mikrofiltrering* (avskiljer suspenderat material och bakterier i storleksordningen mikrometer eller större). Ett mellanting mellan omvänd osmos och ultrafiltrering är *nanofiltrering* (Persson *et al.*, 2003).

Membranfiltrering är generellt mycket skonsam mot lösningen, eftersom den kan genomföras vid låga temperaturer och sker utan någon fasövergång.

Matarlösningen leds över membranytan antingen vinkelrätt mot membranet (Konventionell filtrering) eller längs med membranet (tangentiell filtrering). Höga cirkulationshastigheter ger i regel högre kapacitet genom att koncentrationspolarisationen minskar. Polarisationen uppstår för att ämnena transporteras fram till membranet snabbare än de diffunderar tillbaka.

Omvänd osmos och nanofiltrering

Osmos innebär att vattenflödet går från lågt osmotiskt tryck till högt osmotiskt tryck. Trycket ökar med ökad salthalt. Vattenrening som baseras på omvänd osmos fungerar genom att vatten trycksätts till ett tryck som är högre än vad vattnets saltkoncentration ger för osmotiskt tryck. På så vis vänder man om flödet. Om det trycksatta vattnet kommer i kontakt med ett membran, pressas de ämnen som lyckas tränga igenom polymerhinnan ut på dess baksida. Det resterande vattnet samt salter och andra ämnen

stannar kvar på den trycksatta sidan av membranet och kan ledas bort. De ämnen som stannar kvar är metalljoner, salter och organiska föreningar (Persson *et al.*, 2003).

Omvänd osmos är en effektiv metod för uranrening av dricksvatten, upptaget är nära hundra procent. Den är även känslig för turbiditet och flertalet ämnen, vattnet måste därför oftast förbehandlas. Det är även en mycket vattenkrävande process och därför inte lämplig där tillgång på vatten är knapp. Behandlas dricksvattnet med omvänd osmos tas nästan alla oorganiska molekyler bort från vattnet och resultatet kan i vissa fall bli ett dricksvatten som smakar som destillerat. I efterhand måste man därför tillsätta salter eller spä ut med orenat vatten (Socialstyrelsen, 2006).

Avskiljning vid nanofiltrering sker enligt två principer: dels att oladdade föreningar hålls tillbaka beroende på storleken, dels att joner hålls tillbaka beroende av den elektrostatiska interaktionen mellan jon och membran (Persson *et al.* 2003).

Nanofiltrering är lämplig för uranrening av dricksvatten och har en uppdragningsförmåga av uran på över 95 %. Även membran med större porstorlek skulle förmodligen kunna användas genom att utnyttja uranyljonens starka adsorptionsförmåga till järnoxid (Socialstyrelsen, 2006).

Vid institutet för vattenresurs och vattenteknik i Weisbaden, Tyskland har man genomfört en pilotstudie över nanofilters kapacitet att avlägsna uran. Fem membran från företagen Osmonics Desal (Desal 5 DK, Desal 5 DL och Desal 51 HL) och Dow (NF90 och NF 45) testades. Filtreringsarean var 360 cm^3 , flödet genom membranen låg mellan 3,5 och $7 \text{ l/m}^2\text{-h-bar}$. Fyra olika vattenmodeller med artificiella lösningar med koncentrationen 1 mg uran/l användes. De olika vattenmodellerna hade olika pH: 6,7; 8,3; 7,3 och 5,9. Olika pH-värden användes för att uran genererar olika komplex vid olika pH. I Figuren 1-2 visas koncentrationerna av olika uranylkomplexen i relation till pH.

Det visade sig att reduktionen för samtliga testade lösningar och membran låg mellan 81 % och 99 %, var av de flesta låg över 95 %. Desal 5 DK och Desal 5 DL var tveklöst effektivast med reduktioner på 96–98 % respektive 96–98%. Den lägsta reduktionen påvisades i försök med avjoniserat vatten och med en kolsyrehaltlösning med pH 5,9. Vare sig avjoniserat dricksvatten eller en vattenlösning med pH

5,9 är emellertid relevanta att jämföra med dricksvatten. Uranylkarbonatkomplexen $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ och $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$ reducerades med 95 % eller mer. Dessa två är de vanligaste formerna av uran i naturen från vilket vi kan dra slutsatsen att nanofiltrering tycks vara en mycket lämplig reduktionsmetod för att avlägsna uran från dricksvatten.

