

Einfluss der Vegetation auf die Konzentration von potentiell toxischen Spurenelementen, Germanium und Lanthan in Porenwässern von Spülsanden der Davidschachthalde Freiberg

Effect of vegetation cover on concentrations of toxic trace elements, germanium and lanthanum in pore waters of the Davidschacht mine tailings in Freiberg

Christian Hecht, Franziska Messinger, Emily Assan, Oliver Wiche

Zusammenfassung: Von der Davidschachthalde in Freiberg geht auf Grund von Sickerwasseraustritten eine erhebliche Schadstoffbelastung für die Umwelt aus. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der durch weitestgehend ungestörte Sukzession entstandenen Vegetation auf die Konzentration von ausgewählten Spurenelementen (As, Pb, Cd, Ge, La, Zn und Fe) in der Bodenlösung untersucht. Dazu wurden vier Standorte ausgewählt, die jeweils drei Bereiche mit unterschiedlichen Vegetationstypen, jedoch eine homogene Bodenbeschaffenheit aufwiesen. An diesen Standorten wurde über Saugkerzen Bodenlösung entnommen und deren pH-Wert, Leitfähigkeit und Elementkonzentrationen sowie Nährstoffkonzentrationen bestimmt. Zusätzlich wurden oberirdische Proben von den dominierenden Pflanzenarten auf den Flächen entnommen und deren Elementkonzentrationen ermittelt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass ein längerfristiger Einfluss der Vegetation auf die Zusammensetzung der Bodenlösung vorliegt. Es wurden deutlich höhere pH-Werte auf vegetationsbedeckten im Vergleich zu vegetationslosen Teilflächen bestimmt. Damit einhergehend wurde eine geringere Mobilität der Spurenelemente auf den vegetationsbedeckten Flächen beobachtet. Auch der Organikanteil des Bodens zeigte einen deutlichen Einfluss, insbesondere auf die Cd-Mobilität. Diese war auf dem organikreichen Standort deutlich höher als auf den Standorten mit geringeren Organikgehalten. Zudem wurde auf dem organikreichen Standort auch eine Akkumulation von Cd und Zn in *Agrostis capillaris* beobachtet.

Schlüsselwörter/Keywords: Bodenlösung, Seltene Erden, Boden-Pflanze-System, Rhizosphäre, Pflanzenverfügbarkeit

1. Einleitung

Schon Anfang der 1990er Jahre galt die Mulde als belastungsrelevanter Zufluss der Elbe und wird als eine wesentliche überregionale Quelle für Schwermetalle und Arsen in der Elbe angesehen (FGG Elbe 2009, Greif 2013). Für Zink und Cadmium gilt als Hauptquelle der Belastung der Bereich um Freiberg (FGG Elbe 2009). Auch von der im Wesentlichen zwischen 1951 und 1954 genutzten Spülhalde Davidschacht geht ein erhebliches Schadstoffpotenzial für die Umwelt aus (vgl. Hertwig 1993, Martin & Janneck 2012, Ihling & Paffrath 2013, Mollée 2013). Konkret wird das Gefährdungspotential der Spülhalde Davidschacht für das Grundwasser als hoch bis sehr hoch eingeschätzt (Ihling & Paffrath 2013). Untersuchungen zur Aufklärung der Herkunft der Schwermetallkonzentrationen zeigten, dass Cd, Cu und Zn zu 80–90 % durch Sickerwasserzuflüsse im Bereich unterhalb des Davidschacht-Haldenkomplexes dem VGS (Vertragliche Gesellschaft Stolln) zugeführt und in den in die Freiburger Mulde leitenden Roten Graben eingetragen werden (Greif 2013). Nach Büttner & Gutzmer (2016) besitzt die Halde hohe Restbestände an Blei und Zink, die zwischen 0,5 und 1 Gew. % liegen. Die Spülschlämme setzten sich unter anderem aus den Restbestandteilen der Mineralien Bleiglanz (PbS), Zinkblende (ZnS) und Schwefelkies (FeS₂) sowie den Restbeständen und Umwandlungsprodukten der eingesetzten Flotationsreagenzien zusammen (Fritz & Jahns 2017). Die Schwermetallkonzentrationen in den Spülschlämmen übersteigen dabei die Prüfwerte der BBodSchV um ein Vielfaches (vgl. Jahns 2016, unpubl.). Neben einer klassischen Abdeckung und Versiegelung der Haldenoberfläche werden alternative Sanierungskonzepte wie die Phytoremediation oder der Haldenrückbau (Büttner & Gutzmer 2016), der neben einer Aufarbeitung des Materials eine Schadstoffausschleusung und Wertstoffgewinnung ermöglicht, in Erwägung gezogen. Die Spülhalde Davidschacht bietet sich somit auch als Forschungsobjekt für Untersuchungen in Hinblick auf eine Phytoextraktion von toxischen Spurenelementen und strategisch interessanten Sekundärrohstoffen wie Germanium und Seltenen Erden an (Saxonia 2015).

Die Nachfrage von Germanium und den Seltenen Erden ist in den letzten Jahrzehnten rapide angestiegen und wird weiterhin steigen (Wiche & Heilmeier 2016). Alternative Abbaumethoden durch Pflanzen (Phytomining) geraten deswegen zunehmend in den Mittelpunkt von Untersuchungen (Baker & Brooks 1989, Brooks & Robinson 1998, Rentsch et al. 2016, Heilmeier et al. 2016a, Wiche et al. 2017).

Generell stehen der Pflanze nur die gelösten und leicht mobilisierbaren Anteile der Gesamtmetallmengen im Boden zur Verfügung (Lewandowski et al. 1997). Die Verfügbarkeit der Elemente kann somit nicht allein von der Gesamtelementkonzentration im Boden abgeleitet werden. Vielmehr ist die Verfügbarkeit für die Pflanze von der Löslichkeit und Mobilität der Elemente in der Bodenlösung abhängig, die wiederum durch zahlreiche Eigenschaften des Bodens und der Elemente sowie Pflanze-Boden-Interaktionen beeinflusst wird (Wiche et al. 2016). Die chemisch-physikalischen Parameter (z.B. pH-Werte, Redoxbedingungen, Luft- und Wasserhaushalt, Temperatur, Anwesenheit von Komplexbildnern, Oxiden, Oxidhydroxiden, Tonmineralen, organischer Substanz etc.) beeinflussen dabei die Mobilität am stärksten und können voneinander abhängig sein (Lewandowski et al. 1997). In der vorliegenden Arbeit wurde im Rahmen der Lehrveranstaltung „Ökophysiologie/Ökosystemanalyse- und management“ des Masterstudiengangs Geoökologie (Schwerpunkt Ökosystem- und Landschaftsmanagement) der TU Bergakademie Freiberg im Jahr 2016 der Einfluss der Vegetation auf ausgewählte Spurenelemente und Nährstoffe in der Bodenlösung auf der Spülhalde Davidschacht untersucht.

Dafür wurden vier Standorte mit unterschiedlicher Vegetationszusammensetzung ausgewählt (Offenland, Grünland, Wald). Jeder Standort war zudem durch homogene Substrateigenschaften und jeweils drei Bereiche mit unterschiedlichen Vegetationstypen charakterisiert (ein vegetationsloser Bereich, ein Bereich mit mittlerer Deckung durch Gräser und Kräuter sowie ein Bereich mit höherer Vegetationsdichte und z.T. höherem Gehölzanteil).

Zur Erfassung von Substratparametern wurden Bohrstockproben aus unterschiedlichen Tiefen entnommen und analysiert. Mittels Kunststoff-Saugkerzen wurde Bodenlösung an zwei Terminen über einen Zeitraum von jeweils zwei Wochen in den unterschiedlichen Vegetationsbereichen der Standorte gewonnen. Neben pH-Wert, elektrischer Leitfähigkeit und ausgewählten Pflanzennährstoffen (NH_4^+ , NO_3^- und PO_4^{3-}) wurden die Elemente Blei (Pb), Zink (Zn), Cadmium (Cd), Arsen (As), Eisen (Fe), Germanium (Ge), Phosphor (P) und stellvertretend für die Gruppe der Seltenen Erden Lanthan (La) erfasst. Des Weiteren wurden auf jeder Untersuchungsfläche aus den unterschiedlichen Vegetationsbereichen Pflanzenproben von den dominierenden Arten entnommen und diese hinsichtlich ihrer Elementkonzentrationen untersucht.

2. Untersuchungsgebiet

Die in Freiberg liegende Spülhalde Davidschacht ist Teil des Naturraumes Osterzgebirge (Mannsfeld & Syrbe 2008) und befindet sich bei $50^\circ 55' 37''$ nördlicher Breite und $13^\circ 55' 00''$ östlicher Länge. Das Klima ist weitestgehend kontinental und mit west-südwestlichen Winden geprägt (Bernhofer et al. 2008, Mannsfeld & Syrbe 2008). Der Jahresniederschlag für Freiberg beträgt circa 760 mm und das Jahresmittel der Temperatur beläuft sich auf $7,7^\circ\text{C}$ (Archiv DWD).

Seit der Entdeckung des Freiburger Silbers im Jahre 1168 spielt der Bergbau in Freiberg eine wichtige Rolle (Wagenbreth & Wächtler 1988). Das Grundgestein, der Freiburger Gneis, ist von zahlreichen Erzgängen durchzogen (Wagenbreth & Wächtler 1988). Etwa 800 Jahre lang wurde im Freiburger Raum Erzbergbau betrieben (Wagenbreth & Wächtler 1988). Auch heute ist das Landschaftsbild noch stark vom Bergbau geprägt, unter anderem durch eine Vielzahl verbliebener Halden (Redwan et al. 2012, Heilmeier et al. 2016b).

Die hier untersuchte Spülhalde Davidschacht entstand in den Jahren 1944 bis 1969 aus der Ablagerung von Flotationsrückständen (Redwan et al. 2012; Mollée 2013, Fritz & Jahns 2017). Die Flotation ist ein Verfahren, das zur Aufkonzentrierung von Erzen verwendet wurde. Dabei wird eine Suspension aus gemahlenem Roherz und Wasser aufgeschäumt. Die Erze lagern sich an den Luftblasen an und können mit dem Schaum abgeschöpft werden. Die zurückbleibende Suspension enthält hauptsächlich nicht verwertbares, taubes Gestein und muss deponiert werden (Mollée 2013). Dazu wurde die Spülhalde Davidschacht errichtet, die mit einem Damm begrenzt wurde (Mollée 2013). Nach Mollée (2013) erreichte die Spülhalde insgesamt ein Volumen von 760.000 m^3 . Nach der Stilllegung der Spülhalde wurden Boden und Dünger auf der Halde ausgebracht um die Begrünung zu fördern (Mollée 2013). Seitdem konnte sich die Vegetation auf der Halde weitestgehend ungestört entwickeln. Nach Richert et al. (2017) sind aktuell 17 verschiedene Biotoptypen auf der Halde anzutreffen, wobei den größten Flächenanteil der Biotoptyp „Vorwald frischer Standorte, gemischt“ einnimmt.

Das Freiburger Erz enthielt neben Silber auch Pb, Zn, Cd, Kupfer und As, sowie in Spuren auch weitere Elemente (Mollée 2013, Fritz & Jahns 2017, Midula et al. 2017). Rückstände dieser Elemente sind daher auch in den Flotationsrückständen auf der Spülhalde Davidschacht zu erwarten. Durch das häufig stark saure Substrat kann es zur Bildung gefährlicher, löslicher Verbindungen kommen (Mollée 2013). Bei Untersuchungen der Spülhalde Davidschacht durch die G.E.O.S. mbH im Jahr 2012 wurden erhebliche Schwermetallausträge, insbesondere von Cd, über Sickerwasseraustritte festgestellt (Martin & Janneck 2012), was den dringenden Sanierungsbedarf der Halde verdeutlicht.

