



Koopmann, Sarah ; Fröllje, Henning ; Hamer, Kay ; Kubier, Andreas ; Pichler, Thomas

Eisen-Mangan-Anomalien im Grundwasser – Analyse der beeinflussenden Prozesse

Journal Article as: peer-reviewed accepted version (Postprint)

DOI of this document* (secondary publication): <https://doi.org/10.26092/elib/3258>

Publication date of this document: 02/09/2024

* for better findability or for reliable citation

Recommended Citation (primary publication/Version of Record) incl. DOI:

Koopmann, S., Fröllje, H., Hamer, K. et al. Eisen-Mangan-Anomalien im Grundwasser – Analyse der beeinflussenden Prozesse. Grundwasser - Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie 25, 113-126 (2020). <https://doi.org/10.1007/s00767-019-00434-x>

Please note that the version of this document may differ from the final published version (Version of Record/primary publication) in terms of copy-editing, pagination, publication date and DOI. Please cite the version that you actually used. Before citing, you are also advised to check the publisher's website for any subsequent corrections or retractions (see also <https://retractionwatch.com/>).

This version of the article has been accepted for publication, after peer review and is subject to Springer Nature's AM terms of use, but is not the Version of Record and does not reflect post-acceptance improvements, or any corrections. The Version of Record is available online at: <https://doi.org/10.1007/s00767-019-00434-x>

This document is made available with all rights reserved.

Take down policy

If you believe that this document or any material on this site infringes copyright, please contact publizieren@suub.uni-bremen.de with full details and we will remove access to the material.

Eisen-Mangan-Anomalien im Grundwasser – Analyse der beeinflussenden Prozesse

Sarah Koopmann¹  · Henning Fröllje¹ · Kay Hamer¹ · Andreas Kubier¹ · Thomas Pichler¹

Zusammenfassung

Im oberflächennahen Grundwasser Norddeutschlands wurden höhere Mangan- als Eisenkonzentrationen beobachtet. Diese Beobachtung wurde als Anomalie angesehen, da die Konzentration des Eisens (Fe) typischerweise mindestens 10-mal höher ist als die des Mangans (Mn). Um das Auftreten dieser Anomalien besser zu verstehen, wurden zwei Grundwassermessstellen mit unterschiedlichen Fe/Mn-Verhältnissen untersucht. Das Redoxpotenzial und der pH-Wert wurden als singuläre Steuerung der Anomalie ausgeschlossen, da beide Grundwässer außerhalb des Stabilitätsfeldes für Fe²⁺ im E_h-pH Diagramm lagen. Darüber hinaus war Mangankarbonat im anomalen Grundwasser stabil. Ein vierwöchiger Batchversuch mit Torfmaterial zeigte einen Anstieg der Konzentrationen von Mn und Fe. Derselbe Versuch mit Zugabe von Nitrat zeigte jedoch nur eine Erhöhung der Mangankonzentration, was darauf hindeutet, dass die Oxidation von Fe²⁺ durch Nitrat die Ursache für die unterschiedlichen Fe/Mn-Verhältnisse an den beiden Standorten ist. Daher sollte der Nitratreintrag in oberflächennahe Grundwasserleiter einen entscheidenden Einfluss auf die Fe/Mn-Verhältnisse im Grundwasser haben.

Iron-manganese-anomalies of groundwater – Analysis of influencing processes

Abstract

Concentrations higher in manganese (Mn) than iron (Fe) were observed in shallow groundwater in northern Germany. This observation was considered anomalous since Fe concentrations are typically at least 10-times higher than Mn concentrations. To better understand the occurrence of these anomalies, two groundwater locations with contrasting Fe/Mn ratios were studied. Redox potential and pH were not the only controls on the anomaly since both groundwaters plotted outside the Fe²⁺ stability field. Furthermore, Mn carbonate was stable in the anomalous groundwater. A four-week batch experiment with peat showed an increase of both Mn and Fe concentrations. However, the same batch experiments with the addition of nitrate only resulted in an increase in Mn concentrations, suggesting that the oxidation of Fe²⁺ by nitrate was the cause of the observed anomaly. Thus, nitrate input into shallow aquifers should have a decisive influence on the Fe/Mn ratios in groundwater.

Keywords Nitrate · Denitrification · Sequential extraction · Batch experiment · Stability field diagram

Einleitung

Eisen (Fe) stellt mit einem Anteil von 4,3 Gew.-% das häufigste Übergangsmetall der kontinentalen Kruste dar und entspricht damit fast dem 60-fachen der Mangankonzentration von 716 mg/kg (Wedepohl 1995). Während Mangan (Mn) in der Festphase von Sedimenten dabei vor allem in Manganoxiden, Silikaten, Karbonaten (als MnCO₃) und teilweise in Form von Sulfiden vorliegt (Gilkes und McKenzie 1988; Engler und Patrick 1975), wird Eisen hauptsächlich in Eisenoxiden, Eisenhydroxiden sowie ebenfalls als

✉ Sarah Koopmann
skoopman@uni-bremen.de

¹ Geochemie und Hydrogeologie, Fachbereich
Geowissenschaften, Universität Bremen,
Klagenfurter Str. 4, 28359 Bremen, Deutschland

Sulfid und Karbonat gebunden (Hem 1972; Blume et al. 2010).

Analog zur Festphase liegt die Mangankonzentration auch im Grundwasser mit < 1 mg/l in der Regel deutlich unterhalb der Eisenkonzentration von 1 bis 10 mg/l (Mattheß 1994; Tekerlekopoulou et al. 2013). Im Rahmen des landesweiten Grundwassermonitorings in den Bundesländern Bremen und Niedersachsen wurden bei etwa einem Viertel von 4836 Messstellen höhere Mangan- als Eisenkonzentrationen im anoxischen Grundwasser und damit anomale Eisen-Mangan-Verhältnisse beobachtet (Gudenschwager 2018). Obwohl das Redoxverhalten von Eisen und Mangan im Grundwasser in der Vergangenheit ausgiebig untersucht wurde (z.B. Homoncik et al. 2010; Brümmer 1974; Berner 1980; Hem 1963, 1972; Hem und Cropper 1960), wurden die Prozesse zur Ausbildung dieser Anomalien bisher nicht genau betrachtet.

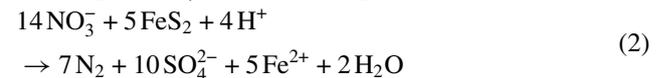
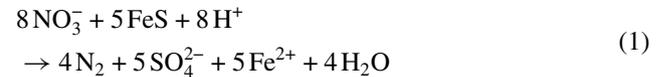
In ihrer oxidierten Form sind Eisen- und Manganverbindungen (Fe^{3+} bzw. Mn^{3+} , Mn^{4+}) praktisch unlöslich, während Verbindungen mit Eisen und Mangan in ihrer reduzierten Form (Fe^{2+} bzw. Mn^{2+}) wasserlöslich sind. Für den gelösten Anteil beider Metalle sind unter anderem die Reduktion ihrer Oxide und Hydroxide, die Lösung dieser in saurem Milieu und als dritte Möglichkeit die Oxidation von Eisen- bzw. Mangansulfiden durch Nitrat bedeutsam. Die Oxidation von Eisen- bzw. Mangansulfiden durch Sauerstoff rückt in dieser Studie in den Hintergrund, da die Anomalien im anoxischen Milieu beobachtet wurden und im Gegensatz zu anthropogenen Nitratreinträgen von keinen flächendeckenden Sauerstoffeinträgen auszugehen ist (Kölle 2003).

Die Reduktion von Eisen- bzw. Manganoxiden und -hydroxiden erfolgt innerhalb einer Abfolge von Redoxreaktionen im Untergrund. Diese Abfolge wird durch die Oxidation von organischen Substanzen und der Reduktion von den Elektronenakzeptoren Sauerstoff, Nitrat, Mangan, Eisen, Sulfat und Kohlenstoffdioxid angetrieben, welche durch Mikroorganismen katalysiert und entlang eines Redoxpfades mit sinkendem Redoxpotenzial nacheinander aufgezehrt werden (Berner 1980).

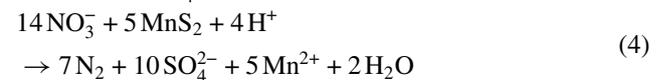
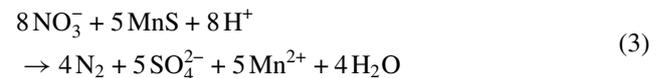
Die Senkung des pH-Wertes kann neben dem Redoxpotenzial ebenfalls zur Freisetzung von Eisen und Mangan aus Oxiden und Hydroxiden führen (Hem 1972). Der Einfluss dieser Parameter auf die Phasenstabilität kann in E_h -pH-Diagrammen dargestellt werden (Stumm und Morgan 1996; Sigg und Stumm 2011; Mattheß 1994; Appelo und Postma 2005). Das Stabilitätsfeld von Mn^{2+} ist im Vergleich zu Fe^{2+} deutlich größer, sodass Mangan in einem größeren E_h - und pH-Bereich als gelöste Spezies im Grundwasser vorliegen kann. Im typischen pH-Bereich von Grundwasser zwischen 4 und 8 nimmt das Redoxpotenzial E_h eine Schlüsselrolle ein, da der Übergang vom gelösten Eisen in die Oxid- und Hydroxidphase durch Veränderung des Redoxpotenzi-

als deutlich früher stattfindet als bei Mangan (Hem 1963; Tekerlekopoulou et al. 2013).

Die dritte Möglichkeit, die Oxidation von Eisen- bzw. Mangansulfiden durch Nitrat, wird relevant, sobald Nitrat in eine reduzierende Umgebung mit Eisen- und Mangansulfiden gelangt (Kölle 2003). Die Freisetzung von zweiwertigen Eisen-Kationen durch die Oxidation von Eisensulfiden entspricht dabei Gln. 1 und 2 (Vaclavkova et al. 2014).



Die Freisetzung von Mangan aus einem Monosulfid und einem Disulfid durch Nitrat ist in Gln. 3 und 4 aufgeführt.



Fe^{2+} und Mn^{2+} können entweder in Lösung verbleiben oder können als Oxid, Hydroxid, Karbonat oder Sulfid ausgefällt werden. Ein klarer Unterschied zwischen der Eliminierung von Eisen und Mangan besteht darin, dass Eisen zudem durch Nitrat weiteroxidiert werden kann (Gl. 5), während Mangan in Gegenwart von Nitrat in Lösung verbleibt (Kölle 2003). Der Grund hierfür ist, dass die Weiteroxidation von Eisen durch Nitrat bevorzugt gegenüber der von Mangan (Gl. 6) stattfindet (Luther et al. 1997). Da der Anteil von Eisen im Sediment überwiegt (Wedepohl 1995), wird auch deutlich mehr Eisen als Mangan durch die Oxidation von Sulfiden freigesetzt und der Prozess in Gl. 5 überwiegt.