Ytterligare ett exempel på en membranteknik är Elektrodialys. Den påminner om omvänd osmos med den skillnaden att tryckdifferensen över membranet ger upp hov till separationen drivs av en elektrisk kraft istället med en hydraulisk kraft som i omvänd osmos. Vattnet rör sig genom membranet men ibland enbart utmed membranytor som ingår i systemet som tar upp kontaminanter genom jonutbyte. Membranen måste backspolas för att förhindra mättnad. Fördelen med Elektrodialys är att den kan anpassas specifikt efter aktuell föroreningsparameter, den är lätt att underhålla och kräver inga kemiska tillsatser. Nackdelen är emellertid att den tekniska utrustningen som krävs är dyr. Metoden är dock inte lika energikrävande som omvänd osmos och den går att tillämpa även där tillgången på vatten är låg. Elektrodialys är mindre känslig för utfällningar än omvänd osmos. Däremot kan vätgas bildas och orsaka explosioner om anläggningen hanteras fel. Ofta kombineras metoden med en förbehandling men det är inte alltid nödvändigt (Socialstyrelsen, 2006).

2.4 Adsorption

Langmuir (1978) hävdar att sorption är av större vikt än fällning för att kontrollera uranets rörlighet.

Krafter som kovalent bindning, hydrofob bindning och vätebindning liksom attraktionskrafter som elektrostatiske bindningar och van der Waals bindningar är grunden för adsorptionsprocesser. Kemiska sorptionsprocesser sker med hjälp av de första tre nämnda bindningstyperna och är ofta irreversibla processer medan elektrostatiske processer verkar vara snabbare och reversibla (Vaaramaa, 2003).

Uranylmineral är minst lösliga då pH-värdet ligger i intervallet 5–8,5. Det är i detta intervall som maximal sorption av UO_2^{2+} är möjlig på de flesta kolloidala material; Fe(III) och Mn oxihydroxider

(brunsten), lera och organiskt material (Langmuir, 1978).

I kapitlet Uranets kemiska uppträdande i grundvatten behandlas olika teorier om bland annat humussubstansers roll som adsorptivt material.

En mer etablerad och beprövad adsorptionsmetod är Aktiverat aluminium (AA). Där råvattnet filtreras över en bädd av granulära adsorbenter, t.ex. Aktiverat aluminium (dehydrerat $\text{Al}(\text{OH})_3$), järnoxider eller hydroxider. Metoden fungerar i viss mån som en jonbytesprocess men brukar räknas till adsorptionsmetoderna. På ytan av aluminiumbädden adsorberas avlägsnade joner i utbyte mot hydroxidjoner. AA-bäddar kopplas parallellt eller i serie.

Parallellkopplingen ger en ökad kapacitetsvolym men sämre avskiljning medan seriekopplingen minskar läckage, har en mindre kapacitetsvolym och ökar avskiljningen (Socialstyrelsen, 2006).

Bädden måste efter en tid regenereras för att inte bli mättad. Då används en stark bas t.ex. Kaustiksoda (koncentration natriumhydroxid 2–4 procent), sedan sköljs bädden med en stark syra t.ex. tvåprocentig svavelsyra tills jämvikt vid neutralt pH uppnåtts. Efter regenereringar fås en tydlig kapacitetsförlust dessutom uppstår stora mängder restvätska med hög uranhalt. Denna restprodukt måste tas om hand (Socialstyrelsen, 2006).

Regenereringen med många kemikalier av bädden gör att processen kan vara besvärlig. Även pH måste justeras för att undvika korrosion och för att vattnet skall kunna användas som dricksvatten. Socialstyrelsen refererar till Sorg (1988) och ett försök där man sänkt uran koncentrationerna från 273–432 $\mu\text{g/l}$ till en medelhalt på 1 $\mu\text{g/l}$.

Kolfilter är en filtreringsmetod som grundar sig i adsorption. Metoden är effektiv mot flera föroreningsämnen och är vanlig i vattenreningsprocesser. När filtret blivit mättat deponeras det eller återanvänds det efter upphettning. De försök som gjorts har emellertid inte visat på någon god förmåga hos kolfilter att avlägsna uran, tvärt om finns det en risk att filtret vid mättnad i stället ger ifrån sig uran så att utgående vatten får en högre uranhalt än inkommande (Socialstyrelsen, 2006).