3. Methoden

3.1 Untersuchungsdesign und Standortcharakterisierung

Es wurden insgesamt vier verschiedene Standorte (I–IV) auf der Spülhalde Davidschacht untersucht (Abb. 1). Nach Richert et al. (2017) können diese Standorte vier verschiedenen Biotoptypen zugeordnet werden (Tabelle 1). An jedem Standort wurden drei Untersuchungsflächen ausgewählt (jeweils ca. 4 m² Fläche), die sich hinsichtlich ihrer Vegetationstypen und -zusammensetzung unterschieden und somit die Untersuchung des Vegetationseinflusses auf die Chemie der Bodenlösung ermöglichten. Die untersuchten Flächen wurden dabei so ausgewählt, dass sie jeweils einen vegetationsfreien Bereich mit dem offenliegenden Spülsanden (k), einen mit mittlerer Deckung durch Gräser und Kräuter (m), sowie einen Bereich mit höherer Vegetationsdichte (h) umfassen. Der Bereich h war auf den Standorten II und III zusätzlich durch Bewuchs mit Sträuchern und Bäumen gekennzeichnet (Tabelle 1, Abb. 1). Eine Ausnahme bildete Standort IV, der sich auf einer vegetationsarmen Sandfläche befand (Abb. 1). Hier fand kein Vergleich zwischen Bereichen unterschiedlicher Vegetationstypen statt. An den Standorten II–IV waren die vegetationsfreien Bereiche (Vegetationseinheit k) bereits zu Beginn der Untersuchungen vorhanden und gehen damit aus dem räumlichen Muster der natürlichen Sukzession hervor, während an Standort I die Vegetationseinheit k vor der Saugkerzeninstallation durch Entfernen der vorhandenen Vegetationsdecke künstlich angelegt wurde. In Tabelle 1 sind die Wuchshöhen und Deckungen vom 20.06.2016 (Termin 2) sowie die dominierenden und zugleich beprobten Arten für die ICP-MS-Analytik (vgl. Kap. 3.2 und 3.3) dargestellt. Ein weiteres Kriterium bei der Standortwahl war, dass die Bodeneigenschaften innerhalb der Standorte möglichst homogen sein sollten. Um dies sicherzustellen, erfolgte mittels eines Pürckhauer Bohrstockes eine Beprobung. Hierfür wurden an jedem Standort pro Vegetationseinheit zwei Bodenproben gewonnen, die hinsichtlich der Lage von Bodenhorizonten, Bodenart und Bodenfarbe nach AG Boden (2005) und Munsell (2000) charakterisiert wurden. Vom jeweils ersten und zweiten Horizont wurde zudem jeweils eine Bodenprobe entnommen und in PE-Beutel für die Element- und Nährstoffbestimmung (siehe 3.3 und 3.4) überführt. Bei diesen Voruntersuchungen zeigte sich, dass die Spülsubstrate an Standort I von einer ca. 45 cm mächtigen stark humosen Bodenschicht überlagert werden und sich damit grundlegend von den anderen Standorten unterscheiden, auf denen diese Schicht nicht nachgewiesen werden konnte. Die Spülsande von Standort I wurden von Wiese (2015, unpubl.) als Tonlehme (Ts) angesprochen, während der Untergrund von Standort IV durch Schluffe (Su) gebildet wird (Tabelle 1).

Tabelle 1: Untersuchte Standorte auf der Spülhalde Davidschacht mit den kartierten Biotoptypen nach Richert et al. (2017), der Bezeichnung der Versuchsflächen, der Gesamtdeckung der Vegetation (D in %, Schichten: K Kraut, S Strauch, B Baum), der mittleren Wuchshöhe (WH in cm) und der Bodenart nach Wiese (2015). Zusätzlich angegeben sind die auf den Versuchsflächen dominierenden Pflanzenarten, die am 20.06.2016 beprobt wurden (*Agrostis capillaris*: A.c.; *Elymus repens*: E. r., *Festuca rubra*: F. r., *Holcus lanatus*: H. l., *Betula pendula*: B. p.).

Table 1: Description of the study sites with soil texture according to Wiese (2015, unpubl.) and biotope types according to Richert et al. (2017). D = vegetation cover values (%) for tree (B), shrub (S), and herb layers (K), respectively; WH = mean vegetation height (cm). Additionally, for each site the dominant plant species (*Agrostis capillaris*: A.c.; *Elymus repens*: E. r., *Festuca rubra*: F. r., *Holcus lanatus*: H. l., *Betula pendula*: B. p.) sampled at 06/20/2016 are given.

Standort	Biotoptyp	Plot	D [%]	WH [cm]	Dominierende Vegetation	Bodenart
I	Ruderalflur trockenwarmer Standorte, Rot-Straußgras-Flur	Ik	-	-	-	Tonlehme (Ts) – sehr mächtiger Humusboden mit Schotter und groben Kies überlagert
		Im	50 K	30	A.c.	
		Ih	85 K	55	A.c., E.r., F.r.	
II	Vorwald trockenwarmer Standorte / Ruderalflur trockenwarmer Standorte, Rot-Straußgras-Flur	IIk	-	-	-	Lehmschluffe (Ut)– mit frühanstehenden Spülschlämmen
		IIIm	30 K	20	A.c. H.l.,	
		IIh	45 K	20	A.c. B. p.	
			20 S	150		
		50 B	750			
III	Vorwald frischer Standorte / Gebüsch frischer Standorte	IIIk	-	-	-	Lehmschluffe (Ut)– mit frühanstehenden Spülschlämmen
		IIIIm	40 K	25		
		IIIh	80 K	25	A.c., B.p., H.l.	
			30 S	150		
		50 B	500			
IV	Vegetationsarme Sandflächen	IVk	-	-	-	Schluffe (Su) keine Humusauflage



Abb. 1: Übersicht über die (a) untersuchten Standorte I–IV (Luftbild: Staatsbetrieb Geobasisinformation und Vermessung Sachsen 2015) und ausgewählten Untersuchungsflächen an den Standorten (b–e). Die Fotos zeigen die Standorte am 20.06.2016 (Termin 2 = T2). (b) Standort I, (c) Standort II, (d) Standort IIIh, (e) Standort IV.

Fig. 1: Overview over the (a) study area (aerial photo: Staatsbetrieb Geobasisinformation und Vermessung Sachsen 2015) and the selected study sites I–IV. The photos show the study sites I (b), II (c), IIIh (d) and IV (e).

Für die Standorte II bis IV wurden überwiegend 3 Horizonte festgestellt. An Standort II wurde die Bodenart des ersten Horizontes nach AG Boden (2005) als sandig-lehmiger Schluff (Uls) bestimmt, der zweite Horizont wurde als schwach schluffiger Ton (Ut2) und der dritte Horizont als schwach lehmiger Sand (Sl2) charakterisiert. Nach Wiese (2015) handelt es sich um die Bodenartgruppe der Lehmschluff für diesen Standort. Die anstehenden Substrate an Standort III konnten ebenfalls als Lehmschluff charakterisiert werden, zeigten allerdings eine höhere Verdichtung und einen etwas höheren Sandanteil.

Die Ergebnisse der Element- und Nährstoffbestimmungen zeigten keine signifikanten Unterschiede bei den Element- und Nährstoffkonzentrationen zwischen den Vegetationseinheiten k, m und h (Tabelle 2). Auch pH-Wert, Leitfähigkeit, Wasser- und Organikgehalt des Bodens zeigten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Vegetationseinheiten innerhalb eines Standortes.

Zwischen den Standorten waren dagegen signifikante Unterschiede sichtbar. Beim Vergleich der Standorte wurden die betrachteten Parameter über die drei Vegetationseinheiten eines Standortes gemittelt. Hier konnten für den pH-Wert ($p = 0,004$), NO_3^- ($p = 0,01$), PO_4^{3-} ($p = 0,001$), den Wassergehalt ($p = 0,001$) sowie den Organikanteil ($p < 0,001$) der vorhandenen Substrate signifikante Unterschiede nachgewiesen werden.

3.2 Gewinnung von Bodenlösung und Pflanzenernte

Mitte Mai wurden an den 4 Standorten (vgl. Abschnitt 3.1, Abb. 1) insgesamt 18 Kunststoff-Saugkerzen mit Polyamid-Membran der Firma Ecotech installiert. Auf jeder Vegetationseinheit eines Standortes wurden 3 Saugkerzen in einer mittleren Tiefe von 20 cm eingebracht. Die Saugkerzen wurden mit einem Schlauch und einer Auffangflasche verbunden. Die Auffangflaschen wurden in einen eingegrabenen Eimer platziert und abgedeckt, um die gesammelte Bodenlösung vor Licht und Temperaturänderungen zu schützen. Mit einer Standpumpe wurde kontinuierlich über den Versuchszeitraum ein negativer Druck von ca. 60 kPa angelegt.

Tabelle 2: Übersichtstabelle zur Charakterisierung der Substrate auf den Untersuchungsflächen. Dargestellt sind Mittelwerte mit Standardfehlern für pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Organikanteil sowie Ammonium-, Nitrat- und Phosphatkonzentrationen; pH – pH-Wert; EC – elektrische Leitfähigkeit; NH_4^+ – Ammoniumkonzentration; NO_3^- – Nitratkonzentration; PO_4^{3-} – Phosphatkonzentration; SOM – Organikanteil (Soil organic matter); Signifikante Unterschiede (einfaktorielle ANOVA bzw. Kruskal-Wallis-Test, wenn Voraussetzung für Varianzanalyse nicht erfüllt war) zwischen den Untersuchungsflächen und Standorten sind fett gekennzeichnet; Unterschiedliche Großbuchstaben (A,B,C) zeigen statistisch signifikante Unterschiede an ($p < 0,05$).

Table 2: Physicochemical characterization of the substrates at the study sites including pH, Electrical Conductivity (EC), concentrations of NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} and contents (%) of soil organic matter (SOM). All values are means \pm sd. Significant differences between study sites and vegetation types were identified by one way ANOVA followed by an LSD post-hoc test (in case of equal variances) or a Kruskal-Wallis test. Significant results at $p = 0.05$ are marked in bold. Different capital letters (A,B,C) indicate statistic significant differences ($p < 0,05$).

Standort	Veg.-Typ	pH	EC $\mu\text{S/cm}$	SOM %	NH_4^+ mg/kg	NO_3^- mg/kg	PO_4^{3-} mg/kg
I	k	4,6 \pm 0,1	121 \pm 46	30,5 \pm 9,1	2,9 \pm 0,3	113 \pm 41	2,1 \pm 0,01
I	m	4,2 \pm 0,2	123 \pm 4	30,1 \pm 1,2	2,3 \pm 0,6	362 \pm 102	1,7 \pm 0,2
I	h	4,2 \pm 0,4	44 \pm 2	29,2 \pm 7,6	3,1 \pm 0,4	60,3 \pm 0,4	2,0 \pm 0,7
p-Wert		0,18	0,18	1,00	0,16	0,08	0,55
II	k	3,8 \pm 0,0	417 \pm 29	7,1 \pm 0,03	10 \pm 9,0	11,2	26,9 \pm 18,2
II	m	3,6 \pm 0,0	195 \pm 7	5,8 \pm 0,3	3,1 \pm 2,0	10,3 \pm 2,5	8,9 \pm 5,6
II	h	3,8 \pm 0,0	77 \pm 2	5,62 \pm 0,5	39 \pm 7,0	36,4 \pm 32,8	16,9 \pm 2,0
p-Wert		0,17	0,10	0,16	0,16	1,00	0,37
III	k	3,6 \pm 0,0	768 \pm 420	3,8 \pm 0,3	1,4 \pm 0,3	-	1,2 \pm 0,3
III	m	3,7 \pm 0,6	244 \pm 197	6,0 \pm 2,7	1,9 \pm 1,4	111,2	1,4 \pm 0,1
III	h	4,6 \pm 0,3	325 \pm 263	5,2 \pm 0,1	1,9 \pm 1,3	39 \pm 0,4	1,4 \pm 0,3
p-Wert		0,17	0,57	0,57	1,00	0,22	0,63
IV	k	5,7 \pm 0,1	161 \pm 99	2,6 \pm 0,2	3,70 \pm 1,8	15,0 \pm 2,1	11,6 \pm 8,5
IV	m	5,4 \pm 0,1	75 \pm 7	2,9 \pm 0,2	2,4 \pm 1,1	13,7 \pm 2,5	31,1 \pm 19,3
p-Wert		0,12	1,00	0,44	0,44	0,44	0,44
I	-	4,2 \pm 0,2A	96,1 \pm 20,2	29,9 \pm 2,9 ^A	2,8 \pm 0,2	179 \pm 65 ^A	1,9 \pm 0,2 ^B
II	-	3,7 \pm 0,0B	229 \pm 63	6,2 \pm 0,3 ^B	17,5 \pm 7,5	21 \pm 14 ^B	17,6 \pm 7,3 ^A
III	-	4,0 \pm 0,26AB	446 \pm 172	5,0 \pm 0,8 ^B	1,8 \pm 0,5	63 \pm 24 ^{AC}	1,3 \pm 0,1 ^B
IV	-	5,5 \pm 0,1C	118 \pm 48	2,8 \pm 0,2 ^C	3,1 \pm 0,9	14 \pm 3 ^{BC}	21 \pm 10 ^{AB}
p-Wert		0,004	0,29	< 0,001	0,20	0,01	0,001