Das Ziel dieser Studie ist es, einen Beitrag zum Prozessverständnis im Eisen- und Mangankreislauf zu liefern und eine mögliche Erklärung für die beobachteten Anomalien im Eisen-Mangan-Verhältnis in den anoxischen Grundwässern von Bremen und Niedersachsen zu finden. Im Fokus stehen dabei die Unterschiede in der Freisetzung von Mangan und Eisen im Grundwasser. So wird im lokalen Maßstab untersucht, ob allein der Einfluss von pH-Wert und Redoxpotenzial zur Anomalie im Eisen-Mangan-Verhältnis führt oder ob die Freisetzung von Eisen und Mangan sowie die anschließende Weiteroxidation von Eisen durch Nitrat entscheidend für die Ausbildung einer Anomalie sind. Da-

zu wurden sowohl Grundwasser- als auch Sedimentanalysen durchgeführt. Die Abschätzungen des Freisetzungspotenzials von Eisen und Mangan erfolgte anhand von Stabilitätsfeld-Diagrammen und einer sequenziellen Extraktion, während der mögliche Einfluss von Nitrat zusätzlich durch einen Batchversuch mit Nitratzugabe überprüft wurde.

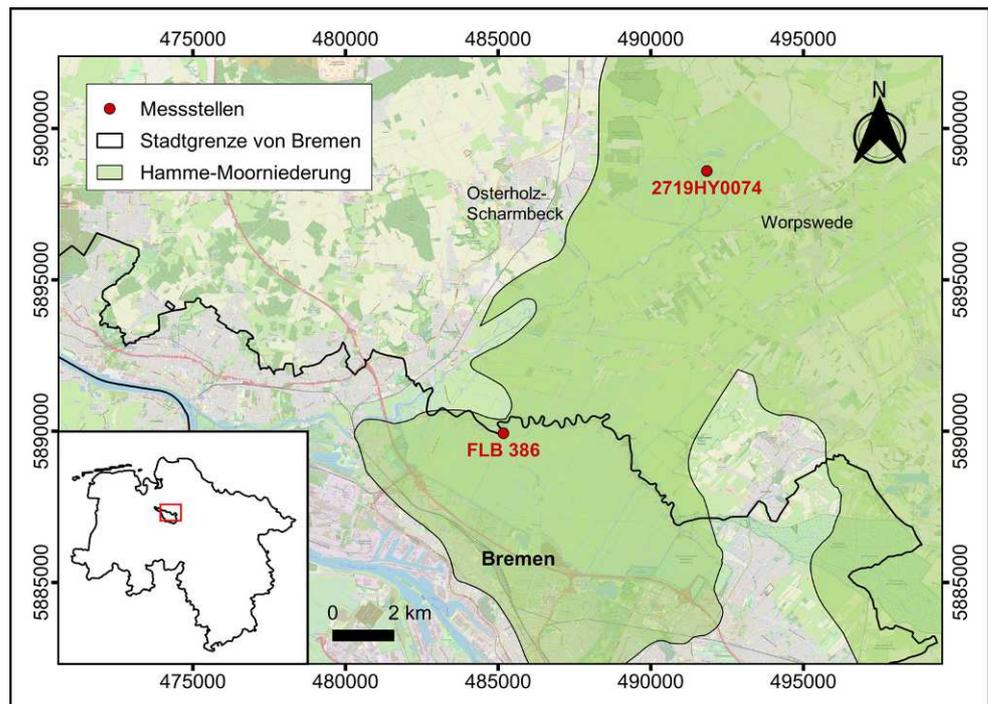
Untersuchungsgebiet

Die Untersuchungen erfolgten an zwei Messstellen nördlich von Bremen (Abb. 1). Dieses Gebiet ist dem hydrogeologischen Raum „Niederungen im nord- und mitteldeutschen Lockergesteinsgebiet“ zuzuordnen (Elbracht et al. 2016). Die Niederungen sind das Ergebnis des Schmelzwasserabflusses der pleistozänen Vereisungen, an dessen Rändern zur Geest sich häufig Niedermoore durch abfließendes Hangwasser gebildet haben (Elbracht et al. 2016). Sie sind geprägt durch ergiebige, oberflächennahe Grundwasservorkommen in den quartären Sanden und Kiesen. Dazu zählen vor allem fluviatile Sande sowie glazifluviatile Sande und Kiese aus dem Holozän bis zur Saale-Kaltzeit (Drenthe-Stadium), die den hydrostratigraphischen Einheiten L1 mit einer mittleren bis mäßigen Durchlässigkeit ($k_f = 10^{-5} - 10^{-3} \text{ m/s}$) und L2 mit einer mittleren Durchlässigkeit ($k_f = 10^{-4} - 10^{-3} \text{ m/s}$) zuzuordnen sind (Reutter 2011). Die Grundwasserneubildung liegt in den Niederungen im Mittel unter 100 mm/a, gebietsweise bei 100–200 mm/a (Elbracht et al. 2016), während der Oberflächenabfluss maximal 100 mm/a umfasst (Ackermann et al. 2015). Bei

einer im Untersuchungsgebiet über den Zeitraum von 1981 bis 2010 gemittelten Niederschlagshöhe von 696 mm/a (DWD 2018) ergeben sich für die Evapotranspiration ca. 300–500 mm/a. Das Entwässerungsnetz ist vor allem auf den Fluss Hamme sowie gebietsweise auf die Wümme ausgerichtet, wobei das Wasser schließlich über die Lesum und die Weser in Richtung Nordsee abfließt (Elbracht et al. 2016).

Bei der ersten Messstelle handelt es sich um den Bremer Feuerlöschbrunnen FLB 386. An diesem wurde im Jahr 2010 im anoxischen Grundwasser eine Eisen-Mangan-Anomalie mit einer Eisenkonzentration von 0,77 mg/l und einer Mangankonzentration von 3,5 mg/l dokumentiert (SUBV 2013). Der Filter der Messstelle befindet sich in einem ca. 3,8 m mächtigen Horizont, einem grobsandigen bis feinsandigen Mittelsand, über dem eine ca. 0,2 m mächtige Schluffschicht liegt (Abb. S1 des Zusatzmaterials der Online-Ausgabe dieses Beitrags). Darüber lagern ca. 1,9 m Torf und 3,1 m Feinsand (GdFB 2018). Als Vergleichsmessstelle ohne Anomalie im Eisen-Mangan-Verhältnis wurde die Überflur-Messstelle 2719HY0074 im Naturschutzgebiet „Breites Wasser“ bei Worpswede in Niedersachsen gewählt, an der im Jahr 2016 ebenfalls im anoxischen Grundwasser 0,72 mg/l Mangan und 27 mg/l Eisen durch den NLWKN Verden (Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz) gemessen wurden. An dieser Messstelle befindet sich der Filter ebenfalls in einem Horizont aus hauptsächlich grobsandigen bis feinsandigen Mittelsand, welcher jedoch eine Mächtigkeit von 7,5 m aufweist (Abb. S1). Darüber lagern 2 m Torf (NIBIS 2018).

Abb. 1 Lage der Messstellen FLB 386 und 2719HY0074. Verändert nach OpenStreetMap Foundation contributors (2018) sowie BGR und SGD (2015)
Fig. 1 Locations of measuring points FLB 386 and 2719HY0074. Modified after OpenStreetMap Foundation contributors (2018) and BGR and SGD (2015)



Material und Methoden

Probennahme

Die Grundwasserprobennahme erfolgte gemäß DVWK (1992). Die Parameter elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoffgehalt, pH-Wert und Temperatur wurden dabei mit einem digitalen Messgerät (Multi 3430, WTW) vor Ort erfasst. Zudem wurde das Redoxpotenzial E_h mit einem Handmessgerät (pH 196, WTW) in Kombination mit einer Redoxsonde (CPS12-ON2ESA, Endress + Hauser) gemessen.

Die HCO_3^- -Konzentrationen wurden aus dem Mittelwert vorheriger Messungen der Alkalinität über die letzten 20 Jahre bestimmt. Mithilfe von PHREEQC (Version 3; Parkhurst und Appelo 2013) wurde bestätigt, dass sich die Alkalinität an den Messstellen vornehmlich aus HCO_3^- zusammensetzt. Die Werte der Alkalinität für die Messstelle FLB 386 ($n=3$) stammen aus dem Datensatz des Grundwasser-Güteberichtes 2013 für das Land Bremen (SUBV 2013). Die Daten für die Messstelle 2719HY0074 ($n=35$) wurden vom NLWKN Verden zur Verfügung gestellt.

Für den Batchversuch wurde ein 11 Glas-Behälter mithilfe eines Schlauches vom Boden des Gefäßes ausgehend bis zum Überlaufen befüllt, um eine Sauerstoffbeeinflussung der Probe zu vermeiden. Anschließend wurden die Probengefäße verschlossen und durch Aluminiumfolie vor Licht geschützt. Die Messung der oben aufgeführten Parameter erfolgte für diesen Versuch nicht bei der Probennahme, sondern unmittelbar vor Versuchsbeginn, um bestmögliche Kontrolle über Ausgangswerte zu haben.

Die Sedimentprobennahme erfolgte mit einem Edelman-Bohrer Typ Sand der Firma Eijkelkamp. In Tiefen, in denen durch das Grundwasser keine Probennahme mit dem Edelman-Bohrer möglich war, wurde der Eijkelkamp Folien-Probenehmer für harte Böden verwendet. Beprobte wurde jeweils das Torf- und Aquifermaterial an beiden Messstellen, wobei die Torfproben aus 3,47 m (FLB 386) und 1,74 m (2719HY0074) unter Geländeoberkante genommen wurden, während die Aquiferproben aus einer Tiefe von 5,07 und 3,33 m stammen. Die Proben wurden gekühlt in Plastiktüten transportiert, um möglichst wenig Reaktionen mit der Atmosphäre zuzulassen. Für die Laboruntersuchungen wurde zudem nur die atmosphärisch unbeeinflusste Mitte der kompakten Sedimentmenge entnommen und direkt für die Versuche verwendet.