2.5 Avhårdning

För att göra ett hårt vatten mjukare kan man använda en metod som kallas ”lime softening”. Då tillsätter man natriumkarbonat, kalciumhydroxid eller natriumhydroxid som höjer pH och bidrar till att vätekarbonatet omvandlas till karbonat och fälls ut som kalcium- och magnesiumkarbonat. Reaktionerna beror till största del på pH och temperatur. Denna metod skulle troligen kunna användas för avlägsning av uran. Reid GW m.fl. (1985) skriver att man i laboratorium lyckats få bort 85-90 procent av uranet i vattnet när pH höjdes med kalciumhydroxid till pH 10,6–11,5. Då magnesiumkarbonat tillsattes avlägsnades 99 procent uran. I en annan studie gjord av Sorg (1988) tillsattes i stället natriumkarbonat (50–250 mg/l) varpå uranupptaget blev 85–90 procent (Socialstyrelsen, 2006).

3 Sammanställning av genomgångna metoder

3.1 Genomgångna reningsmetoder – med avseende på effektivitet

Jonbytesteknik

Bästa metod: Anjonbyte bättre än katjonbyte, organiska anjonbytare bättre än oorganiska, SBA – (the strong base anion resin) – bästa organiska anjonbytar-massan

Reduktion: > 95 %

Kemisk fällning

Bästa metod: Järn- och aluminiumfällning

Reduktion: 77 % (utan filtrering), 92 (%) med filtrering

Nackdel: pH-känslig, effektiviteten något sämre än övriga

Membranfiltrering

Bästa metod: Omvänd osmos och nanofiltrering

Reduktion: Båda nära 100 %

Nackdel: Dyr

Adsorption

Bästa metod: Aktiverat aluminium

Reduktion: Nära 100 %

Nackdel: Besvärlig, mycket kemikalier och ger en restprodukt som måste tas om hand

3.2 Genomgångna reningsmetoder – efterfrågan på forskning

Jonbytesteknik

Fördjupad forskning behövs gällande:
Effektiva jonbytare

Kemisk fällning

Fördjupad forskning behövs gällande:

- Anpassning av hushållsfilter, som idag används för järnreduktion, till att avlägsna uran
- Fe⁰-metoden som tycks vara en kombination av adsorption och medfällning

Membranfiltrering

Fördjupad forskning behövs gällande:

- Mindre energikrävande membran för att minska kostnaderna

Adsorption

Fördjupad forskning behövs gällande:

- Omhändertagandet av restprodukt för aktiverat aluminium-metoden
- Fe⁰-metoden, som tycks vara en kombination av adsorption och medfällning
- Organiskt material och mikroorganismer som adsorptivmaterial och förmåga att fixera uran

Generellt för samtliga metoder behövs det fler studier på dricksvatten för att fastställa metodernas effektivitet. Alla reningsmetoder behöver testas i praktiken och det krävs rutiner för att hitta uran i grundvattnet.

Referenser

Baohua Gu, Hui Yan, Ping Zhou & David B. Watson (2005) Natural Humics Impact Uranium Bioreduction and Oxidation. I: *Environmental Science & Technology*, Vol 39 No 14. S. 5268–5275.

Bartschat, B.M., Cabaniss, S.E. & Morel, F.M.M. (1992) Oligoelectrolyte model for cation binding by humic substances. I: *Environmental Science & Technology*, Vol 26. S. 284–294.

Casas, I.; de Pablo, J.; Gimenez, J.; Torrero, M.E.; Bruno, J.; Cera, E.; Finch, R.J. & Ewing, R.C. (1998) The role of pe, pH, and carbonate on the solubility of UO₂ and uraninite under nominally reducing conditions. I: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol 62 No 13. S.2223–2231.

Chen, Jie, Baohua Gu, Richard A. Royer & William D. Burgos (2003) The roles of natural organic matter fractions in chemical and microbial reduction of ferric iron. I: *The Science of the Total Environment*, 307. S. 167–178.

Cherry, A. John (1984) Groundwater Contamination. I: *Environmental geochemistry*. 10 uppl. London: Winnipeg. S. 269–306.