Fortsetzung Tabelle 2 / Table 2 continued

Standort	Veg.-Typ	As	Pb	Zn	Fe	Cd	Ge	La
		g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
I	k	3,1 ± 0,7	2,8 ± 1,6	1,2 ± 0,6	41 ± 8	9,8 ± 5,1	2,1 ± 0,7	21,6 ± 8,1
I	m	2,7 ± 0,8	0,9 ± 0,1	0,5 ± 0,2	35 ± 4	5,1 ± 1,4	1,6 ± 0,1	17,0 ± 1,1
I	h	1,9 ± 0,6	1,1 ± 0,3	0,4 ± 0,1	33 ± 6	3,7 ± 0,7	1,4 ± 0,1	18,2 ± 0,7
p-Wert		0,48	0,52	0,45	0,65	0,53	0,63	0,88
II	k	3,6 ± 0,5	0,5 ± 0,2	0,5 ± 0,1	40 ± 3	7,4 ± 2,6	1,0 ± 0,1	9,4 ± 0,8
II	m	4,2 ± 1,7	0,3 ± 0,2	0,3 ± 0,1	43 ± 22	4,9 ± 1,6	1,6 ± 0,6	11,8 ± 7,3
II	h	5,5 ± 2,0	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,2	44 ± 5	6,0 ± 3,5	1,2 ± 0,1	11,5 ± 1,3
p-Wert		0,63	0,87	0,71	0,53	0,81	0,39	0,39
III	k	9,0 ± 2,8	0,5 ± 0,1	0,2 ± 0,05	80 ± 12	2,7 ± 0,1	2,3 ± 0,1	21,8 ± 3,5
III	m	6,0 ± 2,5	1,2 ± 0,7	1,0 ± 0,6	60 ± 24	3,5 ± 1,2	2,0 ± 0,7	17,1 ± 6,9
III	h	1,5 ± 0,3	0,3 ± 0,2	0,9 ± 0,8	34 ± 4	3,3 ± 1,8	1,1 ± 0,2	17,2 ± 5,6
p-Wert		0,06	0,33	0,71	0,18	0,54	0,12	0,87
IV	k	1,7 ± 0,7	0,5 ± 0,3	0,6 ± 0,1	31 ± 3	6,4 ± 1,5	1,2 ± 0,1	17,4 ± 2,0
IV	m	2,7 ± 0,6	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1	33 ± 4	6,1 ± 1,6	1,0 ± 0,1	14,6 ± 2,2
p-Wert		0,32	0,55	0,47	0,71	0,89	0,31	0,38
I	-	2,5 ± 0,4	1,5 ± 0,5	0,7 ± 0,2	36 ± 3	6,0 ± 1,7	1,6 ± 0,2	18,9 ± 2,3
II	-	4,3 ± 0,8	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	42 ± 6	6,2 ± 1,4	1,2 ± 0,2	10,8 ± 2,1
III	-	4,7 ± 1,4	0,6 ± 0,2	0,7 ± 0,2	53 ± 10	3,2 ± 0,9	1,7 ± 0,3	18,2 ± 3,2
IV	-	2,2 ± 0,4	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1	32 ± 2	6,3 ± 1,0	1,1 ± 0,1	16,0 ± 1,5
p-Wert		0,13	0,07	0,47	0,23	0,36	0,16	0,06

Am 06.06 und 20.06.2016 erfolgte die Entnahme der Bodenlösung aus den Auffangflaschen, wobei für die photometrische Analytik von ausgewählten Pflanzennährstoffen 50 ml- und für die Spurenelementanalytik mittels ICP-MS (Inductively coupled plasma - mass spectrometry) 10 ml PE-Röhrchen verwendet wurden. Sofort nach der Probenentnahme wurden die Leitfähigkeit und der pH-Wert mittels der Messgeräte WTW pH 91 und Meinsberg Conductivity Meter LF 39 bestimmt. Die abgefüllten Proben für die Spurenelementanalytik wurden mit 100 µl konzentrierter HNO₃ angesäuert und bei 4 °C gelagert. Die Nährstoffproben wurden bis zur Analytik im Gefrierschrank (-20 °C) gelagert.

Am 26.07.2016 erfolgte die Ernte von Pflanzenmaterial. Hierbei wurde pro Untersuchungsfläche von den jeweils dominierenden Arten oberirdische Biomasse (siehe Tabelle 1) als dreifache Replikatproben entnommen und in Papiertüten gelagert.

3.3 Bestimmung der Gesamtelementkonzentrationen

Die Konzentrationen ausgewählter Elemente wurden sowohl in den Bodenproben und der Bodenlösung als auch in den Pflanzenproben ermittelt. Von Interesse waren insbesondere die im Freiburger Erz enthaltenen Elemente Pb, Zn, Cd, und As sowie Fe, Ge und die Seltenen Erden (La–Lu). Stellvertretend für Letztere wurde La untersucht. Die Bestimmung der Elementkonzentrationen erfolgte durch ICP-MS (Thermo Scientific, X Series II). Den Proben wurden bei der Messung 0,1 ml interner Standard, bestehend aus Rhenium, Rhodium (1 mg/l) und Salpetersäure (65%, suprapur) zugegeben. Während die Bodenlösungen nach einer Verdünnung von 1:10 mit Reinstwasser direkt der ICP-MS Messung zugeführt werden konnten, war bei Boden- und Pflanzenproben ein vorausgehender Probenaufschluss notwendig.

Bei den Bodenproben erfolgte dies über einen Schmelzaufschluss (Lewandowski et al. 1997). Die Bodenproben (atro, 105°C) wurden zunächst gesiebt (2 mm) und gemahlen. Anschließend wurden jeweils 2 g Schmelzmittel (Na₂CO₃ und K₂CO₃ im Verhältnis 1:1) zu 0,5 g Bodenprobe gegeben und im Muffelofen erhitzt (900°C, 30 min). Der Schmelzkuchen wurde unter Rühren in Säure gelöst (2 M HNO₃ + 0,5 M Zitronensäure) und die Lösung mit destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

Nachdem die Pflanzenproben über Nacht bei 60°C im Trockenschrank getrocknet wurden, erfolgte anschließend ein Mikrowellenaufschluss basierend auf Zunk (1990). Die getrockneten, oberirdischen Pflanzenteile wurden in einer Kugelmühle von Retsch (Schwingmühle MM 200) gemahlen. Zu 100 mg pulverisiertem Pflanzenmaterial wurden 200 µl Reinstwasser, 1,7 ml konzentrierte Salpetersäure und 0,6 ml zehnpromtente Flusssäure gegeben. Der Aufschluss erfolgte in einem MLS-Ethos plus Mikrowellen-Labor-System. Die aufgeschlossene Probe wurde mit Reinstwasser auf 10 ml aufgefüllt und anschließend im Verhältnis 1:10 mit deionisiertem Wasser verdünnt.

3.4 Bestimmung von Phosphat, Nitrat und Ammonium in Bodenproben und Bodenlösung

Mithilfe des Spektralphotometers SPECORD 30 des Herstellers Analytik Jena wurden die Nährstoffkonzentrationen bestimmt. Aus den jeweiligen Bodenproben mussten vorab Bodeneluate hergestellt werden. Um die Eluate für die Phosphatbestimmung herzustellen wurde 10 g Boden eingewogen und nach Zugabe von 100 ml Doppellactat-Gebrauchslösung (Schüller 1969) etwa 2 Stunden lang geschüttelt. Für die Herstellung der Eluate zur Ammoniumbestimmung wurden ebenfalls 10 g Boden eingewogen und 100 ml 1 M KCl-Lösung hinzugegeben und für 2 Stunden geschüttelt. Für die zur Nitratbestimmung vorgesehenen Eluate wurden 10 g Boden mit 100 ml destilliertem Wasser versetzt und für 2 Stunden geschüttelt. Falls notwendig, wurden die so hergestellten Bodeneluate im Anschluss noch zentrifugiert, um Schwebstoffe zu entfernen. Anschließend wurde der pH-Wert mit dem Knick Portatest 655 pH-Meter und die Leitfähigkeit mit Meinsberg Conductivity Meter LF 39 in den für die Nitratbestimmung vorgesehenen wässrigen Eluaten gemessen.

Die Phosphatbestimmung erfolgte über Molybdänblau nach DIN EN ISO 6878. Die mit der DL-Methode gewonnenen Bodeneluate wurden vor Beginn der Messung 1:1 mit destilliertem Wasser verdünnt, d.h. 4 ml Bodeneluat wurden mit destilliertem Wasser auf 8 ml aufgefüllt und anschließend mit 0,2 ml Reagenz 1 (Ascorbinsäure; 100 g/l) versetzt und kräftig geschüttelt. Danach wurden der Lösung 0,4 ml Reagenz 2, das vorher aus Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat (26 g/l) und Kaliumantimon(III)oxid-tartrathemihydrat (700 mg/l) in 60%iger Schwefelsäure hergestellt wurde, hinzugegeben. Die Blindprobe wurde mit 4 ml Gebrauchslösung und 4 ml destilliertem Wasser und wie oben mit den genannten Reagenzien vermennt. Nach etwa 10 min bis etwa 30 min nach Herstellung wurde die Extinktion mit dem Spektralphotometer SPECORD 30 bei 880 nm gemessen.

Die Bestimmung der Nitratkonzentration erfolgte über 4-Nitro-2,6-dimethylphenol nach DIN 38405-9. Dazu wurden 0,5 ml Bodeneluat mit 4 ml der ersten Reagenz, bestehend aus konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Phosphorsäure im Verhältnis 1:1, versetzt. Anschließend wurden 0,5 ml der zweiten Reagenz, bestehend aus 1,2 g/l Dimethylphenol in 100 ml konzentrierter Essigsäure hinzugefügt. Daraufhin wurde die Probe kräftig geschüttelt. Der notwendige Blindwert wurde aus 0,5 ml deionisiertem Wasser und wie oben beschrieben mit Reagenz 1 und 2 vermennt. Nach 5–15 Minuten Reaktionszeit wurde die Extinktion bei 338 nm Wellenlänge gemessen.

Die Bestimmung der NH_4^+ -Konzentration wurde über Indophenol in Anlehnung an DIN 38406/5 durchgeführt. Aus dem hergestellten Bodeneluat wurden 10 ml entnommen und mit 1 ml Reagenz 1, das aus Natriumsalicylat (130 g/l) mit Trinatriumcitrat (130 g/l) und Natriumpentacyanonitrosylferrat (968 mg/l) bestand, vermischt und anschließend geschüttelt. Nach einer Stunde Wartezeit wurde bei einer Wellenlänge von 655 nm die Extinktion gemessen.

3.5 Bestimmung von Wasser- und Organikgehalt des Bodens

Zur Bestimmung des gravimetrischen Wassergehaltes [%] wurden Aliquote der Bodenproben gewogen und anschließend für 24 h bei 105°C getrocknet. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte die Auswaage. Aus der Gewichtsdiﬀerenz wurde der Wassergehalt bestimmt. Für die Ermittlung des Organikanteils (SOM – soil organic matter) wurden circa 2 g Boden (atro) in Porzellantiegel eingewogen. Anschließend erfolgte das Ausglühen bei 550 °C über einen Zeitraum von einer Stunde. Nach dem Glühen fand eine Abkühlung auf Zimmertemperatur und die Auswaage statt. Die Diﬀerenz zwischen Ausgangsmasse und dem Glührückstand bildet den Glühverlust. Die Angabe erfolgte in Masseprozent.

3.6 Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung der Daten erfolgte unter Anwendung Statgraphics Centurion XVI (Statpoint Technologies, Inc. 1992 -2010) und SPSS 15.0 (SPSS Inc. 2006). Für alle Analysen wurde ein Signifikanzniveau von $p \leq 0,05$ festgelegt. Um die Stärke eines Zusammenhanges zweier Parameter festzustellen, wurde die Spearman-Rangkorrelation genutzt. Für Mittelwertvergleiche kam die eindimensionale Varianzanalyse (ANOVA) bzw., wenn die Voraussetzung für eine ANOVA nicht gegeben war, der Kruskal-Wallis-Test zur Anwendung. Um den Verlauf über die Zeit unter dem Einfluss der Vegetation (Zeit*Vegetation) zu untersuchen, wurde eine Varianzanalyse mit Messwiederholungen (Repeated-measures ANOVA) durchgeführt. Dabei galt als

Innersubjektfaktor die Zeit und als Zwischensubjektfaktor die Vegetation. Als Maß für die Effektgröße wurde das partielle Eta-Quadrat verwendet. War der Boxtest nicht signifikant, wurde die Hypothese einer Gleichheit der Kovarianzmatrizen nicht zurückgewiesen und das Signifikanzergebnis des Wilks' lambda-Tests herangezogen. Bei einem signifikanten Ergebnis des Boxtests wurde das Ergebnis des Greenhouse-Geisser-Tests verwendet. Für die Berechnung des Vegetationseinflusses wurde eine multivariate Varianzanalyse (MANOVA) durchgeführt. Dabei kam ein gesättigtes Modell zum Einsatz. Zum Berechnen der Quadratsummen ist der Typ III ausgewählt worden. Als Post-hoc-Test wurde Fisher's Least Significant Difference Test (LSD) angewandt, bei signifikant ungleichen Fehlervarianzen wurde auf den Games-Howell-Test zurückgegriffen.

4. Ergebnisse

4.1 Bodenlösung

4.1.1 Vergleich zwischen Vegetationstypen innerhalb eines Standortes

Zunächst wurde untersucht, ob es einen, über alle Vegetationseinheiten gemittelten, signifikanten, zeitlichen Trend der gemessenen Parameter für die Bodenlösung gab (siehe Anhang Tabelle A3: Zeit). Auf Standort I wurde dies nur für Fe beobachtet ($p = 0,011$). Die Fe-Konzentration stieg bei allen Vegetationseinheiten von Termin 1 zu Termin 2 um etwa 50-60 $\mu\text{g/l}$ an (Abbildung 2). Für Standort II war der zeitliche Einfluss für den pH-Wert ($p = 0,013$), Leitfähigkeit ($p = 0,007$), Pb-Konzentration ($p = 0,028$) sowie die NH_4^+ -Konzentration ($p = 0,008$) signifikant. Der pH-Wert und die Leitfähigkeit nahmen dabei von Termin 1 zu Termin 2 ab, während die Pb- und NH_4^+ -Konzentration anstiegen (Abbildung 3).