Experimentelle Methodik

Die Analyse der Bindungsformen von Eisen und Mangan in den Torf- und Aquiferproben der Messstellen erfolgte mithilfe der modifizierten BCR-Extraktion nach Rauret et al. (1999) und Sutherland und Tack (2002). Die in dieser

Methode differenzierten operativen Bindungsformen sind die Austauscher und Karbonate (Fraktion 1; Eluat: 0,11 M CH_3COOH , entgast), die Oxide und Hydroxide (Fraktion 2; Eluat: 0,5 M $\text{NH}_2\text{OH} \times \text{HCl}$ in HNO_3 , pH= 1,5, entgast), die Sulfide und Organik (Fraktion 3; Eluat: 8,8 M H_2O_2 + 1 M NH_4OAc in HNO_3) sowie die Residualfraktion (Fraktion 4; Eluat: Königswasser). Der Reinheitsgrad der verwendeten Chemikalien war jeweils „analysenrein“ oder besser, die verwendeten Säuren (HNO_3 , HCl , analysenrein) wurden im Labor vor Benutzung einer weiteren Reinigung unterzogen (subboiled-destilliert). Die Extraktion erfolgte unter anoxischen Bedingungen in einer *glove box* mit Stickstoffatmosphäre und wurde für jede Probe in drei Replikaten durchgeführt. Neben der sequenziellen Extraktion wurde jeweils ein Direktaufschluss in drei Replikaten mit Königswasser gemacht, um die mit dem angewandten Verfahren extrahierbare Menge an Eisen und Mangan in den Sedimenten als Vergleichswert zu erfassen. Aufgrund der fehlenden Verfügbarkeit eines Referenzmaterials, das Eisen- und Manganwerte für die einzelnen Extraktionsschritte sowie den königswasserlöslichen Anteil enthält, wurde zur Überprüfung des Extraktionsverfahrens das zertifizierte Referenzmaterial *BCR-701* (Lake Sediment, European Commission, Joint Research Centre) mit Sollwerten für Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Blei und Zink (Pueyo et al. 2001) verwendet ($n=2$). Diese Sollwerte wurden genutzt, um die Richtigkeit der sequenziellen Extraktion und ihrer einzelnen Schritte zu überprüfen, was durch die wesentlich höhere Sensitivität der Spurenmetalle gegenüber Eisen und Mangan als geeignet anzusehen ist.

Der Batchversuch zur Untersuchung des Einflusses von Nitrat auf die Eisen- und Mangankonzentration im Grundwasser wurde für die Torfprobe der Messstelle FLB 386 mit Eisen-Mangan-Anomalie in der *glove box* unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Diese Probe wurde ausgewählt aufgrund ihrer relativ hohen Eisen- und Mangankonzentrationen (siehe Ergebnisse), sowie aufgrund ihrer stratigraphischen Position über dem Grundwasserleiter. Somit sind die Ergebnisse maßgebend für das Verständnis der Prozesse, die während der Versickerung (Grundwasserneubildung) ablaufen und zur Ausbildung von Eisen-Mangan-Anomalien führen. Zunächst wurden anhand der speziell für den Batchversuch genommenen Grundwasserproben (siehe oben) die Ausgangskonzentrationen an Eisen und Mangan sowie an Nitrat und Sulfat bestimmt (siehe analytische Methodik). Des Weiteren wurden die physikalisch-chemischen Parameter elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoffgehalt, pH-Wert, Temperatur und das Redoxpotenzial der Grundwasserproben unmittelbar vor Versuchsbeginn gemessen. Anschließend wurden die Sedimentproben zusammen mit dem Grundwasser gemäß Szecsody et al. (2005) im Verhältnis von 1:5 (10 g Sediment, 50 ml Grundwasser) in ein mit Aluminiumfolie umwickeltes Schüttelgefäß überführt. Danach

Tab. 1 Vor-Ort-Parameter elektrische Leitfähigkeit (Υ), Sauerstoffgehalt (O_2), pH, Temperatur (T) und das Redoxpotenzial (E_h) sowie die Hauptkationen und -anionen in Grundwasserproben der Messstellen FLB 386 und 2719HY0074. Dargestellt sind zudem Richtigkeit, Präzision und die Nachweisgrenzen der Messungen sowie die Ionenbilanz (IB). Die Ionenbilanzen lagen bei 2 % (FLB 386) und 5 % (2719HY0074)

Table 1 In-situ parameters of electrical conductivity (Υ), oxygen content (O_2), pH, temperature (T) and redox potential (E_h), and main cations and anions in groundwater samples from measuring points FLB 386 and 2719HY0074. Accuracy, precision and detection limits of the measurements as well as the ion balance (IB) are also shown. The ion balances for the wells were 2 % (FLB 386) and 5 % (2719HY0074)

	Einheit	FLB 386	2719HY0074	Richtigkeit [%]	Präzision [%]	Nachweisgrenze [mg/l]
Υ	[μ S/cm]	559	361	–	–	–
O_2	[mg/l]	0,01	0,03	–	–	–
pH	–	7,2	6,1	–	–	–
T	[$^{\circ}$ C]	13,4	10,9	–	–	–
E_h	[mV]	–113	–38	–	–	–
Fe^{2+}	[mg/l]	0,63	23	2,7	3,8	0,002
Mn^{2+}	[mg/l]	1,8	0,74	3,8	4,9	0,0003
Ca^{2+}	[mg/l]	66	50	6,2	10,8	0,10
Mg^{2+}	[mg/l]	6,1	1,9	6,4	3,7	0,003
K^+	[mg/l]	5,7	0,75	23,5	15,9	0,19
Na^+	[mg/l]	35	13	10,2	7,4	0,083
Cl^-	[mg/l]	53	20	3,3	1,3	1,0
NO_3^-	[mg/l]	1,1	1,5	0,6	2,1	0,20
SO_4^{2-}	[mg/l]	11	2,9	4,5	1,4	0,13
HCO_3^-	[mg/l]	232	148	–	^a	–

^aRelative Standardabweichung vorheriger Messungen: 12 % (FLB 386; SUBV 2013), 16 % (2719HY0074; Daten vom NLWKN Verden)

wurden durch die Zugabe von Kaliumnitrat (Merck, suprapur) die folgenden Nitratkonzentrationen eingestellt: 0, 50, 100 und 200 mg/l. Die gewählten Nitratkonzentrationen zielten dabei auf die Untersuchung von Prozessen ab und dienten nicht zur Simulation der Gegebenheiten im Aquifer. Die natürlichen Nitratkonzentrationen in Grundwässern liegen eher unter 10 mg/l, wobei mittlerweile flächendeckend auch teilweise bis zu 50 mg/l erreicht werden (Ackermann et al. 2015). 100 und 200 mg/l stellen Extremwerte dar. Für jede Nitratkonzentration wurden vier Gefäße benutzt, um eine Beprobung zu unterschiedlichen Zeiten ohne Beeinflussung der Proben zu gewährleisten. Die Gefäße wurden in einem Überkopfschüttler mit drei Umdrehungen pro Minute geschüttelt. Die Beprobung und erneute Messung von elektrischer Leitfähigkeit, Sauerstoffgehalt, pH-Wert, Temperatur und Redoxpotenzial sowie die Bestimmung der Eisen-, Mangan-, Nitrat- und Sulfatkonzentration erfolgte alle 7 Tage über einen Zeitraum von einem Monat gemäß den Grundwasseranalysen. Zusätzlich wurde ein Parallelversuch über sieben Wochen durchgeführt.

Analytische Methodik

Die Konzentration von Eisen, Mangan, Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium in den Grundwasserproben wurde mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES; Perkin Elmer Optima 7300 DV) ermittelt (Tab. 1). Zur Überprüfung der Richtigkeit der

Messungen wurde der zertifizierte Referenzstandard *EnviroMAT Ground Water, High (ES-H-2; SCP Science; n = 2)* verwendet. Die berechneten Fehler für Eisen und Mangan liegen bei < 4 % (Tab. 1). Die Präzision des Messgerätes über einen längeren Zeitraum wurde durch die Messung des Referenzstandards *ES-H-2 (n = 12)* im Rahmen aller Analysen dieser Studie (siehe unten) überprüft. Die Fehler für Eisen und Mangan liegen bei < 5 % (Tab. 1). Die Anionen Chlorid, Nitrat und Sulfat in den Grundwasserproben wurden ionenchromatographisch bestimmt (883 Basic IC plus, Metrohm). Die Richtigkeit und Präzision der Messungen wurden dabei durch einen hausinternen Leitungswasserstandard (*LWS; n = 10*) überprüft. Die Fehler für Richtigkeit und Präzision liegen bei < 5 % (Tab. 1). Zur Validierung der Ergebnisse wurde die Ionenbilanz für beide Standorte nach Hötzl und Witthüser (1999) bestimmt. Der berechnete Fehler lag bei 2 % für Messstelle FLB 386 und bei 5 % für 2719HY0074.

Die Konzentrationen der Spurenmetalle Cadmium (Cd), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Nickel (Ni) und Blei (Pb) in den Proben der sequenziellen Extraktion wurden mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS; ThermoScientific Element 2) ermittelt. Zur Überprüfung der Kalibrierung und der Stabilität der Messungen wurde zusätzlich zu den Proben- und *BCR-701*-Extrakten ein Kontrollstandard (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb) analysiert, dessen Richtigkeit und Präzision für $n = 8$ jeweils Fehler < 10 % für alle Elemente aufwies. Dies zeigt, dass Abweichungen der

Spurenmethylsollwerte des *BCR-701* nicht auf Messungenauigkeiten zurückzuführen sein können, sondern methodischen Ursprungs sind (siehe unten). Die Messung der Eisen- und Mangankonzentration erfolgte analog zur Grundwasseranalyse mittels ICP-OES (siehe oben). Die Richtigkeit der Messungen ist mit einem Fehler von $< 10\%$ gegeben (*ES-H-2*; $n=5$). Die sequenzielle Extraktion des *BCR-701* reproduzierte die Sollwerte mit Abweichungen von hauptsächlich weniger als 20% für die einzelnen Fraktionen. Kupfer (51%), Nickel (39%) und Blei (46%) zeigten eine größere Abweichung in der dritten Fraktion, die wiederum mit Minderbefunden in anderen Fraktionen einherging (Tab. S1 des Zusatzmaterials). Die Konzentrationen des Direktaufschlusses wiesen bei allen Analyten des *BCR-701* einen Fehler $< 8\%$ zum Sollwert auf. Im Vergleich zum

Direktaufschluss wurden bei der sequenziellen Extraktion $> 90\%$ der jeweiligen Analyten erfasst.