Curtis, G.P. & Davis, J.A. (2003) Application of surface complexation modeling to describe uranium (VI) adsorption and retardation at the uranium mill tailings site at Naturita, Colorado. Washington: U.S. Geological Survey. S. 1–223.

Dock Lennart (2002) *Kemisk toxicitet av uran och utarmat uran*. Institutionen för Miljömedicin, Karolinska institutet. IMM- rapport 1/02 (2002).

Duff, Martine C., Jessica Urbanik Coughlin & Douglas B. Hunter (2002) Uranium co-precipitation with iron oxide minerals. I: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol 66 No 20. S. 3533–3547.

Dyke, Willy (1978) The mobility and concentration of uranium and its decay products in temperate surficial environments. I: *Uranium deposits, their mineralogy and origin*. 3 uppl. Toronto: University of Toronto. S. 57–100.

Holmström, Henning & Henrik Eriksson (2005) *Massbalanser och spridningsmekanismer Process- och systemförståelsen för rödfyren och alunskiffern i Degerhamn, Mörbylånga kommun*. Kalmar. S. 1–18.

Erlström, Mikael, Ulf Sivhed, Hugo Wikman & Karl-Axel Kornfält (2004) 2D Tomelilla NV, NO, SV, SO och 2E Simrishamn NV, SV och Ystad NV, NO och Örnahusen NV. I: *Beskrivning till Berggrundskartorna*, Af 212–214. Uppsala: Sveriges geologiska undersökning.

Esko, Daniel (1986) Tomelilla SO/Simrishamn SV och Ystad NO/Örnahusen NV. I: *Beskrivning till jordartskartorna*, Ae 65–66. Uppsala: Sveriges geologiska undersökning.

Everhart- Donald- Lough (1958) Summary of unsolved problems and new trends in uranium geology. I: *Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*. 2 uppl. Geneva: United Nations. S. 310–314

Fröberg Mats (2005) *Metallerna, deras geokemi och hälsoeffekter*. Länsstyrelsen Dalarna (sept. 2005).

Donald S. Gamble, M. Schnitzer, H. Kizendorff & C.H. Langford (2003) Multiple metal ion exchange equilibria with humic acid. I: *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 47. S. 1311–1323.

Garrels, R. M. & Hostetler, P.B. (1962) Transportation and precipitation of uranium and vanadium at low temperatures, with special reference to sandstone-type uranium deposits. I: *Economic geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, Vol 57 No 2. S. 137–166.

Getseva, R.V. (1958) The nature of sedimentary – metamorphic uranium mineralization. I: *The geology of uranium*. New York: Consultants Bureau, Inc. S. 14–29.

Gu, B & Chen, J. (2003) Enhanced microbial reduction of Cr(VI) and U(VI) by different natural organic matter fractions. I: *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 67. S. 3575–3582.

Hooker, Paul & Read, David (1992) Using data from natural environments to improve models of uranium speciation in groundwaters. I: *Journal of Geochemical Exploration* 46. UK: British Geological Survey & WS Atkins Engineering Sciences. S. 63–81.

Hägg Gunnar (1984) *Allmän och oorganisk kemi*. Uppsala (1984).

Joint Steering Group on Uranium Resources (1980) *World uranium: geology and resource potential*. San Fransisco: Miller Freeman Publications.

Lambert,I., McKay, A. & Mieztis, Y. (2001) Geology of uranium deposits. I: *Nuclear Issues Briefing Paper* 34. Canberra: Bureau of Resource Sciences. S. 1–5.

Langmuir, Donald (1978) Uranium solution – mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. I: *Uranium deposits, their mineralogy and origin*. 3 uppl. Toronto: University of Toronto. S. 17–55.

Lovely, Derek R, Elizabeth J. P. Phillips, Yuri A. Gorby & Edward R. Landa (1991) Microbial reduction of uranium. I: *Nature*, Vol 350. S.413–416.

Mantoura, R.F.C. & Riley, J.P. (1975) The use of gel filtration in the study of metal binding by humic acids and related compounds. I: *Anal. Chim. Acta*, Vol 78. S. 193–200

Martin, J.A. & Bessot, P. (1964) Sur les acides humiques extraits d'une tourbe acide: Étude de leurs propriétés, et de leur aptitude à fixer et transporter l'uranium. I: *Advances in Organic Geochemistry*. Pergamon, Oxford. S. 165–172.