Anschließend wurde betrachtet, ob sich die zeitlichen Verläufe der Parameter unter dem Einfluss unterschiedlicher Vegetationstypen unterscheiden (Tabelle A3: Zeit*Vegetation). Hier wurden jedoch keine Signifikanzen gefunden. Lediglich am Standort II kann der Vegetationseinfluss auf den zeitlichen Verlauf von Pb ($p = 0,054$) und La ($p = 0,070$) als marginal signifikant angesehen werden. Sowohl die Pb- als auch die La-Konzentration in der Bodenlösung stiegen bei fehlender Vegetationsbedeckung zwischen Termin 1 und 2 deutlich an, bei Pb von etwa 70 auf 180 $\mu\text{g/l}$ und bei La von etwa 6,5 auf 8,8 $\mu\text{g/l}$. Dahingegen blieben die Konzentrationen bei den Vegetationstypen b und c nahezu konstant oder nahmen sogar leicht ab (Abbildung 3). Ähnlich Verläufe ließen sich für Pb und La auch an Standort I beobachten (Abbildung 2), wobei die Unterschiede sich hier jedoch als nicht signifikant erwiesen (Pb: $p = 0,247$; La: $p = 0,250$).

Während die Vegetation in dem betrachteten Zeitraum nur einen sehr geringen Einfluss auf die Bodenlösung hatte, so scheint dennoch ein langfristiger Einfluss der Vegetation vorzuliegen. Dies wurde beim Vergleich zwischen den verschiedenen Vegetationstypen deutlich (Tabelle A3: Vegetation).

An Standort I (Abbildung 2) war der Einfluss der Vegetation für die Konzentrationen von Cd, Ge und Zn signifikant (Cd: $p = 0,032$; Ge: $p = 0,040$; Zn: $p = 0,028$). Die Konzentrationen der genannten Elemente lagen in der Vegetationseinheit Ih signifikant niedriger als in den Flächen Im und Ik (p-Werte siehe Tabelle A3: Post hoc). Die Cd-Konzentration erreichte auf der Teilfläche Ih mit etwa 200 $\mu\text{g/l}$ weniger als ein Viertel der mittleren Konzentrationen auf Teilflächen Ik und Im. Ähnlich verhielt sich die Zn-Konzentration mit etwa 10 mg/l auf der Teilfläche Ih im Vergleich zu etwa 40 mg/l auf den Teilflächen Ik und Im. Die Ge-Konzentration betrug auf der Teilfläche Ih etwa 0,15 $\mu\text{g/l}$, hingegen auf der Fläche Im 0,35 $\mu\text{g/l}$ und auf Fläche Ik 0,45 $\mu\text{g/l}$.

An Standort II (Abbildung 3) zeigte der Großteil der untersuchten Elemente signifikant höhere Konzentrationen im vegetationslosen Bereich (IIk), im Vergleich zu den bewachsenen Bereichen IIm und IIh (Pb: $p = 0,008$, Cd: $p < 0,001$; La: $p < 0,001$, Zn: $p < 0,001$; Fe: $p = 0,020$). So lag zum Beispiel die Cd-Konzentration im vegetationslosen Bereich (IIk) bei etwa 50 $\mu\text{g/l}$ und somit etwa beim 5-fachen der Konzentrationen in den Bereichen IIm und IIh. Die Fe-Konzentration überstieg auf der Fläche IIk sogar das 7-fache der Konzentrationen der anderen Flächen. Die Ge-Konzentration war im Bereich IIm mit etwa 0,02 $\mu\text{g/l}$ signifikant niedriger als in den Bereichen IIk (0,07 $\mu\text{g/l}$, $p = 0,011$) und IIh (0,13 $\mu\text{g/l}$, $p = 0,006$). Auch der pH-Wert ($p < 0,001$) und die Leitfähigkeit ($p = 0,002$) der Bodenlösung zeigten signifikante Unterschiede zwischen den Vegetationseinheiten. Der pH-Wert der Bodenlösung lag im Bereich IIk mit etwa 3,5 signifikant unter dem von Bereich IIm (4,1), welcher sich wiederum signifikant vom Bereich IIh (4,4) unterschied. Die Leitfähigkeit war im Bereich IIh am höchsten (etwa 930 $\mu\text{S/cm}$), gefolgt von Bereich IIk (etwa 610 $\mu\text{S/cm}$) und Bereich IIm (etwa 300 $\mu\text{S/cm}$). An Standort III standen durch den Verlust von Saugkerzen nicht ausreichend Messwerte für einen statistischen Vergleich der Vegetationseinheiten zur Verfügung. Es konnten nur für die Fläche c an beiden Messterminen Daten erhoben werden (Abbildung 4, Tabelle A1 und A2). Im vegetationslosen Bereich IIIk sind die Cd-, Pb-, Fe-, La-, Ge-, P-, NH_4^+ - und EC-Werte am Termin 1 höher als in der vegetationsdichten Einheit IIIh (Abbildung 4). Auch die mittleren pH-Werte liegen mit 4,2 bei IIIh höher als bei IIIm (3,4) und IIIk (3,5).

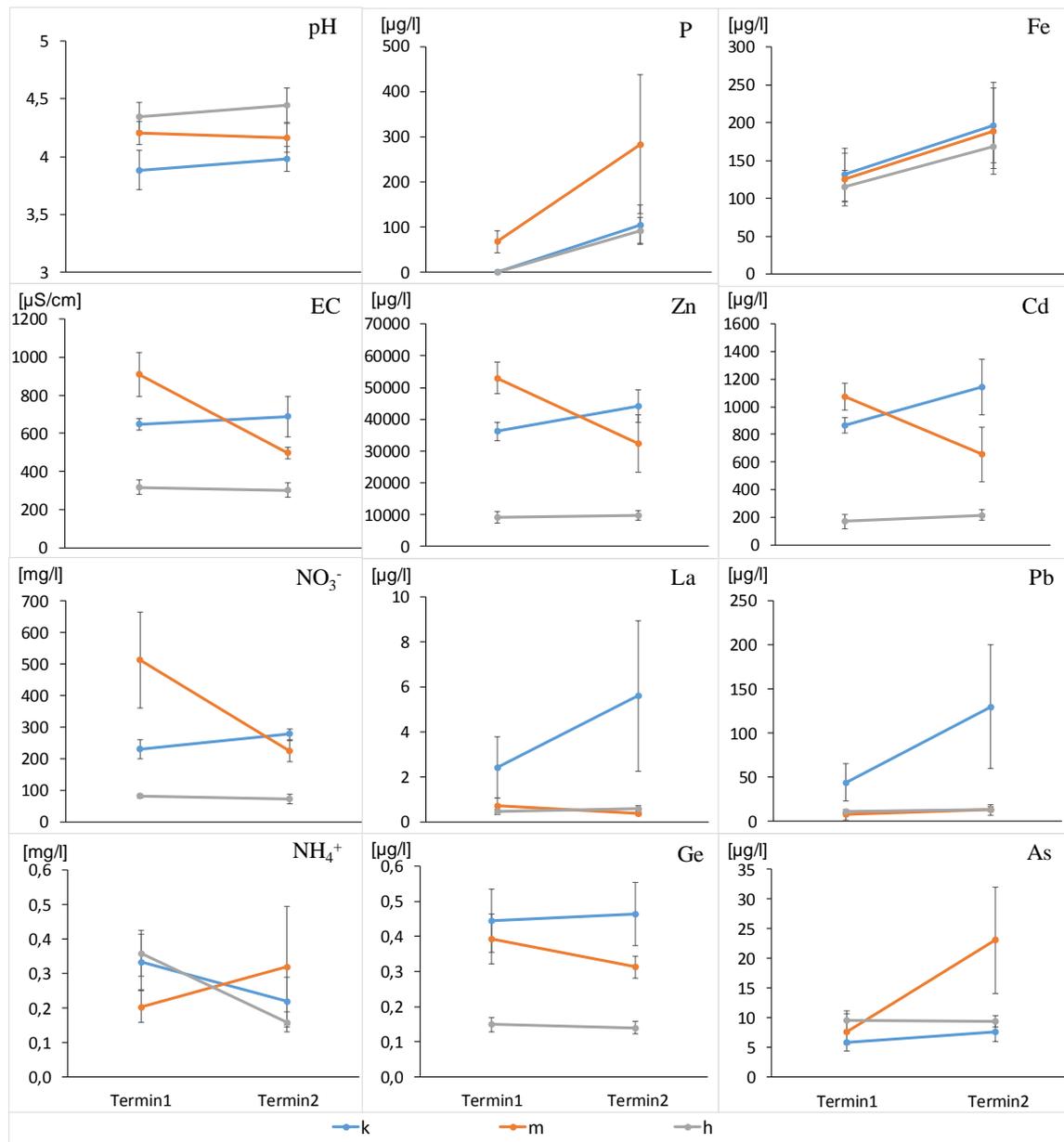


Abb. 2: Zeitlicher Vergleich (Termin 1: 06.06.2016; Termin 2: 20.06.2016) für Standort I der untersuchten Parameter (pH – pH-Wert; EC – elektrische Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]; NH_4^+ – Ammoniumkonzentration [mg/l]; NO_3^- – Nitratkonzentration [mg/l]; P – Phosphorkonzentration [$\mu\text{g}/\text{l}$]; As – Arsenkonzentration [$\mu\text{g}/\text{l}$]; La – Lanthankonzentration [$\mu\text{g}/\text{l}$]; Ge – Germaniumkonzentration [$\mu\text{g}/\text{l}$]; Zn – Zinkkonzentration [$\mu\text{g}/\text{l}$]; Pb – Bleikonzentration [$\mu\text{g}/\text{l}$]). Dargestellt sind die Mittelwerte zu den Vegetationseinheiten k – keine Vegetationsbedeckung, m – mittlere Vegetationsbedeckung, h – hohe Vegetationsdichte mit dem jeweiligen Standardfehler.

Fig. 2: Temporal comparison (date 1: 06.06.2016; date 2: 20.06.2016) of pH, EC and concentrations of NH_4^+ , NO_3^- , P and selected trace elements in soil solution at site I (means \pm se). k – no vegetation, m – moderate vegetation density, h – high vegetation density.

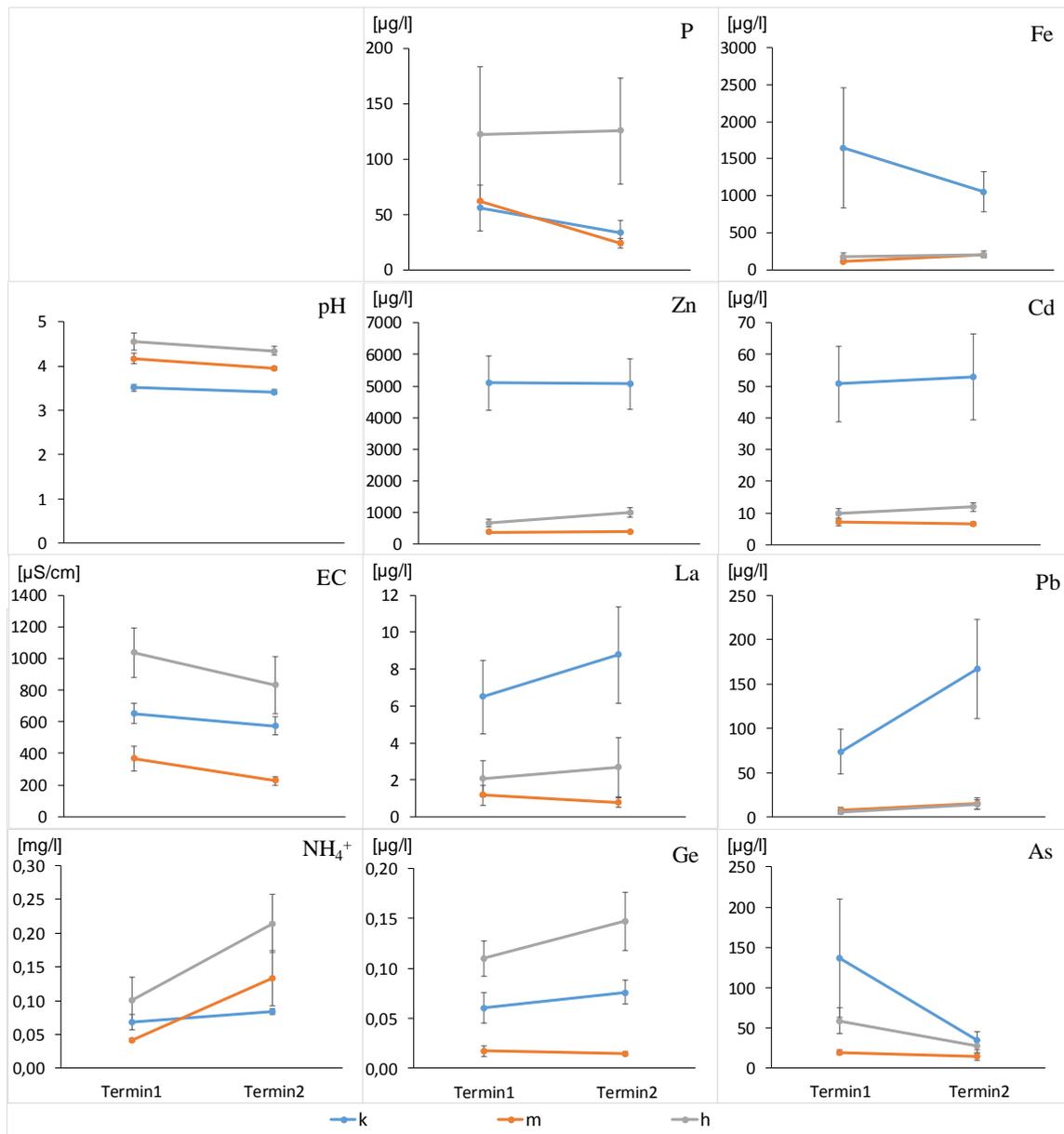


Abb. 3: Zeitlicher Vergleich (Termin 1: 06.06.2016; Termin 2: 20.06.2016) für Standort II der untersuchten Parameter (pH – pH-Wert; EC – elektrische Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]; NH_4^+ – Ammoniumkonzentration [mg/l]; P – Phosphorkonzentration [$\mu\text{g}/\text{l}$]; As – Arsenkonzentration [$\mu\text{g}/\text{l}$]; La – Lanthankonzentration [$\mu\text{g}/\text{l}$]; Ge – Germaniumkonzentration [$\mu\text{g}/\text{l}$]; Zn – Zinkkonzentration [$\mu\text{g}/\text{l}$]; Pb – Bleikonzentration [$\mu\text{g}/\text{l}$]). Dargestellt sind die Mittelwerte zu den Vegetationseinheiten k – keine Vegetationsbedeckung, m – mittlere Vegetationsbedeckung, h – hohe Vegetationsdichte mit dem jeweiligen Standardfehler.