Die Bestimmung der Eisen-, Mangan-, Nitrat- und Sulfatkonzentration in den Proben des Batchversuches erfolgte analog zu den Grundwasseranalysen (siehe oben). Die Nitrat- und Sulfatmessungen weisen systematische und zufällige Fehler von $< 10\%$ auf (*LWS*; $n=4$), womit die Richtigkeit und Präzision gegeben sind. Die Richtigkeit der Eisen- und Mangananalysen ist mit einem Fehler von $< 10\%$ (*ES-H-2*; $n=3$) ebenfalls gegeben.

Abb. 2 Stabilitätsfeld-Diagramme von Eisen und Mangan für die Messstellen FLB 386 (a und b) und 2719HY0074 (c und d). Der rote Punkt stellt den im Gelände gemessenen pH-Wert und das temperaturkorrigierte Redoxpotenzial des Grundwassers dar

Fig. 2 Stability field diagrams of iron and manganese for measuring points FLB 386 (a and b) and 2719HY0074 (c and d). The red dot represents the pH measured in the field and the temperature-corrected redox potential of the groundwater

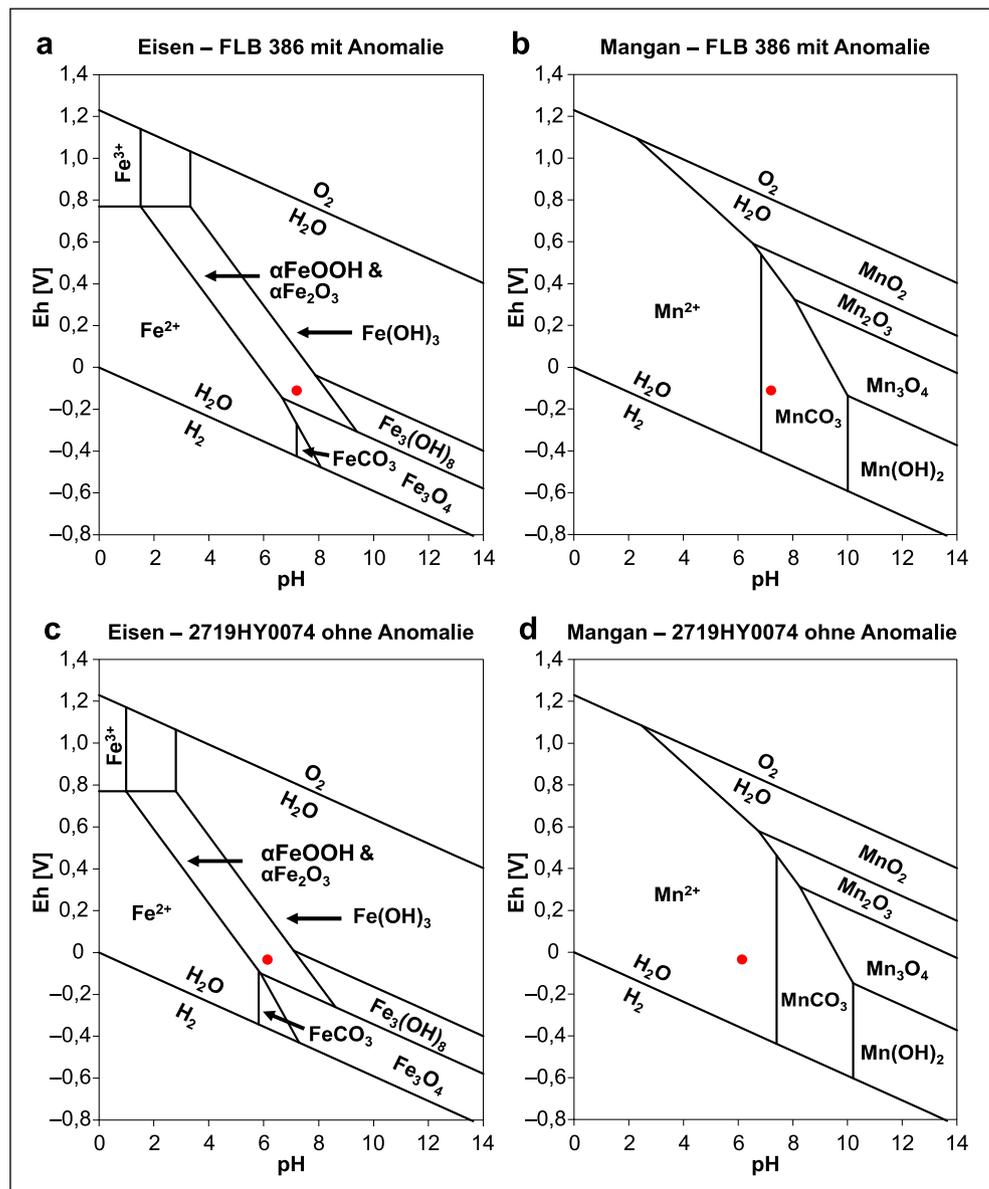
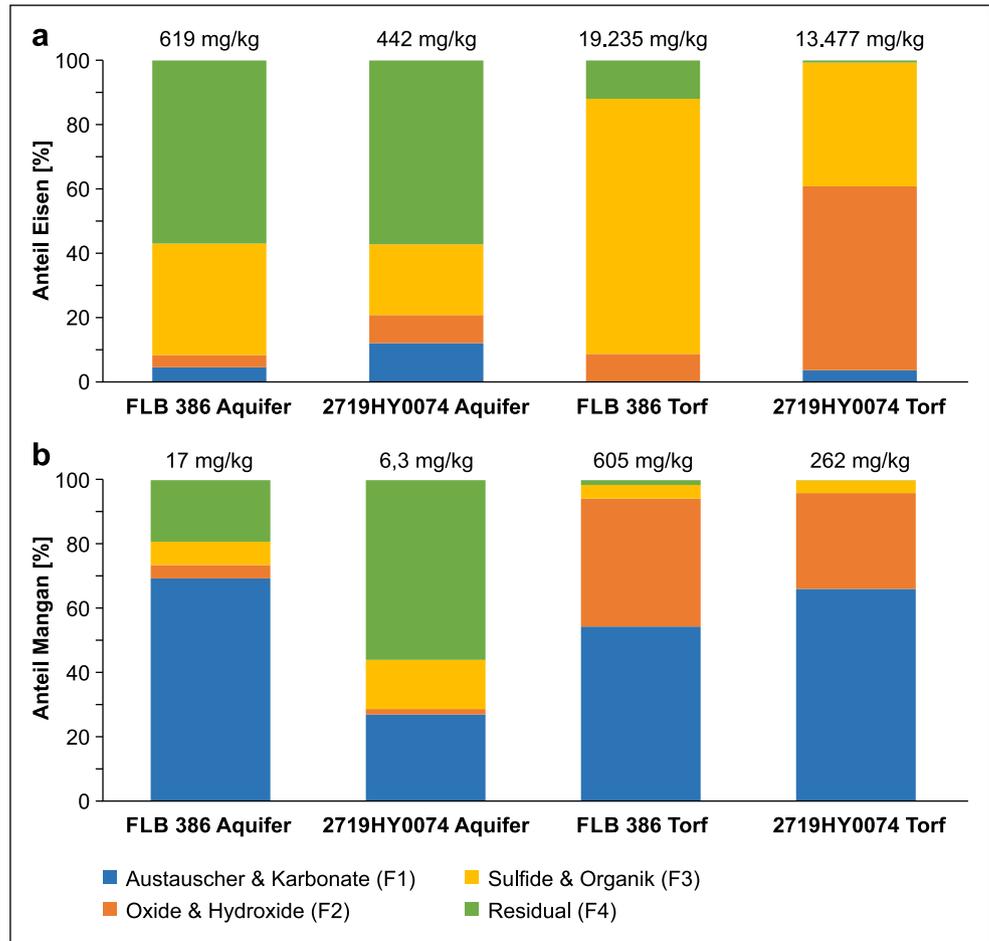


Abb. 3 Anteile der Bindungsformen von Eisen (a) und Mangan (b) in Bezug auf die Summe der einzelnen Schritte der sequenziellen Extraktion für das Torf- und Aquifermaterial der Messstellen FLB 386 und 2719HY0074. Zahlen über den Säulen entsprechen dem Gesamtgehalt in den Proben
Fig. 3 Portions of iron (a) and manganese (b) binding forms in relation to the sum of the individual steps of the sequential extraction of the peat and aquifer material of measuring points FLB 386 and 2719HY0074. Numbers above the columns represent to the total content in the samples



Ergebnisse

Die gemessenen Eisen- und Mangankonzentrationen wiesen an der Messstelle FLB 386 mit einer Eisenkonzentration von 0,63 mg/l und einer Mangankonzentration von 1,8 mg/l eine Anomalie im Eisen-Mangan-Verhältnis auf, während die Eisenkonzentration an der Messstelle 2719HY0074 die Mangankonzentration deutlich überstieg (Tab. 1).

Mithilfe der Eisen- und Mangankonzentrationen in den Grundwasserproben wurden Stabilitätsfeld-Diagramme für Eisen und Mangan unter Standardbedingungen durch die Nernst-Gleichung ermittelt (Abb. 2a–d). Zur Darstellung der Grundwässer wurden jeweils der gemessene pH-Wert und das auf Standardbedingungen bei 25 °C umgerechnete Redoxpotenzial E_h beider Messstellen zu den Diagrammen hinzugefügt. Anhand der Stabilitätsfeld-Diagramme für Eisen (Abb. 2a, c) wurde deutlich, dass der pH-Wert und das temperaturkorrigierte Redoxpotenzial E_h beider Grundwässer in ähnlichen Bereichen, außerhalb des Stabilitätsfeldes von Fe^{2+} lagen. In den Stabilitätsfeld-Diagrammen von Mangan (Abb. 2b, d) ist zu erkennen, dass sich die E_h - und pH-Werte an der Messstelle 2719HY0074 im Stabilitätsfeld

von Mn^{2+} befanden, während sie an der Messstelle FLB 386 an der Grenze zum Mangankarbonat lagen.