Naturmiljö i siffror 2000 (2000) Naturvårdsverket & Statistiska centralbyrån. 6 uppl. Stockholm: Naturvårdsverket & Statistiska centralbyrån.

Nguyen-Trung, C. & Palmer, D.A. (1992) The role of chloride in the solubility and the transport of uranium (VI) in aqueous solutions at 25°C, 0,1Mpa. I: *Geochronique* 42. Paris: S. 81.

Nininger, D. Robert (1954) The uranium ore minerals. I: *Minerals for Atomic Energy*. New York: D. Van Nostrand Company, Inc. S. 1–9.

C. Noubactep, A. Schöner & G. Meinrath (2006) Mechanism of uranium removal from the aqueous solution by elemental iron. *Journal of Hazardous Materials* B132 S. 202–212.

Persson, K M, Berghult, B & Elfström-Broo, A. (2003) *Fluoridrening – en litteraturstudie*. VA-Forsk Rapport Nr 2003-15.

Oliver Raff & Rolf-Dieter Wilken (1999) Removal of dissolved uranium by nanofiltration. *Desalination* 122 S. 147–150.

Shanbhag, P.M. & Choppin, G.R. (1981) Binding of uranyl by humic acid. I: *Inorg. Nucl. Chem.*, 43. S. 3369–3372.

Shotyk, W. (1984) Metal – organic species in natural waters. I: *Environmental geochemistry*. 10 uppl. London: Winnipeg. S. 45–65.

Socialstyrelsen (2006) *Dricksvattenrening med avseende på uran*. Artikelnr 2006-123-11.

Statens strålskyddsinstitut (2004) *Kartläggning av naturligt radioaktiva ämnen i dricksvatten*. Rapport 2004:14.

Svedberg, Bo; Macsik, Josef & Knutsson, Sven (2003) *Modell för miljögeoteknisk bedömning av väg- och järnvägsbyggnadsmaterial Ämnestransport*. Luleå: Luleå tekniska universitet. S. 1–88.

Sveriges riksdag (2005) Miljö- och jordbruksutskottets betänkande 2005/06:MJU12 (2006-06-12).

Templeton, G.D. & Chasteen, N.D. (1980) Vanadium-fulvic acid chemistry: conformational and binding studies by electronspin probe techniques. I: *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 44. S. 741–752.

E. Tipping, C.A. Backes & M.A. Hurley (1988) The complexation of protons, aluminium and calcium by aquatic humic substances: A model incorporating binding-site heterogeneity and macroionic effects. *Water Res.*, 22. S. 597–611.

Vaaramaa, K. (2003) *Physico-chemical forms of natural radionuclides in drilled well waters and their removal by ion exchange*. University of Helsinki Faculty of Science, Department of Chemistry, Laboratory of Radiochemistry, Finland.

Wood, S. A. (1996) The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). I: *Ore Geology Reviews* 11. S. 1–31.

WSP Environmental (2005) RAPPORT Ranstad: miljö- och hälsoriskbedömning av Tranebärssjön och lakrestområdet. Stockholm: WSP. S. 1–51.

Källor från internet

http://www.riksdagen.se/Webbnav/index.aspx?nid=3322&dok_id=GT01MJU12. Tillgänglig 2005-12-11.

UN Office for the Coordination of Humanitarian Affairs (OCHA), 2001: Appendix V Possible effects of DU on groundwater. S. 119. (2006-07-20).

<http://www.reliefweb.int/library/documents/2001/unep-duappendix5-12mar.pdf>
Tillgänglig 2006-12-11.

<http://www.landskapsgrundamnen.se/gramnen/uranbott.htm>
Landskapsgrundämnen, Västergötland, *Uran i Alunskiffer*. Tillgänglig: 2005-10-27.

Clifford D.
<http://www.epa.gov/orgwdw/arsenic/pdfs/webcast/presentations> Radium and uranium speciation in Groundwater D. Clifford University of Houston.
Tillgänglig 2006-11-29.

<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/>
USGS, Zeolites Statistic and Information
Tillgänglig: 2006-11-29.



Box 47607 117 94 Stockholm

Tfn 08 506 002 00

Fax 08 506 002 10

E-post svensktvatten@svensktvatten.se

www.svensktvatten.se