Fig. 3: Temporal comparison (date 1: 06.06.2016; date 2: 20.06.2016) of pH, EC and concentrations of NH_4^+ , NO_3^- , P and selected trace elements in soil solution at site II (means \pm se). k – no vegetation, m – moderate vegetation density, h – high vegetation density.

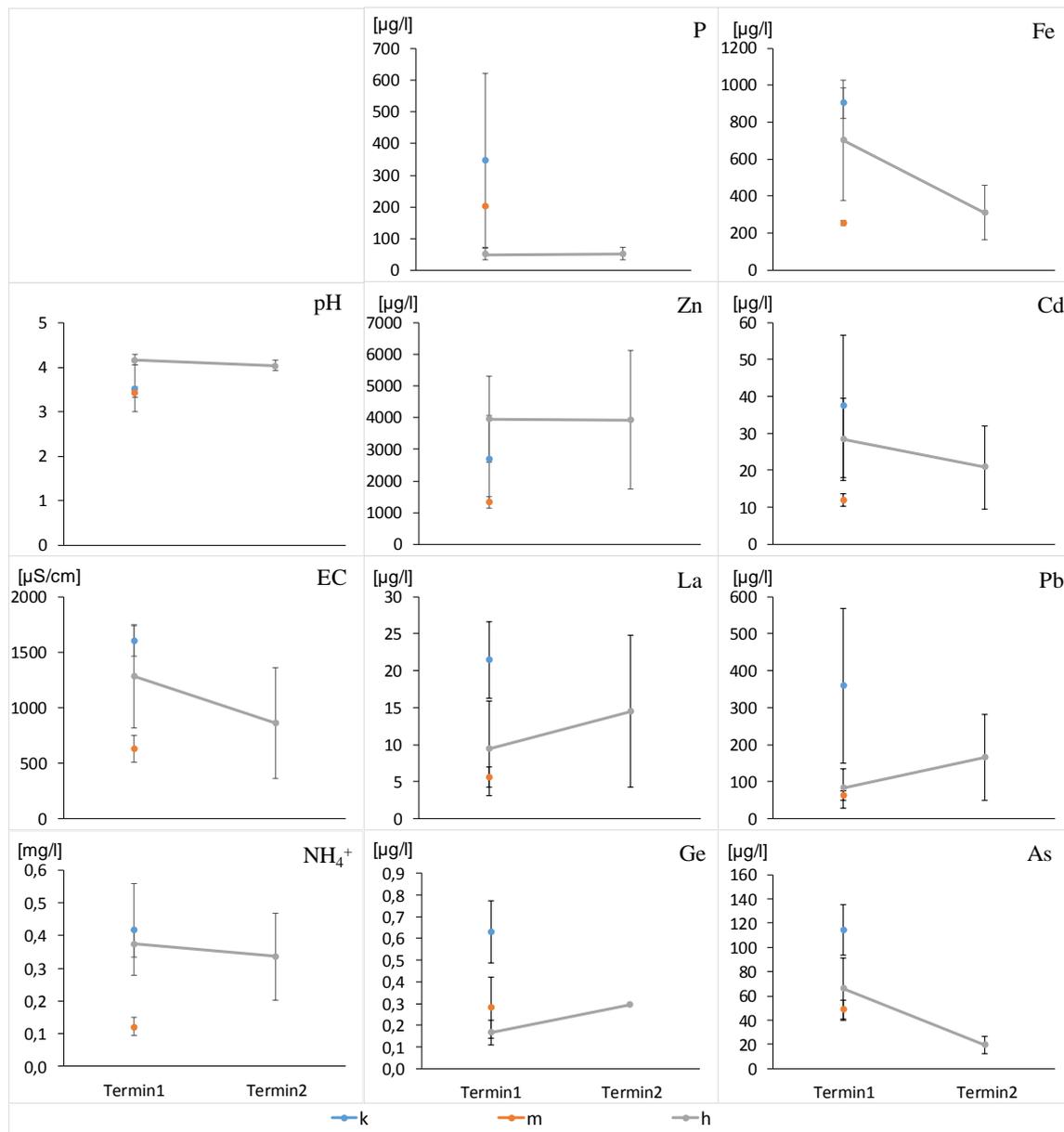


Abb. 4: Zeitlicher Vergleich (Termin 1: 06.06.2016; Termin 2: 20.06.2016) für Standort III der untersuchten Parameter (pH – pH-Wert; EC – elektrische Leitfähigkeit [µS/cm]; NH₄⁺ – Ammoniumkonzentration [mg/l]; P– Phosphorkonzentration [µg/l]; As – Arsenkonzentration [µg/l]; La – Lanthankonzentration [µg/l]; Ge – Germaniumkonzentration [µg/l]; Zn – Zinkkonzentration [µg/l]; Pb – Bleikonzentration [µg/l]). Dargestellt sind die Mittelwerte zu den Vegetationseinheiten k – keine Vegetationsbedeckung, m – mittlere Vegetationsbedeckung, h – hohe Vegetationsdichte mit dem jeweiligen Standardfehler.

Fig. 4: Temporal comparison (date 1: 06.06.2016; date 2: 20.06.2016) at site III for pH, EC and concentrations of NH₄⁺, NO₃, P and selected trace elements in soil solution (means ± se). k – no vegetation, m – moderate vegetation density, h – high vegetation density.

4.1.2 Vergleich zwischen den Standorten

Bei einem Vergleich der über alle Vegetationseinheiten gemittelten Parameter waren insbesondere an Termin 1 (Tabelle A1) deutliche Unterschiede zwischen den Standorten erkennbar. So waren auf Standort I die Cd und Zn-Konzentrationen signifikant höher ($p < 0,001$) als auf den anderen Standorten, während die La- ($p = 0,017$) und As-Konzentrationen ($p < 0,001$) signifikant niedriger waren. Die mittlere Cd-Konzentration war auf Standort I mit etwa 700 µg/l etwa 30-mal höher als auf den anderen Standorten, die Zn-Konzentration mit etwa 33 mg/l ungefähr 14-mal höher. Die As-Konzentration dagegen betrug nur etwa ein Zehntel im Vergleich zu den anderen Flächen. Die mittlere La-Konzentration war mit etwa 1,2 µg/l signifikant niedriger als auf Standort II (3,3 µg/l) und Standort III (12 µg/l). Auf Standort II fiel die signifikant niedrigere Ge-Konzentration (0,06 µg/l) im

Vergleich zu Standort I (0,33 µg/l) und Standort III (0,36 µg/l) auf ($p = 0,002$). Ebenso wurde eine signifikant niedrigere NH_4^+ -Konzentration von etwa 0,07 mg/l (Standort II) im Vergleich zu den Standorten I und III (0,30 µg/l und 0,31 µg/l, $p = 0,001$) ermittelt. Standort III wies im Vergleich zu den restlichen Standorten signifikant höhere Pb-Konzentrationen ($p = 0,021$) auf. Die mittlere Pb-Konzentration war mit 168 µg/l etwa 8-mal so hoch wie auf den anderen Flächen. Zudem war die mittlere Fe-Konzentration an Standort III mit etwa 620 µg/l signifikant höher ($p = 0,004$) als auf Standort I (120 µg/l). An Termin 2 (Tabelle A2) wurden für die Cd-, Ge- und Zn-Konzentrationen ähnliche Unterschiede wie am Termin 1 (Tabelle A1) gefunden. Die NH_4^+ -Konzentration dagegen war zu Termin 2 auf Standort III mit 0,49 mg/l signifikant höher als auf den anderen Standorten, wo diese lediglich 0,23 mg/l (I) beziehungsweise 0,14 mg/l (II) betrug ($p = 0,040$).

Werden nur die vegetationslosen Flächen (k) betrachtet, zeigen sich am Termin 1 lediglich bei Ge (IIIk>Ik, IIk; $p = 0,039$), La (IIIk>Ik, IIk; $p = 0,035$) und Zn (Ik>IIk, IIIk; $p < 0,001$) Signifikanzen. Die Ge-Konzentration war mit 0,63 µg/l am Standort IIIk am höchsten verglichen mit Fläche Ik (0,44 µg/l) und Fläche IIk (0,06 µg/l). Auch die La-Konzentration war am Standort IIIk deutlich höher als auf den anderen Standorten, sie betrug im Mittel knapp das 10-fache. Am zweiten Erfassungstermin waren an Standort III durch den Verlust von Saugkerzen keine Messungen auf den k- und m-Flächen mehr möglich. Zu diesem Termin können somit nur die Flächen Ik und IIk verglichen werden. Ik zeigte dabei einen signifikant höheren pH-Wert ($p = 0,021$), sowie signifikant höhere Cd- ($p = 0,049$), Ge- ($p = 0,025$) und Zn-Konzentrationen ($p = 0,049$). Auf der Fläche Ik wurde zum Termin 2 die höchste, mittlere Cd-Konzentration (1142 µg/l) im Rahmen der gesamten Untersuchungen gemessen.

Beim Vergleich der m-Flächen am Termin 1 zeigte Standort III_m einen signifikant niedrigeren pH-Wert, sowie signifikant höhere As- ($p = 0,011$) und Fe-Werte ($p = 0,028$) als die anderen Standorte. Der pH-Wert betrug auf Standort III_m etwa 3,4, während auf den Flächen Im und IIm jeweils ein pH-Wert von etwa 4,2 gemessen wurde. Die As-Konzentration betrug auf der Fläche III_m etwa 49 µg/l, auf Im 7,6 µg/l und IIm etwa 29 µg/l. Die Fe-Konzentration war mit etwa 259 µg/l auf Standort III_m etwa doppelt so hoch wie auf den anderen Standorten. Standort Im fiel, wie auch bei der Teilfläche Ik (Termin 2) beobachtet, durch signifikant höhere Cd- ($p = 0,039$) und Zn-Konzentration ($p = 0,027$) im Vergleich zu den anderen Standorten auf. Auch am zweiten Termin wurden höhere Cd- und Zn-Werte auf der Fläche Im im Vergleich zu IIm festgestellt (Cd: $p = 0,049$; Zn: $p = 0,045$). Außerdem wurden auf der Fläche Im zu Termin 2 eine signifikant höhere Ge-Konzentration (Im: 0,31 µg/l, IIm: 0,02 µg/l; $p = 0,001$) und Leitfähigkeit (Im: 500 µS/cm; IIm: 230 µS/cm; $p = 0,005$) als auf der Fläche IIm gemessen.

Der Vergleich der h-Flächen zeigte zu beiden Terminen erhöhte Zn-Werte auf der Fläche Ih im Vergleich zu den Flächen IIh und IIIh (T1: $p = 0,029$; T2: $p = 0,035$). An Termin 1 wurde außerdem eine signifikant niedrigere NH_4^+ -Konzentration auf der Fläche IIIh im Vergleich zu den anderen Standorten ermittelt (Ih: 0,36 mg/l; IIh: 0,10 mg/l; IIIh: 0,38 mg/l; $p = 0,033$). Am zweiten Termin war die NH_4^+ -Konzentration auf der Fläche IIIh signifikant höher als auf den anderen Flächen (Ih: 0,16 mg/l; IIh: 0,22 mg/l; IIIh: 0,49 mg/l; $p = 0,020$). Zudem wurde am Termin 2, wie bereits in den Vegetationsbereichen k und m beobachtet, eine signifikant höhere Cd-Konzentration auf der Fläche Ih (220 µg/l) im Vergleich zu IIh (12 µg/l) und IIIh (21 µg/l) gemessen ($p = 0,007$).