Die Bindungsformen von Eisen und Mangan in Bezug auf die Summe der einzelnen Schritte der sequenziellen Extraktion zeigten, dass Eisen im Aquifermaterial beider Messstellen hauptsächlich in der Residualfraktion sowie in der Sulfid- und Organikfraktion vorlag (Abb. 3a), während Mangan hauptsächlich in der Residualfraktion sowie in der Austauscher- und Karbonatfraktion vorkam (Abb. 3b). Beim Torfmaterial lag ebenfalls ein großer Anteil von Eisen in der Sulfid- und Organikfraktion vor, wobei an der Messstelle 2719HY0074 die Oxid- und Hydroxidfraktion einen Anteil von 57 Gew.-% ausmachte. Mangan befand sich im Torfmaterial hauptsächlich in der Austauscher- und Karbonatfraktion sowie in der Oxid- und Hydroxidfraktion. Die Gesamtkonzentration an Eisen war im Aquifer- und Torfmaterial deutlich höher als die des Mangans (ca. 30- bis 70-mal höher). Zudem waren die Konzentrationen von Eisen und Mangan im Torf ca. 30- bis 40-mal höher als im Aquifermaterial (Abb. 3a, b; Tab. S2). Bei der Interpretation der sequenziellen Extraktion ist zu beachten, dass es sich bei den differenzierten Fraktionen nur um operationelle Bindungsformen handelt, weshalb keine direkten mineralo-

Tab. 2 Ergebnisse für elektrische Leitfähigkeit (Υ), Sauerstoffgehalt (O_2), pH-Wert, Temperatur (T) sowie das Redoxpotenzial (E_h) für die ersten vier Wochen des Batchversuches mit dem Torfmaterial der Messstelle FLB 386. Unterschiede zwischen Ausgangswert der Parameter (Woche 0) und der in Tab. 1 dargestellten Vor-Ort-Parameter für dieselbe Messstelle aufgrund von unterschiedlichen Messzeitpunkten (siehe Kapitel: Material und Methoden)

Table 2 Results of electrical conductivity (Υ), oxygen concentration (O_2), pH, temperature (T) and the redox potential (E_h) in the first four weeks of the batch experiment with the peat material of the measuring point FLB 386. Differences between the initial value (week 0) and the in-situ parameters shown in Tab. 1 for the same measuring point are due to different measuring times (see chapter: Material and Methods)

	Zeit	Υ	O_2	pH	T	E_h
	Wochen	[$\mu\text{S}/\text{cm}$]	[mg/l]		[$^{\circ}\text{C}$]	[mV]
Ausgangswerte	0	558	0,93	7,0	16,3	139
0 mg/l	1	1020	0,28	5,2	25,1	331
Nitrat	2	1031	0,02	5,3	24,4	290
	3	1009	0,26	5,4	24,7	283
	4	1036	0,64	5,4	23,8	285
	50 mg/l	1	987	0,99	5,5	25,1
Nitrat	2	927	0,08	5,5	24,7	346
	3	890	0,55	5,4	24,9	369
	4	930	0,28	5,5	23,9	300
	100 mg/l	1	1082	0,98	5,4	25,3
Nitrat	2	1010	0,92	5,4	24,5	362
	3	1002	1,09	5,5	25,0	375
	4	1012	1,60	5,5	23,9	429
	200 mg/l	1	1012	0,53	5,6	25,5
Nitrat	2	1161	0,76	5,5	24,3	353
	3	1149	0,84	5,4	25,0	362
	4	1119	0,94	5,5	23,8	445

gischen Rückschlüsse möglich sind (Filgueiras et al. 2002). Aufgrund der beobachteten Überbefunde der Analyten vom *BCR-701* in Fraktion 3, die wiederum mit Minderbefunden in anderen Extraktionsschritten einhergingen (Tab. S1), ist zudem keine scharfe Abgrenzung der jeweiligen Extraktionsschritte untereinander möglich. Die Methode erlaubt daher vor allem die Abschätzung der Bindungsformen. Ergebnisse anderer Arbeiten wie Cuong und Obbard (2006), weisen bei der angewandten Methode für den *BCR-701* Abweichungen von bis zu 34 % im Vergleich zu den Sollwerten auf, wohingegen Dundar et al. (2012) lediglich Abweichungen von bis zu 8 % vermerken. Die beiden Proben des *BCR-701* zeigen für alle Extraktionsschritte eine gute Übereinstimmung (Abweichung allgemein $\leq 10\%$) und keine systematischen Unterschiede. Eine höhere bzw. verringerte Freisetzung bei Probe 1 ist somit meist auch in Probe 2 zu erkennen, sodass auch bei einer Über- bzw. Unterschätzung der Fraktionen die Vergleichbarkeit der Proben untereinander möglich ist.

Die gemessenen physikalisch-chemischen Parameter der ersten vier Wochen des Batchversuches (Tab. 2) zeigten

im Vergleich zu den Ausgangswerten eine Verdopplung der Leitfähigkeit, eine Senkung des pH-Wertes von neutralen zu sauren Bedingungen sowie einen Anstieg des Redoxpotenzials. Der Sauerstoffgehalt umfasste größtenteils Werte < 1 mg/l. Die Ergebnisse der Eisen-, Mangan-, Nitrat- und Sulfatkonzentrationen über die ersten vier Wochen des Batchversuches am Torfmaterial der Messstelle FLB 386 sind in Abb. 4a–d dargestellt. Während es bei der Eisenkonzentration im Verlauf des Versuches ohne Nitratzugabe zu einem gleichmäßigen Anstieg kam, blieb sie bei den Versuchen mit Nitratzugabe mit rund 1 mg/l relativ konstant zum Ausgangswert (Abb. 4a; Tab. S3). Eine Ausnahme bildete dabei der Versuch in Gegenwart von 50 mg/l Nitrat, bei dem in Woche 4 ein Anstieg der Eisenkonzentration auf 4 mg/l erkennbar war. Bei der Mangankonzentration ließ sich beim Versuch ohne Nitrat in der ersten Woche ein Anstieg auf 3,8 mg/l beobachten, während bei den Versuchen mit Nitratzugabe geringere Werte zwischen 2 und 3 mg/l erreicht wurden. In den folgenden Wochen blieben die erreichten Mangankonzentrationen aller Versuche schließlich nahezu konstant. Die Nitratkonzentration sank bei den Versuchen mit Nitratzugabe mit Ausnahme des Versuches nach einer Woche mit 200 mg/l Nitratzugabe linear ab. Bei der Sulfatkonzentration war ein Anstieg in der ersten Woche aller Versuche auf bis zu 500 mg/l zu beobachten.

Diskussion

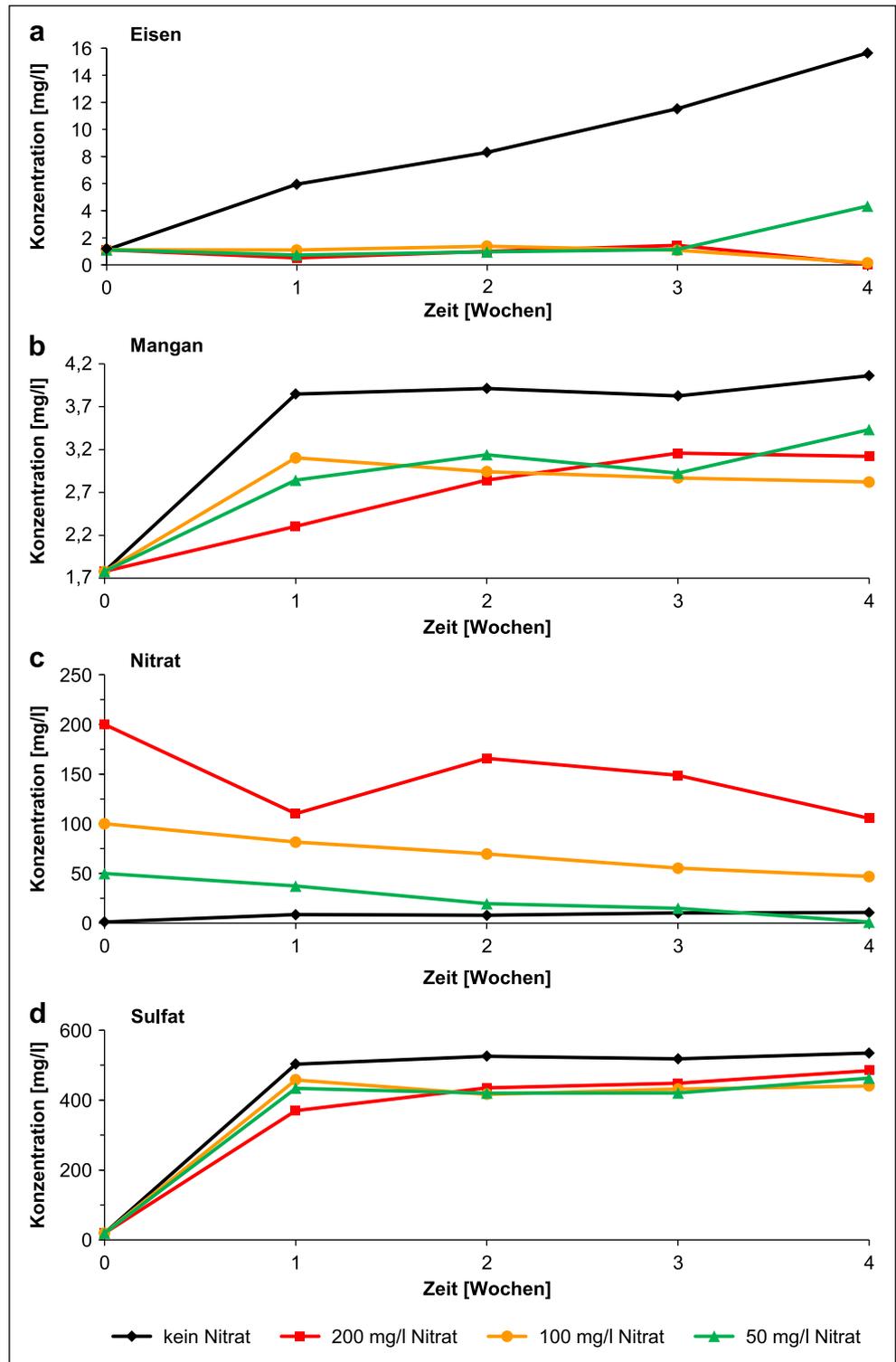
Die vorliegende Prozessstudie zum Eisen-Mangan-Verhältnis im Grundwasser betrachtet zum einen Grundwasseranalysen, die die Auswirkung in der Natur stattgefundener Prozesse darstellen. Zum anderen betrachtet sie das Aquifer- und darüber liegende Torfmaterial sowie sein Potenzial, auf Änderungen des geochemischen Milieus zu reagieren.

Neben Batchversuchen, die den Einfluss von Nitrat zeigen, welches flächendeckend auf landwirtschaftlich genutzten Flächen in Norddeutschland in das oberflächennahe Grundwasser eingetragen wird, geben sequenzielle Bindungsformenanalysen Hinweis darauf, inwieweit das Aquifer- und Torfmaterial auf Änderungen von pH-Werten und Redoxpotenzial reagieren kann.

Die Überprüfung, ob der pH-Wert und das Redoxpotenzial zur beobachteten Anomalie im Eisen-Mangan-Verhältnis an der Messstelle FLB 386 führen, erfolgt anhand der Stabilitätsfeld-Diagramme (Abb. 2a–d). Beim Eisen befanden sich die Grundwässer der Messstellen FLB 386 und 2719HY0074 außerhalb des Stabilitätsfeldes von Fe^{2+} (Abb. 2a, c). Dieses Ergebnis spricht für die vorwiegende Stabilität der laut Blume et al. (2010) am häufigsten in Böden vorkommenden Minerale Goethit (αFeOOH) und Hämatit ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$). Des Weiteren lagen beide Grundwässer in ähnlichen Bereichen der Stabilitätsfeld-Diagramme von

Abb. 4 Konzentration von Eisen (a), Mangan (b), Nitrat (c) und Sulfat (d) über die ersten vier Wochen des Batchversuches am Torfmaterial der Messstelle FLB 386 mit und ohne Nitratzugabe in den Eluenten. Die Fehler liegen bei 7% für Eisen, 9% für Mangan, 1% für Nitrat und 5% für Sulfat

Fig. 4 Concentrations of iron (a), manganese (b), nitrate (c), and sulfate (d) over the first four weeks of the batch experiment for peat material of measuring point FLB 386 with and without addition of nitrate to the eluent. The errors are 7% for iron, 9% for manganese, 1% for nitrate and 5% for sulfate



Eisen. Unter der Annahme, dass lediglich der pH-Wert und das Redoxpotenzial zu einer Anomalie im Eisen-Mangan-Verhältnis durch Unterschiede in der Freisetzung des Eisens führen, wäre zu erwarten, dass sich die E_h - und pH-Werte der Messstellen mit und ohne Anomalie stärker voneinander unterscheiden.

In den Stabilitätsfeld-Diagrammen von Mangan befand sich das Grundwasser der Messstelle 2719HY0074 im Stabilitätsfeld von Mn^{2+} , während das Grundwasser an der Messstelle FLB 386 an der Grenze zu den Mangankarbonaten lag (Abb. 2b, d). Bei zusätzlicher Berücksichtigung der sequenziellen Extraktion an den Aquiferproben

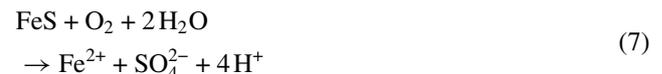
wird deutlich, dass der Anteil von Mangan in der Austauscher- und Karbonatfraktion mit 69 % beim Aquifermaterial an der Messstelle FLB 386 über das Doppelte des Anteils vom Aquifermaterial an der Messstelle 2719HY0074 umfasste (Abb. 3b). Dies spricht zusammen mit den Stabilitätsfeld-Diagrammen für die Stabilität von Mangankarbonat an der Messstelle FLB 386. Gestützt wird dieses durch Lebron und Suarez (1999), die Rhodochrosit (MnCO_3) als Hauptmanganmineral in neutralen bis alkalischen, anoxischen Umgebungen darstellten. Zwar lagen an beiden Messstellen anoxische Bedingungen vor, doch waren beim pH-Wert entscheidende Unterschiede zu beobachten, die die Bindung von Mangan beeinflussten. So lagen an FLB 386 mit pH 7,2 neutrale Bedingungen vor, während das Grundwasser der anderen Messstelle mit einem pH von 6,1 im schwach sauren Bereich lag (Tab. 1). Der gegenüber der anderen Messstelle geringere Mangananteil von 20 Gew.-% in der Austauscher- und Karbonatfraktion des Aquifermaterials der Messstelle 2719HY0074 (Abb. 3b) deutet zusammen mit der nicht zu beobachtenden Stabilität von Mangankarbonat (Abb. 2d) darauf hin, dass der Anteil von Mangan in Fraktion 1 größtenteils auf die Austauscherfraktion zurückzuführen ist. Mögliche Phasen für die Adsorption von Mangan im pH Bereich von 6 bis 8 sind unter anderem Oberflächen von Oxiden, Hydroxiden und Organik (Flogeac et al. 2005; Appelo und Postma 2005; Sigg und Stumm 2011). Da diese Phasen ebenfalls am FLB 386 vorliegen müssten (Abb. 3a, b) und auch der pH-Wert von 6,1 im Bereich für die Adsorption von Mangan liegt, spielt dieser Prozess wahrscheinlich neben der Stabilität von Mangankarbonat eine entscheidende Rolle. Eine genaue Differenzierung der Austauscher- und Karbonatfraktion ist aufgrund der Zusammenfassung dieser durch das angewandte Verfahren der modifizierten BCR-Extraktion nicht möglich.

Beim analysierten Torfmaterial war der Anteil von Mangan in der Austauscher- und Karbonatfraktion an der Messstelle 2719HY0074 mit 66 % trotz fehlender Stabilität von Mangankarbonat höher als an der Messstelle FLB 386 mit 54 % (Abb. 3b). Eine stärkere Adsorption von Mangan an die Organik im Torfmaterial der Messstelle 2719HY0074 ist hierbei auszuschließen, da bei der Sedimentprobennahme eine stärkere Zersetzung des Torfmaterials dieser Messstelle im Vergleich zum FLB 386 beobachtet wurde, was einen geringeren Anteil an organischer Substanz impliziert. Stattdessen ist die Adsorption von Mangan an die Oxid- und Hydroxidfraktion von Eisen als mögliche Ursache für den höheren Anteil anzusehen (Collins und Buol 1970; Stumm und Morgan 1996; Sigg und Stumm 2011), wofür vor allem der Anteil von 57 % dieser Fraktion an der Gesamteisenmenge im Torfmaterial der Messstelle 2719HY0074 spricht (Abb. 3a). Homoncik et al. (2010) stellten fest, dass die Adsorption (und Desorption) von Mangan an Eisenhydroxiden ein wichtiger Prozess für dessen Konzentration im Grundwasser ist.

droxiden ein wichtiger Prozess für dessen Konzentration im Grundwasser ist.

Die Ergebnisse sprechen schließlich dafür, dass sich die Fraktion 1 sowohl im Aquifer- als auch im Torfmaterial an der Messstelle FLB 386 aus Mangankarbonaten und aus Austauschern zusammensetzt, während an der Messstelle 2719HY0074 überwiegend von einer Austauscherfraktion auszugehen ist. Da die Stabilität von Mangankarbonat an der Messstelle FLB 386 insgesamt eine verminderte Freisetzung von Mn^{2+} nach sich zieht (Goren et al. 2012) und dennoch mehr Mangan als Eisen an der Messstelle FLB 386 freigesetzt wurde (Tab. 1), liefert dieser Unterschied in den Stabilitätsfeld-Diagrammen ebenfalls keine Erklärung für die Anomalie im Eisen-Mangan-Verhältnis.

Laut Kölle (2003), können der pH-Wert und das Redoxpotenzial zwar zu einer Anomalie im Eisen-Mangan-Verhältnis führen, doch sei die Weiteroxidation durch Nitrat häufig der Auslöser für diese Anomalie, was im Rahmen dieser Studie anhand des Batchversuches mit dem Torfmaterial der Messstelle FLB 386 überprüft wurde. Das in den Batchversuchen bereits nach der ersten Woche beobachtete Absinken des pH-Wertes und der Anstieg des Redoxpotenzials im Vergleich zu den Ausgangswerten (Tab. 2) spricht zusammen mit dem Anstieg der Eisen- und Sulfatkonzentration beim Versuch ohne Nitrat (Abb. 4a, d) für die Oxidation der Eisensulfide in der Sulfid- und Organikfraktion nach Gln. 7 und 8 (Wisotzky 2000; Weber et al. 2006; Nicholson und Scharer 1994). Der Einfluss dieser Reaktion auf den pH-Wert wird dabei unter anderem auch von Weber et al. (2006) beschrieben.

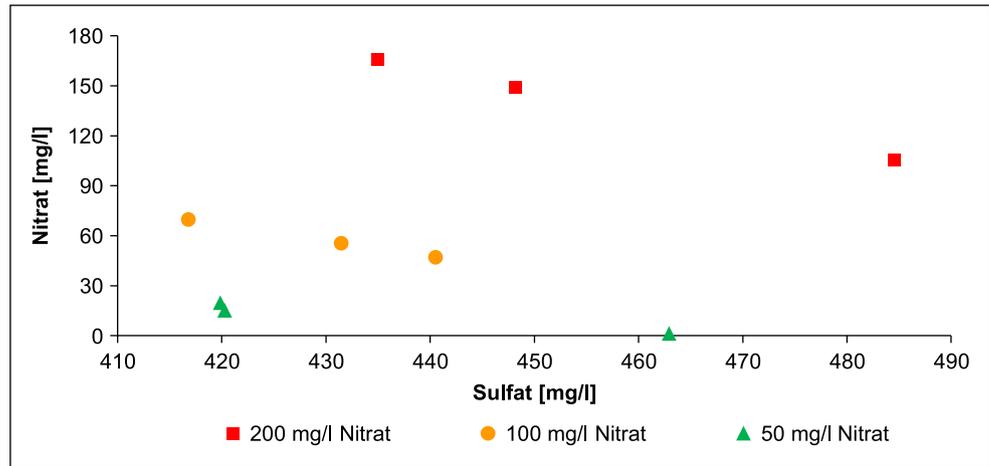


Gemäß Gln. 7 und 8 müssten pro Mol Eisen ein bzw. zwei Mol Sulfat freigesetzt werden. Mit einer Stoffmengenkonzentration von 5,2 mmol/l (503 mg/l) für Sulfat und 0,11 mmol/l (6 mg/l) für Eisen lag jedoch deutlich mehr Sulfat vor, was für die Weiteroxidation des freigesetzten Fe^{2+} durch Sauerstoff spricht (Appelo und Postma 2005; Sigg und Stumm 2011).