4.1.3 Zusammenhänge zwischen den Parametern

Die Cd- und Zn-Konzentrationen in der Bodenlösung korrelierten sowohl an Standort I und II an jeweils beiden Terminen (T1 und T2, p - und r -Werte im Anhang Tabelle A4 bis A7), als auch an Standort III (Tabelle A8) zu T1 ($p = 0,002$; $r_s = 0,883$) signifikant. Abb. 5 zeigt den Zusammenhang zwischen der Cd- und Zn-Konzentration an Termin 1 und 2 an. Der organikreiche Standort I ist durch wesentlich höhere Zn- und Cd-Konzentrationen gekennzeichnet als Standort II und III (vgl. auch 4.1.2 und 4.1.1), was in Abb. 5 noch einmal erkennbar wird. Abb. 5 zeigt außerdem, dass an Standort I die Cd-Konzentration im Bereich mit dichter Vegetation (Ih) deutlich niedriger war als im vegetationslosen Bereich (Ik). Die an Standort I gemessenen La-Konzentrationen korrelierten mit den Pb-Konzentrationen an T1 ($p = 0,010$; $r_s = 0,800$) und T2 ($p = 0,013$, $r_s = 0,783$). Ebenso sind an den Standorten II und III signifikante Korrelationen zwischen den Pb- und La-Konzentrationen nachgewiesen worden (Tabelle A4 bis A8).

Die pH-Werte korrelierten am Standort I (T1) mit den La- ($p = 0,036$, $r_s = -0,700$) und den Ge-Konzentrationen ($p = 0,030$; $r_s = -0,717$). Am T2 korrelierten die pH-Werte mit den Ge-Konzentrationen ($p = 0,049$, $r_s = -0,667$) sowie den EC-Werten ($p = 0,013$, $-0,783$) und den Konzentrationen von As- ($p = 0,042$, $r_s = 0,683$), NO_3^- ($p = 0,032$, $-0,711$) und Zn ($p = 0,016$, $r_s = -0,716$) signifikant negativ. Abbildung 6a gibt beispielhaft den Zusammenhang zwischen den pH-Werten und der Ge-Konzentration am Standort I wieder. Bei der Untersuchung von Standort II zeigten die pH-Werte gemessen an Termin T1 negative Zusammenhänge mit Pb ($p = 0,005$; $r_s = -0,833$), den La ($p = 0,016$; $r_s = -0,767$) und Fe ($p = 0,025$; $r_s = -0,733$) (siehe Tabelle A6). An Termin T2 korrelierten die pH-Werte mit den Pb- ($p = 0,001$; $r_s = -0,900$), Fe- ($p = 0,025$; $r_s = -0,733$) und NH_4^+ -Konzentrationen ($r_s = 0,817$, $p = 0,007$). Abbildung 6b gibt den Zusammenhang zwischen den pH-Werten und den Pb-Konzentrationen am Standort II wieder.

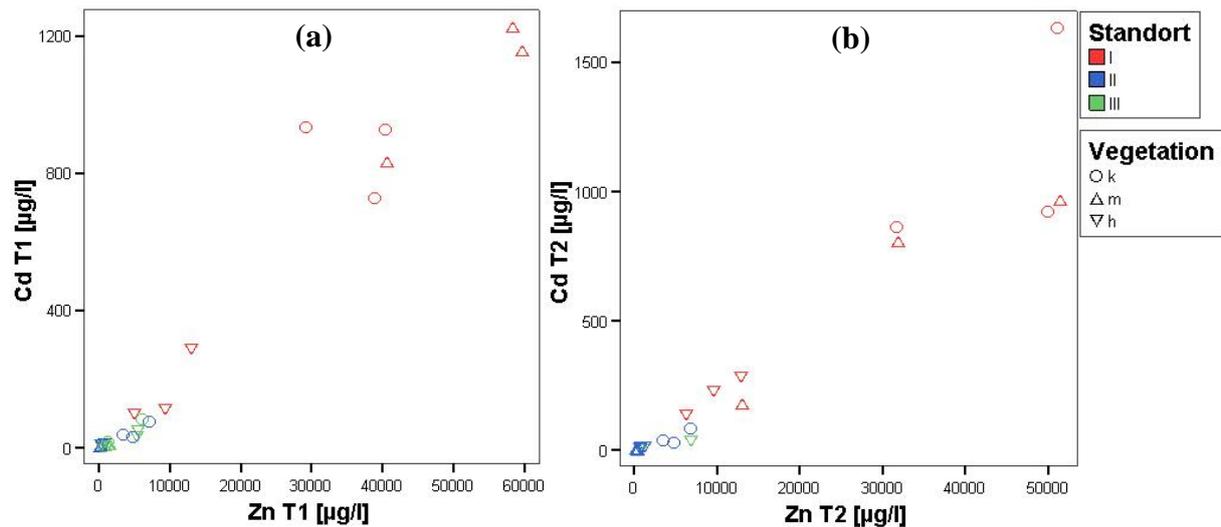


Abb. 5: Zusammenhang der Zink- (Zn) und Cadmiumkonzentrationen (Cd) in $\mu\text{g/l}$ an jeweils Termin 1 (T1) (a) und Termin 2 (T2) (b) auf den Standorten I bis III mit den Vegetationstypen k, m und h. Die p- und r-Werte sind in Tabelle A4 bis A8 abzulesen.

Fig. 5: Relationship between Zn and Cd in soil solutions sampled at sites I–III (date 1) with different vegetation densities and types (k,m,h). p- and r- values of Spearman Rank Correlations are shown in Tables A4–A8.

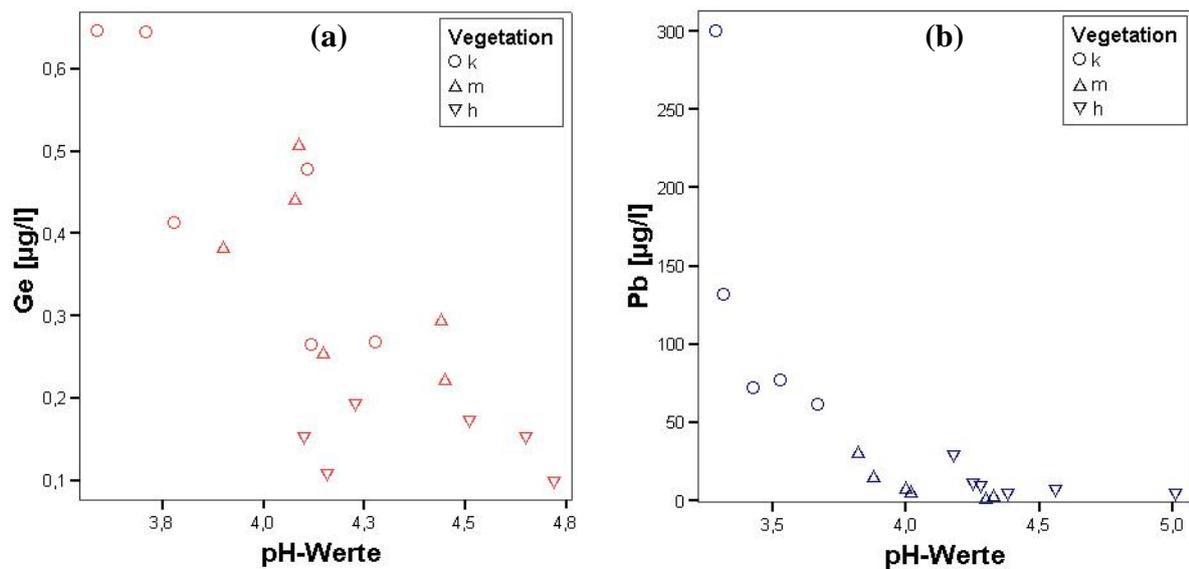


Abb. 6: Zusammenhang der pH-Werte mit der Germaniumkonzentration (Ge) in $\mu\text{g/l}$ für Standort I an beiden Terminen (a). Zusammenhang der pH-Werte mit der Bleikonzentration (Pb) in $\mu\text{g/l}$ für Standort II an beiden Terminen (b). Die untersuchten Standorte zeigten jeweils signifikante Korrelationen an beiden Terminen. Die p- und r_s -Werte sind in Tabelle A4 bis A8 abzulesen.

Fig. 6: Relationship between the pH and concentrations of Ge and Pb in soil solutions sampled at site I (dates 1 and 2) with different vegetation densities and types (k, m, h). p- and r_s - values of Spearman rank correlations are shown in Tables A4–A8.

Am dritten Standort waren neben den Korrelationen der Konzentrationen von Cd- mit Zn sowie von Pb mit La, die Konzentrationen von NH_4^+ mit den pH-Werten ($r_s = 0,783$, $p = 0,013$) signifikant korreliert (Tabelle A8). Darüber hinaus sind zwischen dem Organikgehalt (SOM) und den Elementen in der Bodenlösung signifikante Zusammenhänge festgestellt worden. Somit zeigten sich zwischen den SOM-Gehalten und den Cd-Konzentrationen an beiden Terminen positive Korrelationen ($r_{sT1} = 0,715$, $p_{T1} = 0,001$ / $r_{sT2} = 0,758$, $p_{T1} = 0,003$). Ebenso wurden signifikante Korrelationen zwischen SOM und Zn-Konzentrationen nachgewiesen ($r_{sT1} = 0,598$, $p_{T1} = 0,009$ / $r_{sT2} = 0,643$, $p_{T1} = 0,018$). Die Pb-, La-, As-, und Fe-Konzentrationen zeigten dagegen negative Korrelationen mit den SOM-Gehalten (siehe Tabelle A9).

Tabelle 3: Mittlere Spurenelementkonzentrationen der beprobten Pflanzenarten auf den verschiedenen Standorten; p (Vx) – p-Wert für den Vergleich der Arten innerhalb einer Vegetationseinheit x; p *Agrostis* (Vm,h) – p-Wert für den Vergleich der Konzentrationen in *Agrostis capillaris* zwischen den Vegetationseinheiten m und h; p *Agrostis* (St) – p-Wert für den Vergleich der Konzentrationen in *Agrostis capillaris* zwischen den Standorten; Mittelwerte mit unterschiedlichen Buchstaben sind signifikant verschieden. Signifikanzen sind **fett** gekennzeichnet. Unterschiedliche Großbuchstaben (A,B,C) zeigen statistisch signifikante Unterschiede ($p < 0,05$).

Table 3: Concentrations of trace elements in different plant species. p (Vx) = comparison of species within a certain vegetation type of different sites; *Agrostis* (Vm,h) = comparison of concentrations in *Agrostis capillaris* growing on different vegetation types; *Agrostis* (St) = comparison of concentrations in *Agrostis capillaris* between different sites. Means with different letters are significantly different. Significant differences are marked in **bold**; different capital letters imply statistically significant differences.

Art	Standort	Veg.-Typ	As	Pb	Cd	Zn	Fe	Ge	La
			µg/g			ng/g			
<i>Agrostis capillaris</i>	I	m	1,1	3,7	2,0 ^A	283 ^A	74	329 ^A	42
<i>Agrostis capillaris</i>	I	h	1,2	2,2	2,3 ^A	207 ^A	68	154 ^A	29
<i>Elymus repens</i>	I	h	0,8	1,1	0,2 ^B	74 ^B	38	39 ^B	25
<i>Festuca rubra</i>	I	h	2,1	1,8	0,7 ^B	142 ^B	46	57 ^{BC}	25
p (Vh)			0,19	0,33	0,03	0,01	0,08	0,01	0,56
p <i>Agrostis</i> (Vm,h)			0,68	0,28	0,78	0,44	0,84	0,05	0,51
<i>Agrostis capillaris</i>	II	m	28,1	17,5	0,2	38	446	83 ^A	147 ^A
<i>Holcus lanatus</i>	II	m	100,6	49,7	0,1	30	1558	125 ^B	560 ^B
<i>Agrostis capillaris</i>	II	h	15,6 ^A	11,1 ^A	0,2 ^A	44 ^A	319 ^A	44	116 ^A
<i>Betula pendula</i>	II	h	1,1 ^B	1,5 ^B	0,4 ^B	222 ^B	65 ^B	6	32 ^B
p (Vm)			0,15	0,28	0,07	0,06	0,16	0,02	0,05
p (Vh)			0,05	0,001	0,04	0,02	0,05	0,07	0,01
p <i>Agrostis</i> (Vm,h)			0,11	0,09	0,52	0,51	0,30	0,09	0,53
<i>Agrostis capillaris</i>	III	h	6,5	5,2	0,2 ^{AB}	51 ^A	110	34 ^A	63 ^A
<i>Betula pendula</i>	III	h	1,7	2,8	1,7 ^B	526 ^B	71	9 ^B	82 ^A
<i>Holcus lanatus</i>	III	h	12,8	10,9	0,1 ^A	44 ^A	248	40 ^A	180 ^B
p (Vh)			0,11	0,88	0,02	< 0,001	0,20	0,02	0,04
<i>Agrostis capillaris</i>	I		1,2 ^B	2,3 ^B	2,1 ^A	245 ^A	60 ^B	241 ^A	26 ^B
<i>Agrostis capillaris</i>	II		21 ^A	14,3 ^A	0,2 ^B	41 ^B	382 ^A	62 ^B	132 ^A
<i>Agrostis capillaris</i>	III		6,5 ^B	5,2 ^{AB}	0,2 ^B	51 ^B	110 ^A	34 ^B	63 ^B
p <i>Agrostis</i> (St)			0,002	0,01	0,01	0,01	< 0,001	0,004	0,003

4.2 Elementkonzentrationen in den Pflanzen

Die Elementkonzentrationen in den Pflanzen wurden auf statistisch signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Arten innerhalb eines Vegetationstyps getestet. Die auf dem Standort Ih wachsenden Arten unterschieden sich statistisch signifikant in ihren Cd- ($p = 0,027$), Zn- ($p = 0,014$) und Ge-Konzentration ($p = 0,005$; vgl. Tabelle 3). In allen drei Fällen besaß *Agrostis capillaris* signifikant höhere Konzentrationen als *Elymus repens* und *Festuca rubra*. Am Standort Im konnte für *Agrostis capillaris* das Maximum der gemittelten Ge-Konzentration (329 ng/g) gefunden werden.

Am Standort IIm nahm *Holcus lanatus* mehr Ge ($p = 0,017$) und La ($p = 0,050$) auf als *Agrostis capillaris*. Außerdem konnte dort auch die höchste La-Konzentration (560 ng/g) ermittelt werden. Am Standort IIIh bestanden statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Proben aus der Baumschicht von *Betula pendula* und *Agrostis capillaris* aus der Krautschicht. Konzentrationsunterschiede wurden für As ($p = 0,050$), Pb ($p = 0,001$), Cd ($p = 0,042$), La ($p = 0,007$), Zn ($p = 0,019$) und Fe ($p = 0,050$) festgestellt, siehe Tabelle 3. Während *Agrostis capillaris* höhere Konzentration an As (15,6 µg/g), Pb (11,1 µg/g), La (116,2 ng/g) und Fe (318,5 µg/g) aufwies, konnte bei *Betula pendula* mehr Zn (222,3 µg/g) und Cd (0,4 µg/g) festgestellt werden.

Für die Untersuchung des Standortes III wurden statistisch signifikante Unterschiede für Cd ($p = 0,017$), Zn ($p < 0,001$), La ($p = 0,039$) und Ge ($p = 0,024$) nachgewiesen. Dabei wurde der höchste Mittelwert für Zn bei *Betula pendula* (526,3 $\mu\text{g/g}$) ermittelt, während *Holcus lanatus* die höchsten Konzentrationen an La (179,8 ng/g) aufnahm. Weiterhin enthielten *Agrostis capillaris* und *Holcus lanatus* mehr Ge als *Betula pendula* (8,71 ng/g). Auch beim Vergleich der Cd-Konzentrationen unterschieden sich *Holcus lanatus* (0,11 $\mu\text{g/g}$) und *Betula pendula* (1,73 $\mu\text{g/g}$) statistisch signifikant voneinander (Tabelle 3).

Da *Agrostis capillaris* an den Standorten I und II sowohl in Teilfläche m als auch in h vorkam, konnten hier zusätzliche Vergleiche vorgenommen werden (Tabelle 3). Das Gras zeigte dabei ähnliche Konzentrationen auf einem Standort, unabhängig davon auf welchem Vegetationstyp es wuchs.

Zwischen den Standorten konnten bei *Agrostis capillaris* für alle Elementkonzentrationen signifikante Unterschiede festgestellt werden. Am organikreichen Standort I wurden signifikant höhere Konzentrationen für Cd ($p = 0,006$), Zn ($p = 0,006$) und Ge ($p = 0,004$), im Vergleich zu den Standorten II und III, festgestellt. Die Pb-, La-, As- und Fe-Konzentrationen in *Agrostis capillaris* waren auf Standort II am höchsten.

5. Diskussion

5.1 Vergleich der Standorte

Die untersuchten Standorte unterschieden sich signifikant in ihrem Organikgehalt. Während auf Standort I ein etwa 45 cm mächtiger Humusboden vorlag, waren Standort II und III durch offenliegende Spülschlämme charakterisiert. Der Organikgehalt des Bodens betrug auf Standort I etwa 30%, auf dem Standort II dagegen etwa 6% und auf Standort III etwa 5%. Die organische Substanz wird auch als Einflussparameter auf die Mobilität und Bioverfügbarkeit von Metallen im Boden und der Bodenlösung angesehen (McBride et al. 1997, Antoniadis & Alloway 2002, Kumpiene 2010, Zeng et al. 2011). Der Einfluss der Organik auf die Mobilität ist dabei von dem pH-Wert sowie dem betrachteten Element abhängig (Brümmer et al. 1986). Spurenelemente können von organischer Substanz in stabilen Komplexen gebunden werden (Stevenson 1982, Almås & Singh 2001; Aydinalp & Marinova 2003). Zudem stellt die organische Substanz eine Austauscheroberfläche dar und kann Kationen in unspezifischer, leicht mobilisierbarer Form binden (Almås & Singh 2001, Aydinalp & Marinova 2003). Der Anteil an unspezifischen Bindungen nimmt mit abnehmendem pH-Wert zu, wobei Cd bereits bei schwach sauren pH-Werten zu hohen Anteilen in der mobilen und leicht nachlieferbaren Fraktion vorliegt (Herms & Brümmer 1984, Hornburg & Brümmer 1987, Hornburg 1991, Hornburg & Brümmer 1993, Hornburg et al. 1995). Die metallorganischen Bindungen von Zn und Cd sind weniger stabil und dissoziieren ab einem pH-Wert unter 6, wohingegen Komplexe von Pb erst unter pH 4 instabil werden (Kerndorf & Schnitzer 1980, Stevenson 1982). Durch ihre chemisch ähnlichen Eigenschaften wird häufig ein gemeinsames Auftreten von Cd und Zn beobachtet (Chaney 2010, Blume et al. 2002). Zudem können Cd und Zn um Sorptionsplätze konkurrieren (Ming et al. 2016). Es wurde eine signifikante, positive Korrelation von Cd und Zn in der Bodenlösung ermittelt (Abb. 5, Tabelle A4-A8). Der organikreiche Standort I wies in den Untersuchungen signifikant höhere Cd- und Zn-Konzentrationen in der Bodenlösung auf als die organikarmen Standorte II und III (Tabelle A1 und A2). Es wurde zudem eine signifikante Korrelation zwischen dem Organikgehalt des Bodens und der Cd- sowie Zn-Konzentration ermittelt (Tabelle A9). Während Spurenelemente wie Cd und Zn am Standort I durch die Organik reversibel gebunden vorliegen, sind die Elemente in den Spülsanden der Standorte II und III vermutlich größtenteils in den Mineralstrukturen festgesetzt. So kommt Cd in dem Mineral Zinkblende zu einem Anteil von 0,1 bis 0,5% vor (Berg 1924, Wedepohl 1970). Zusätzlich kann organische Materie auch Substanzen freisetzen, welche als Chelate agieren und somit auf Metalle mobilisierend wirken und zu einer erhöhten Pflanzenverfügbarkeit führen (McCauley et al. 2009). Beim Vergleich der Elementkonzentrationen in *Agrostis capillaris* zwischen den Standorten wurden signifikant höhere Cd-, Zn- und Ge-Konzentrationen am organikreichen Standort I im Vergleich zu den organikarmen Standorten II und III bestimmt (Tabelle 3).

Neben dem Organikgehalt unterschieden sich die Standorte signifikant hinsichtlich des pH-Wertes der Substrate. Insgesamt lagen die pH-Werte auf der Spülhalde Davidschacht im stark sauren bis sauren Bereich (3,7 bis 5,5). Dies kann unter anderem auf die Oxidation sulfidischer Erze zurückgeführt werden, die zu einer Bodenversauerung führt (Moncur et al. 2009). Der signifikant höchste pH-Wert von etwa 5,5 wurde auf der sandigen Fläche (Standort IV) gemessen. Zudem war der pH-Wert des organikreichen Bodens (Standort I) mit etwa 4,2 signifikant höher als auf dem organikarmen Standort II, der einen pH-Wert von etwa 3,7 aufwies. Der höhere pH-Wert auf dem Standort I lässt sich weitgehend durch die hohe Pufferkapazität von organischer Substanz begründen (Magdoff & Bartlett 1985). Der pH-Wert am Standort IV dagegen ist zunächst überraschend, da quarzreicher Sand in der Regel eine geringe Pufferkapazität besitzt (Charman & Murphy 2007). Eine mögliche Erklärung ist, dass durch die exponierte Hanglage die Verwitterung am Standort IV schon so weit vorangeschritten ist, dass die sulfidischen Erze weitestgehend bereits oxidiert sind, sodass es durch die Auswaschung der entstandenen Protonen wieder zu einem Anstieg des pH-Wertes kam (Moncur et al. 2009).

5.2 Vergleich der Vegetationsbereiche innerhalb eines Standortes

Beim Vergleich der Bodenlösung zwischen den unterschiedlichen Vegetationsbereichen innerhalb eines Standortes waren insbesondere die Unterschiede im pH-Wert der Bodenlösung auffällig. Die höchsten pH-Werte wurden dabei auf den am stärksten bewachsenen Flächen gemessen, die niedrigsten auf den vegetationslosen. Zwar war dieser Unterschied nur am Standort II signifikant ($p < 0,001$), jedoch war dieser Trend auch für die Standorte I und III deutlich erkennbar. Die weniger stark ausgeprägten Unterschiede zwischen den Teilflächen am Standort I erschließen sich daher, dass an diesem Standort auch die Unterschiede in den Vegetationstypen weniger deutlich waren. So ist zu bedenken, dass auf der Fläche Ik ursprünglich eine ähnliche Vegetation wie auf der Fläche Im vorhanden war und diese lediglich für die Versuchszwecke entfernt wurde. Auch die Flächen Im und Ih unterschieden sich lediglich in der Deckung der Krautschicht. Die Deckungen dieser Teilflächen näherten sich jedoch im Verlauf des Versuches an. Einhergehend mit den geringeren pH-Werten wurde an Standort II eine erhöhte Mobilität von Pb, Cd, La, Zn und Fe auf der vegetationslosen Fläche gemessen. An Standort I wurden signifikant niedrigere Konzentrationen von Cd, Ge und Zn auf der Teilfläche mit der dichtesten Vegetation ermittelt im Vergleich zu den weniger stark bewachsenen Teilflächen.

Mit abnehmenden pH-Werten ist mit einer zunehmenden Mobilisierung der Spurenelemente zu rechnen (Brümmer & Herms 1983, Brümmer et al. 1986). Filius (1993) fand in ihrer Arbeit über Schwermetall-Sorption und -Verlagerung, dass Cd und Zn mobiler als Pb waren und zeigte, dass das Verhältnis zwischen sorbierten und gelösten Schwermetallen maßgeblich durch die Höhe des pH-Wertes bestimmt wird. Der Anteil der Cd- und Zn-Konzentrationen in der Lösung stieg bei den Versuchen von Filius (1993) mit abnehmenden pH-Werten. Erst bei pH-Werten unter 3,5 geht auch Fe^{3+} in Lösung (Lindsay 1979). Dieser pH-Wert wird auf der Teilfläche IIk erreicht und könnte somit die dort vorgefundenen signifikant erhöhten Fe-Konzentrationen erklären. Auch für Lanthanoide wurden steigende Konzentrationen in der Bodenlösung mit abnehmendem pH-Wert nachgewiesen (Cao et al. 2001, Tyler & Olsson 2001).

Für den Zusammenhang zwischen dem pH-Wert der Bodenlösung und der Vegetation gibt es zwei Hypothesen. Zum einen wäre es möglich, dass sich die Vegetation auf Grund bereits vorhandener pH-Wert Unterschiede bevorzugt auf Flächen mit höherem pH-Wert und somit geringerer Schwermetallmobilität angesiedelt hat. So könnten Unterschiede in der Substratzusammensetzung oder ein heterogenes Voranschreiten der Substratoxidation, wie unter 5.1 beschrieben, auch zu einer kleinräumigen Variation des pH-Wertes geführt haben. Jedoch wurden die Standorte so gewählt, dass die Bodenbeschaffenheit innerhalb eines Standortes möglichst homogen war. Zudem wurden im Boden keine signifikanten pH-Unterschiede zwischen den Vegetationseinheiten gemessen (Tabelle 2). Aus diesem Grund ist es durchaus wahrscheinlich, dass die Unterschiede im pH-Wert der Bodenlösung durch Einflüsse der Vegetation herbeigeführt wurden. In diesem Fall würde die Vegetation somit zu einer Verringerung der Schwermetallmobilität beitragen. Pflanzen können über Rhizosphärenprozesse unterschiedlichen Einfluss auf den pH-Wert von Boden und Bodenlösung nehmen. Kim et al. (2010) konnten in Gewächshausversuchen nachweisen, dass der pH-Wert der Bodenlösung durch den Anbau von *Brassica juncea* und *Helianthus annuus* auf schwermetallhaltigen Böden um etwa 0,2 bis 1,4 Einheiten anstieg und führten dies auf Rhizosphäreneffekte zurück. Auch Luo et al. (2000) beobachteten beim Anbau des Hyperakkumulators *Thlaspi caerulescens* auf Zn- und Cd-belasteten Böden einen Anstieg des pH-Wertes in der Bodenlösung des Rhizosphärenbodens. McGrath et al. (1997) haben dagegen bei ähnlich Versuchsaufbau wie Luo et al. (2000) eine Versauerung des Rhizosphärenbodens gemessen. Dabei wurde ebenfalls *Thlaspi caerulescens*, sowie außerdem *Thlaspi ocholeucum* in Topfversuchen auf schwermetallhaltigem Boden angebaut. Die Abnahme des pH-Wertes im Rhizosphärenboden betrug 0,2-0,4 Einheiten und unterschied sich nicht signifikant zwischen den beiden Arten.