Der Anstieg der Mangankonzentration auf 3,8 mg/l in der ersten Woche des Versuches ohne Nitrat (Abb. 4b; Tab. S3) kann hingegen nicht durch eine Oxidation von Mangansulfiden erklärt werden. Der Grund hierfür ist, dass die zur Berechnung der Anteile in Abb. 3b eingeflossene Menge von 26 mg/kg Mangan in der Sulfid- und Organikfraktion selbst als grober Richtwert bei 10 g Sediment nur zu einer Freisetzung von maximal 0,26 mg Mangan führen konnte, was zu gering für den beobachteten Anstieg ist. Da es sich beim untersuchten Torf um organisches Material han-

Abb. 5 Nitrat- und Sulfatkonzentration von Woche 2–4 im Batchversuch mit 200, 100 und 50 mg/l Nitrat für das Torfmateriale der Messstelle FLB 386

Fig. 5 Nitrate and sulfate concentrations during weeks 2–4 in the batch experiment with 200, 100 and 50 mg/l nitrate for the peat material of the measuring point FLB 386



delt, ist von einer mikrobiellen Zersetzung der organischen Substanz auszugehen, bei der zunächst der Sauerstoff verbraucht wurde. Es folgte beim Batchversuch ohne Nitratzugabe die Reduktion der Manganoxide in der Reihe der Elektronenakzeptoren (Schüring et al. 2000; Blume et al. 2002). Dies führte zu einer Freisetzung von Mangan aus der Oxid- und Hydroxidfraktion. Dafür sprechen auch die Versuche mit Nitratzugabe. So ist in Abb. 4b zu erkennen, dass die erreichten Mangankonzentrationen unterhalb der Mangankonzentrationen des Batchversuches ohne Nitrat lagen. Der Grund hierfür ist, dass das Nitrat zum Anstieg des Redoxpotenzials führte (Tab. 2) und statt der Manganoxide das Nitrat selbst bevorzugt als Elektronenakzeptor für den Organikabbau diente. Da es beim Versuch ohne Nitratzugabe innerhalb der ersten Woche zum Absinken des pH-Wertes auf 5,2 im System gekommen ist (Tab. 2) und somit die von Flogeac et al. (2005) angegebene Grenze der Manganadsorption von 6,0 unterschritten wurde, ist des Weiteren von einer Freisetzung von Mangan aus der pH-abhängigen Austauschfraktion auszugehen. Die Freisetzung adsorbierter Metalle stellt dabei gemäß Morel und Hering (1993) in der Regel einen schnellen Prozess im Zeitraum von Minuten bis Stunden dar, weshalb die Annahme als realistisch anzusehen ist, dass dieser Prozess bereits in der ersten Woche weitestgehend abgeschlossen war. Die pH-Absenkung war bei den Versuchen mit Nitrat ebenfalls zu beobachten (Tab. 2).

Im Zeitraum von Woche 1 bis 2 kam es beim Batchversuch ohne Nitrat durch den kompletten Sauerstoffverbrauch zu einer Umstellung des Systems, die vor allem anhand der Änderung des Redoxpotenzials und dessen anschließender Konstanz ab Woche 2 zu erkennen war (Tab. 2). Während die Mangankonzentration nach Woche 1 relativ konstant blieb (Abb. 4b), was dafür spricht, dass das unter den Versuchsbedingungen freisetzbare Mangan bereits in der ersten Woche freigesetzt wurde, kam es bei der Eisenkonzentration hingegen zu einem fortschreitender Anstieg (Abb. 4a).

Da weder Sauerstoff für eine weitere Oxidation von Eisensulfiden (Tab. 2) noch Nitrat als Elektronenakzeptor für den Organikabbau vorlag (Abb. 4c), muss der Anstieg der Eisenkonzentration ein Resultat der mikrobiellen Reduktion von Eisenoxiden und -hydroxiden gewesen sein (Schüring et al. 2000; Blume et al. 2002). Dafür spricht auch die relativ konstante Stoffmengenkonzentration an Sulfat bei 5,5 mmol/l im Zeitraum von Woche 2 bis 4, welche die alleinige Freisetzung von Eisen aus Sulfiden, die zu einem Freisetzungsverhältnis von Eisen und Sulfat von 1:1 bzw. 1:2 hätte führen müssen, ausschließt.

Bei den Versuchen mit Nitrat war kein Anstieg der Eisenkonzentration zu beobachten (Abb. 4a). Der Grund hierfür war die Freisetzung von Eisen aus den Sulfiden und die anschließende Weiteroxidation durch Nitrat (Gln. 1, 2 und 5). Den Beleg für diese Reaktionen liefern schließlich die Nitrat- und Sulfatkonzentrationen des von Sauerstoff unbeeinflussten Systems im Zeitraum von Woche 2 bis 4 (Abb. 5). So war im Batchversuch mit 200, 100 und 50 mg/l Nitrat zu erkennen, dass mit sinkender Nitratkonzentration, die durch die Oxidation von Fe^{2+} durch Nitrat abnahm, die Sulfatkonzentration anstieg, da vorher die Eisensulfide oxidiert wurden. Eine organische gebundene S-Fraktion als Grund für den Anstieg der Sulfatkonzentration kann auf Basis der Laboruntersuchungen nicht vollkommen ausgeschlossen werden. Die Annahme, dass das Sulfat aus der Oxidation von Eisensulfiden stammt, wird jedoch durch van Beek (2000) gestützt, gemäß dem Eisensulfide die dominierende Rolle bei der Denitrifikation einnehmen, während organisches Material eine sehr geringe Rolle bei der Denitrifikation spielt. Die Stoffmengenkonzentration an Sulfat über den gesamten Versuch mit der Größenordnung von 1 mmol/l liefert schließlich im Vergleich zur Stoffmengenkonzentration von Eisen mit 0,0001 bis 0,01 mmol/l den stöchiometrischen Hinweis dafür, dass eine Weiteroxidation des Eisens gemäß Gl. 5 stattgefunden hat. So hätte die Stoffmenge von Eisen gemäß dem Freisetzungsverhältnis

von 1:1 bzw. 1:2 ohne die Weiteroxidation von Eisen durch Nitrat der Stoffmenge bzw. der Hälfte der Stoffmenge von Sulfat entsprechen müssen. Eine vor der Weiteroxidation stattfindende Freisetzung von Eisen aus der Reduktion von Eisenoxiden und -hydroxiden ist auszuschließen, da das Redoxpotenzial durch Nitrat erhöht wurde (Tab. 2), sodass die Eisenoxide stabil blieben und Nitrat beim Organikabbau als Elektronenakzeptor diente. In diesem Zusammenhang ist der in Woche 4 beim Batchversuch mit 50 mg/l Nitrat erkennbare Anstieg der Eisenkonzentration zu erwähnen (Abb. 4a). Dieser war ein Resultat eines kompletten Verbrauches von Nitrat (Abb. 4c), einem daraus resultierenden Absinken des Redoxpotenzials (Tab. 2) und folglich einem Einsetzen der mikrobiellen Reduktion von Eisenoxiden und -hydroxiden. Gestützt wird diese Interpretation durch einen Parallelversuch, bei dem es nach sieben Wochen bei 50 mg/l Nitrat zu einem weiteren Anstieg der Eisenkonzentration auf insgesamt 18 mg/l und bei 100 mg/l Nitrat auf 3 mg/l kam (Tab. S3).

Insgesamt wurde anhand des Batchversuches deutlich, dass Nitrat die Freisetzung von Fe^{2+} aus Eisensulfiden mit einer anschließenden Weiteroxidation verursachen kann, während Mn^{2+} stabil bleibt. Daraus resultiert schließlich eine Anomalie im Eisen-Mangan-Verhältnis. Das Mangan stammte dabei aus der mikrobiellen Reduktion von Manganoxiden und bei pH-Senkung aus der Austauscherfraktion.

Schlussfolgerungen

Die beobachtete Anomalie im Eisen-Mangan-Verhältnis an der Messstelle FLB 386 wird nicht allein durch den pH-Wert und das Redoxpotenzial gesteuert. Stattdessen wurde anhand von Batchversuchen deutlich, dass Nitrat die Freisetzung von Fe^{2+} aus Eisensulfiden und anschließend die Weiteroxidation des Fe^{2+} verursachen kann, während Mn^{2+} durch Nitrat im Grundwasser nicht weiteroxidiert wird. Daraus resultiert schließlich die beobachtete Anomalie im Eisen-Mangan-Verhältnis. Das Mangan stammte dabei aus der mikrobiellen Reduktion von Manganoxiden und bei pH-Senkung aus der Austauscherfraktion.

Im Rahmen zukünftiger Untersuchungen ist zu prüfen, ob eine Weiteroxidation von Eisen durch Nitrat auch an weiteren Lokationen in Norddeutschland zur Ausbildung einer Anomalie im Eisen-Mangan-Verhältnis führt. Die Freisetzung von Uran durch die Veränderung zu nitrat-reduzierenden Bedingungen infolge landwirtschaftlicher Nitratdüngung (Riedel und Kübeck 2018; Liesch et al. 2015) liefert ein Beispiel dafür, dass eine Denitrifikation zur flächendeckenden Beeinflussung des Redoxmilieus im Untergrund führen kann. Bei lithotropher Denitrifikation wirkt sich dies auch auf die Freisetzung von Eisen und

Mangan im Grundwasser aus. Die wasserwirtschaftliche Bedeutung für die Trinkwasserversorgung haben Arbeiten von Cremer (2015) und Wisotzky (2011) gezeigt. Wriedt et al. (2019) heben zudem flächendeckende Nitratvorkommen in flachen Grundwassermessstellen von Niedersachsen hervor, die letztendlich einen entscheidenden Einfluss auf das Eisen-Mangan-Verhältnis erwarten lassen. Da Eisen und Mangan seit langer Zeit standardmäßig zur Grundwasseranalytik gehören, bietet sich hier die Möglichkeit, die Auswirkung von Nitrat aus Überschüssen der Landwirtschaft auf das Grundwasser auch länger zurückreichend an Zeitreihen zu betrachten.

Danksagung Unser Dank gilt dem Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) und dem Senator für Umwelt, Bau und Verkehr (SUBV) der Freien Hansestadt Bremen für die gute Zusammenarbeit im Rahmen dieses Projekts. Ein besonderer Dank gilt J. Thomas (NLWKN, Betriebsstelle Verden) für die Unterstützung bei der Geländearbeit sowie H. Ohlebusch (NLWKN, Betriebsstelle Verden) für die Bereitstellung von Grundwasseranalysen. Weiterer Dank gilt K. Lehner für die Hilfe bei der Probennahme sowie L. Knigge für die Unterstützung bei Laborarbeiten. Zwei ausgezeichnete Begutachtungen haben geholfen den Artikel zu überarbeiten.

Literatur

- Ackermann, A., Heidecke, C., Hirt, U., Kreins, P., Kuhr, P., Kunkel, R., Mahnkopf, J., Schott, M., Tetzlaff, B., Venohr, M., Wendland, F.: Der Modellverbund AGRUM als Instrument zum landesweiten Nährstoffmanagement in Niedersachsen. Thünen Report, Bd. 37. Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig (2015). <https://doi.org/10.3220/REP1450256145000>. ISBN 978-3-86576-153-8
- Appelo, C.A.J., Postma, D.: Geochemistry, groundwater and pollution. A.A. Balkema Publishers, Leiden (2005)
- van Beek, C.G.E.M.: Redox processes active in Denitrification. Springer, Berlin, Heidelberg (2000)
- Berner, R.A.: Early diagenesis: A theoretical approach. Princeton University Press, Princeton (1980)
- BGR, SGD: Hydrogeologische Raumgliederung von Deutschland (HYRAUM) v32. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) und Staatliche Geologische Dienste (SGD), Hannover (2015)
- Blume, H., Brümmer, G., Schwertmann, U., Horn, R., Kögel-Knabner, I., Stahr, K., Auerswald, K., Beyer, L., Hartmann, A., Litz, N., Scheinost, A., Stanjek, H., Welp, G., Wilke, B.: Scheffer/Schachtschabel Lehrbuch der Bodenkunde, 15. Aufl. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (2002)
- Blume, H.-P., Brümmer, G.W., Horn, R., Kandeler, E., Kögel-Knabner, I., Kretzschmar, R., Stahr, K., Wilke, B.-M., Thiele-Bruhn, S., Welp, G.: Scheffer/Schachtschabel Lehrbuch der Bodenkunde, 16. Aufl. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (2010)
- Brümmer, G.W.: Redoxpotentiale und Redoxprozesse von Mangan-, Eisen- und Schwefelverbindungen in hydromorphen Böden und Sedimenten. Geoderma **12**, 207–222 (1974)
- Collins, J., Buol, S.: Effects of fluctuations in the Eh-pH environment on iron and/or manganese equilibria. Soil Sci **110**, 111–118 (1970)
- Cremer, N.: Nitrat im Grundwasser Konzentrationsniveau, Abbauprozesse und Abbaupotenzial im Tätigkeitsbereich des Erftverbandes (2015). <https://www.erftverband.de/wp-content/uploads/2015/11/>

- [nitrat_im_grundwasser_erftverband_gesamt_homepage.pdf](#), Zugriffen: 21. März 2019
- Cuong, D.T., Obbard, J.P.: Metal speciation in coastal marine sediments from Singapore using a modified BCR-sequential extraction procedure. *Appl. Geochem.* **21**, 1335–1346 (2006)
- Dundar, M.S., Altundag, H., Eyupoglu, V., Keskin, S.C., Tutunoglu, C.: Determination of heavy metals in Lower Sakarya River sediments using a BCR-sequential extraction procedure. *Environ Monit Assess* **184**, 33–41 (2012)
- DVWK: Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben. Paul Parey, Hamburg (1992)
- DWD: Klima aktuell – Niederschlag und Sonnenschein: Niederschlag – Klimatabelle, Bremen (Flugh.) (2018). https://www.dwd.de/DE/wetter/wetterundklima_vorort/niedersachsen_bremen/bremen/_node.html, Zugriffen: 29. Aug. 2018
- Elbracht, J., Meyer, R., Reutter, E.: Hydrogeologische Räume und Teilräume in Niedersachsen. *GeoBerichte*, Bd. 3. Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie, Hannover (2016)
- Engler, R., Patrick Jr, W.: Stability of sulfides of manganese, iron, zinc, copper, and mercury in flooded and nonflooded soil. *Soil Sci* **119**, 217–221 (1975)
- Filgueiras, A., Lavilla, I., Bendicho, C.: Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.* **4**, 823–857 (2002)
- Flogeac, K., Guillon, E., Aplincourt, M.: Adsorption of several metal ions onto a model soil sample: equilibrium and EPR studies. *J Colloid Interface Sci* **286**, 596–601 (2005)
- GDfB: GeoPlan online (2018). <https://www.gdfb.de/geoplan/>, Zugriffen: 14. Juni 2018
- Gilkes, R.J., McKenzie, R.M.: Geochemistry and mineralogy of manganese in soils. In: Graham, R.D., Hennem, R.J., Uren, N.C. (Hrsg.) *Manganese in Soils and Plants*, S. 23–35. Kluwer, Dordrecht (1988)
- Goren, O., Lazar, B., Burg, A., Gavrieli, I.: Mobilization and retardation of reduced manganese in sandy aquifers: Column experiments, modeling and implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* **96**, 259–271 (2012)
- Gudenschwager, I.V.L.: Eisen-Mangan-Anomalien im oberflächennahen Grundwasser von Niedersachsen und Bremen – Statistische Datenauswertung und die Ermittlung flächenrepräsentativer Hintergrundwerte von Mangan. unveröffentlichte Masterarbeit an der Universität Bremen, Bremen (2018)
- Hem, J.D.: Chemical equilibria affecting the behavior of manganese in natural water. *Hydrol. Sci. J.* **8**, 30–37 (1963)
- Hem, J.D.: Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems. *Geol Soc America Bull* **83**, 443–450 (1972)
- Hem, J., Cropper, W.: Chemistry of iron in natural water. Geological survey water supply paper, Bd. 1459. United States Government printing office, Washington (1960)
- Homoncik, S.C., MacDonald, A.M., Heal, K.V., Ó'Dochartaigh, B.É., Ngwenya, B.T.: Manganese concentrations in Scottish groundwater. *Sci. Total Environ.* **408**, 2467–2473 (2010)
- Hötzl, H., Witthüser, K.: Methoden für die Beschreibung der Grundwasserbeschaffenheit. Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau (DVWK), Bonn (1999)
- Kölle, W.: Wasseranalysen – richtig beurteilt. Wiley-VCH, Weinheim (2003)
- Lebron, I., Suarez, D.: Mechanisms and precipitation rate of Rhodochrosite at 25 °C as affected by PCO₂ and organic Ligands. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **63**, 561–568 (1999)
- Liesch, T., Hinrichsen, S., Goldscheider, N.: Uranium in groundwater – Fertilizers versus geogenic sources. *Sci Total Environ* **536**, 981–995 (2015)
- Luther, G.W., Sundby, B., Lewis, B.L., Brendel, P.J., Silverberg, N.: Interactions of manganese with the nitrogen cycle: Alternative pathways to dinitrogen. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4043–4052 (1997)
- Mattheß, G.: Die Beschaffenheit des Grundwassers. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart (1994)
- Morel, F., Hering, J.G.: Principles and applications of aquatic chemistry. John Wiley & Sons, Inc, New York (1993)
- NIBIS: Hydrogeologische Bohrungen (2018). <http://nibis.lbeg.de/cardomap3/#>, Zugriffen: 18. Sept. 2018
- Nicholson, R.V., Scharer, J.M.: Laboratory studies of Pyrrhotite oxidation kinetics. In: American Chemical Society (Hrsg.) *Environmental geochemistry of sulfide oxidation*, S. 14–30. American Chemical Society, Washington D.C. (1994)
- OpenStreetMap Foundation contributors: OSM Standard (2018). <http://www.openstreetmap.org/#map=13/53.1612/8.6651>, Zugriffen: 13. Aug. 2018
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J.: Description of input and examples for PHREEQC version 3 – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Techniques and Methods*, Bd. Book 6. U.S. Geological Survey, Reston (2013)
- Pueyo, M., Rauret, G., Lück, D., Yli-Halla, M., Muntau, H., Quevauviller, P., López-Sánchez, J.F.: Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimised three-step sequential extraction procedure. *J. Environ. Monit.* **3**, 243–250 (2001)
- Rauret, G.F., López-Sánchez, J., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, P.: Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* **1**, 57–61 (1999)
- Reutter, E.: Hydrostratigrafische Gliederung Niedersachsens. *Geofakten*, Bd. 21. Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie, Hannover (2011)
- Riedel, T., Kubeck, C.: Uranium in groundwater—A synopsis based on a large hydrogeochemical data set. *Water Res* **129**, 29–38 (2018)
- Schüring, J., Schlieker, M., Hencke, J.: Redox fronts in aquifer systems and parameters controlling their dimensions. Springer, Heidelberg (2000)
- Sigg, L., Stumm, W.: *Aquatische Chemie: Einführung in die Chemie natürlicher Gewässer*. vdf Hochschulverlag, Zürich (2011)
- Stumm, W., Morgan, J.J.: *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. John Wiley & Sons, Inc, New York (1996)
- SUBV: Grundwasser-Gütebericht 2013 für das Land Bremen. Senator für Umwelt, Bau und Verkehr der Freien Hansestadt Bremen (SUBV), Bremen (2013)
- Sutherland, R.A., Tack, F.M.: Determination of Al, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in certified reference materials using the optimized BCR sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta* **454**, 249–257 (2002)
- Szecsody, J.E., Phillips, J.L., Vermeul, V.R., Fruchter, J.S., Williams, M.D.: Influence of nitrate on the Hanford 100D area in situ redox manipulation barrier longevity. Pacific Northwest National Laboratory, Richland (2005)
- Tekerlekopoulou, A.G., Pavlou, S., Vayenas, D.V.: Removal of ammonium, iron and manganese from potable water in biofiltration units: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **88**, 751–773 (2013)
- Vaclavkova, S., Jørgensen, C.J., Jacobsen, O.S., Aamand, J., Elberling, B.: The importance of microbial iron sulfide oxidation for nitrate depletion in anoxic Danish sediments. *Aquat. Geochem* **20**, 419–435 (2014)
- Weber, K.A., Achenbach, L.A., Coates, J.D.: Microorganisms pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction. *Nat. Rev. Microbiol.* **4**, 752 (2006)
- Wedepohl, K.H.: The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1217–1232 (1995)
- Wisotzky, F.: Redox reactions, multi-component stability diagrams and isotopic investigations in sulfur- and iron-dominated groundwater systems. Springer, Berlin, Heidelberg (2000)

- Wisotzky, F.: Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und hydrogeochemische Modellierung: Grundlagen, Anwendungen und Problemlösungen. Springer, Berlin (2011)
- Wriedt, G., de Vries, D., Eden, T., Federolf, C.: Regionalisierte Darstellung der Nitratbelastung im Grundwasser Niedersachsens. *Grundwasser* **24**(1), 27–41 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00767-019-00415-0>