In welche Richtung sich der pH-Wert unter Vegetationseinfluss entwickelt hängt maßgeblich vom Nährstoffangebot, insbesondere des Angebotes von P, Fe, Zn und N ab. Nehmen Pflanzenwurzeln beispielsweise Stickstoff hauptsächlich in Form des Anions NO_3^- auf, geben die Wurzeln zum Ladungsausgleich HCO_3^- ab, welches zu einem Anstieg des pH-Wertes der Bodenlösung führen kann (Smiley 1974, Nye 1981). Überwiegt dagegen der Stickstoff in Form von NH_4^+ , werden Protonen von den Pflanzenwurzeln freigegeben, was häufig zu einer Versauerung führt (Smiley 1974, Nye 1981).

Ob auf dem Davidschacht eine Nitraternährung für den Anstieg des pH-Wertes auf den bewachsenen Flächen verantwortlich sein kann, ist jedoch nicht eindeutig zu beantworten. Häufig wird auf sauren Böden, wie denen der Davidschachthalde, eine Inhibition der Nitrifikation beobachtet (Sahrawat 1982, Ste-Marie & Paré 1999). Jedoch zeigen andere Studien, dass acidophile beziehungsweise acidotolerante Archaeen und Bakterien auch auf sauren Böden zu einer Nitrifikation führen können (De Boer et al. 1991, De Boer & Kowalchuk 2001, Lehtovirta-Morley et al. 2011). Auf der Davidschachthalde wurden am organikreichen Standort I deutlich höhere NO_3^- - als NH_4^+ -Werte gemessen als auf anderen Untersuchungsflächen. An den Standorten II und III dagegen lagen die NO_3^- -Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze und die NH_4^+ -Werte zwischen 0,04 und 0,49 mg/l (Tabelle A1 und A2), was auf eine Inhibition der Nitrifikation hinweisen könnte. Es muss allerdings auch bedacht werden, dass Standorte mit vergleichsweise geringen Organikgehalten im Allgemeinen auch niedrigere Konzentrationen an organisch N-Verbindungen aufweisen dürften, die für eine Mineralisierung zugänglich sind.

Die geringen NO_3^- -Konzentrationen an den Standorten II und III können jedoch auch dadurch zustande kommen, dass die Vegetation vorwiegend NO_3^- aufnimmt (Salsac et al. 1987) und dadurch mehr NH_4^+ in der Bodenlösung verbleibt.

Laubgehölze und krautige Arten können die Bodenqualität verbessern und das chemische Milieu an den oberen Schichten durch den Streuabfall beeinflussen (Miles 1985, Augusto et al. 1998, Hagen-Thorn et al. 2004, Gausmann 2012). Dabei führt eine Primärsukzession zunächst zu einer Erhöhung von pflanzenverfügbaren Elementkonzentrationen im Bodensubstrat durch Erhöhung des Organikgehaltes im Substrat. Eine Verlagerung von basischen Kationen durch die Vegetation und deren Freisetzung bei Zersetzung der Streu kann zudem zu einer pH-Verschiebung in den oberen Bodenschichten führen (Hoppe 1998, Aber & Mellilo 2001, Dijkstra & Smits 2002, Vejre & Fritz 2010). Ebenso könnte die Mykorrhizierung der Vegetation einen Einfluss auf die Substratqualität nehmen. Neben der Erschließung von Nährstoffen beeinflusst die Mykorrhiza das Ionenmilieu und kann eine Auswaschung basischer Kationen verhindern (Finlay 2004). Allerdings lassen die erhobenen Daten keine näheren Schlussfolgerungen zu.

5.3 Elementkonzentrationen in den Pflanzen

Zusätzlich zu der Zusammensetzung der Bodenlösung wurde auch die Biomasse der dominierenden Pflanzenarten beprobt, um herauszufinden, inwiefern die mobilen Elemente auch von der Vegetation aufgenommen wurden. Lübben und Sauerbeck (1991) stellten für zahlreiche Pflanzenarten Transferfaktoren und Transferkoeffizienten für den Übergang Boden-Pflanze zusammen. Der Transferkoeffizient errechnet sich aus dem Verhältnis von Elementkonzentration im oberirdischen Pflanzengewebe zur Gesamtbodenkonzentration (Alloway 1999). Nach Kloke et al. (1994) sind Pb und As durch niedrige Transferfaktoren (0,01 bis 0,1) gekennzeichnet als Zn und Cd (1,0 bis 10). Demnach würde Zn und Cd am leichtesten von der Pflanze aufgenommen werden. Da die Ansammlung von Metallen in der Pflanze von mehreren Boden- und Pflanzenfaktoren beeinflusst wird (siehe Einleitung), können diese Werte nur einen Hinweis auf die Größenordnung geben (Alloway 1999).

Die analysierte Vegetation setzte sich ausschließlich aus Gräsern mit Ausnahme von *Betula pendula* in der Baumschicht zusammen. Die Vegetation auf den Untersuchungsflächen hat sich über weitestgehend ungestörte Sukzession entwickelt. Für alle vorgefundenen, dominierenden Arten ist bekannt, dass sie die Fähigkeit besitzen Metalltoleranzen auszubilden (Gregory & Bradshaw 1965, Wong 1982, Rengel 2000, Lehmann & Rebele 2004, Margui et al. 2007, Austruy et al. 2012, Karczewska et al. 2013). Untersuchungen von Gregory und Bradshaw (1965) zeigten, dass *Agrostis capillaris*, welches von metallkontaminierten Flächen entnommen wurde, deutlich höhere Toleranzen gegenüber den Elementen aufwies, die auf ihrem ursprünglichen Habitat vorkamen als Vergleichspflanzen, die von gewöhnlichem Grasland stammten. Sie zeigten außerdem, dass die Toleranzen elementspezifisch sowie genetisch bedingt waren. Nach Schachtschabel et al. (1998) betragen die Pflanzengehalte auf nichtkontaminierten Standorten in der Regel für Pb < 10 mg/kg, Cd < 0,5 mg/kg, Zn 10-100 mg/kg und Fe 30-500 mg/kg. An Standort II wurde eine deutliche Pb-Akkumulation in *Agrostis capillaris* (14,3 mg/kg) und *Holcus lanatus* (49,7 mg/kg) gemessen (Tabelle 3). Auf den beiden anderen Standorten war dies jedoch nicht zu beobachten. Cd zeigte nur auf Standort I mit etwa 2 mg/kg erhöhte Konzentrationen in *Agrostis capillaris*. An Standort I wurden außerdem erhöhte Zn-Konzentrationen in *Agrostis capillaris* und *Festuca rubra* bestimmt.

Beim statistischen Vergleich der Arten untereinander fiel *Agrostis capillaris* an Standort II durch signifikant höhere Konzentrationen von Cd, Ge und Zn im Vergleich zu *Elymus repens* und *Festuca rubra* auf. Am Standort II zeigte *Holcus lanatus* signifikant höhere Ge- und La-Konzentrationen als *Agrostis capillaris*, so wie verhältnismäßig hohe Konzentrationen an As, Pb und Fe. *Betula pendula* wies außerdem auf den Standorten II und III signifikant erhöhte Zn-Konzentrationen im Vergleich zu den Gräsern auf. Unterschiede in der Aufnahme von Spurenelementen zwischen Pflanzenarten sind auf verschiedene, genetisch bedingte Faktoren zurückzuführen (Alloway et al. 1999). Dazu zählen unter anderem die Größe der Wurzeloberfläche, die Kationenaustauschkapazität der Wurzeln, Art und Menge von Wurzelexsudaten und die Transpirationsrate (Alloway et al. 1999). In verschiedenen vorherigen Studien wurden die Spurenelementkonzentrationen von Pflanzen auf kontaminierten Böden untersucht. Beispielsweise untersuchten Houben & Sonnet (2015) *Agrostis capillaris* auf einen Boden mit einer Zn-Konzentration von 3080 mg/kg, einer Pb-Konzentration von 2690 mg/kg und einer Cd-Konzentration von 24 mg/kg. Die maximale Pb-Konzentration von *Agrostis capillaris* auf der Davidschachthalde (17,5 µg/g) ähnelte dem von Houben & Sonnet (2015) ermittelten Sprosswerten (circa 15 mg/kg). Jedoch kamen sonst lediglich Konzentrationen unter 6 mg/kg vor. Auch für Cd konnten am Standort I, wie im Versuch von Houben & Sonnet (2015), trotz einer geringeren Konzentration im Boden (6,0 mg/kg) Pflanzenkonzentrationen im Bereich von 2 mg/kg gefunden werden. Standort II und III unterschritten diesen Wert jedoch deutlich. Die Zn-Konzentration in *Agrostis capillaris* von Houben & Sonnet (2015) belief sich auf etwa 400 mg/kg im Spross. Dieser Wert blieb auf der Davidschachthalde an allen Standorten, mit Konzentrationen zwischen 38–283 mg/kg deutlich unterschritten. Karczewska et al. (2013) untersuchten *Holcus lanatus*, diesmal auf As-kontaminierten (4025-5350 mg/kg) Böden aus Schlick-Lehm. As-Konzentration und Bodenart ähnelten somit den Standortverhältnissen der Davidschachthalde an Standort II und III. Ähnlich hohe

Werte im Spross wie Karczewska et al. (2013) (125-450 µg/g) konnten auf den Standorten des Davidschachtes (0,76 - 100,6 µg/g) jedoch nicht festgestellt werden. Die deutlich geringeren Werte könnten darauf hinweisen, dass *Holcus lanatus* auf dem Davidschacht eine stärkere As-Resistenz entwickelt hat (Meharg & Macnair 1990, Gonzalez-Chavez et al. 2002). Nach Gonzalez-Chavez et al. (2002) kann die As-Resistenz von *Holcus lanatus* durch Symbiose mit arbuskulären Mykorrhizapilzen verstärkt werden.

Margui et al. (2007) untersuchten die Spurenelementaufnahme von *Betula pendula* auf Halden, die durch die Flotation beim Pb- und Zn-Bergbau entstanden. Dabei konnte eine deutliche Anreicherung von Pb und Zn (1660 - 3100 µg/g) im Vergleich zu einer Referenzprobe (225 µg/g), die fernab des Bergbaugesbietes entnommen wurde, festgestellt werden. Die Zn-Konzentrationen von *Betula pendula* auf der Spülhalde Davidschacht (222-526 µg/g) liegen somit etwa im Bereich der Referenzprobe von Margui et al. (2007). Nach Alloway et al. (1999) wird Zn, das ein essentielles Spurenelement für Pflanzen darstellt, leicht in die oberen Teile der Pflanze umgelagert. Obwohl die Zn-Konzentrationen von *Betula pendula* signifikant oberhalb der Konzentrationen in den erfassten Gräsern lagen, wiesen diese nicht auf eine bedeutsame Anreicherung hin. Die vergleichsweise niedrigen Konzentrationen in den Pflanzen auf der Spülhalde Davidschacht resultieren womöglich aus einer niedrigen Verfügbarkeit der Elemente für Pflanzen. Es muss beachtet werden, dass Gesamtelementkonzentrationen oft nur bedingt mit den Konzentrationen in Pflanzen korrelieren. Vielmehr entsteht die Pflanzenverfügbarkeit von Elementen im Boden erst, wenn die Elemente in gelöster Form und in Bindungsformen vorliegen, die in Pflanzenwurzeln aufgenommen werden können (Wiche et al. 2016). Diese Zusammenhänge zwischen Bodenlösungschemie und Elementkonzentration in Pflanzen konnte exemplarisch anhand von *Agrostis capillaris* gezeigt werden. *Agrostis capillaris* ist die einzige Art, die bei den Davidschachtuntersuchungen auf allen untersuchten Teilflächen vorkam. Beim Vergleich der Konzentrationen zwischen den Standorten waren signifikant höhere Cd-, Zn- und Ge-Konzentrationen in *Agrostis capillaris* messbar, wenn die Pflanzen an Standort I wuchsen, auf den auch signifikant höheren Konzentrationen der Elemente in der Bodenlösung vorgefunden wurden (Tabelle 3). Weitere Zusammenhänge zwischen der Bodenlösungschemie und Elementkonzentrationen in *Agrostis capillaris* waren für Fe und As nachweisbar. Niedrigere Konzentrationen von Fe und As in der Bodenlösung von Standort I im Vergleich zu Standort II und III führten hier zu signifikant niedrigeren Konzentrationen in *Agrostis capillaris* (Tabelle 3). Die Konzentration in der Bodenlösung spiegelt damit für diese Elemente die Bioverfügbarkeit im Substrat wider, was auch in zahlreichen Veröffentlichungen gezeigt werden konnte (z.B. Wiche et al. 2016). Innerhalb eines Standortes waren diese Zusammenhänge allerdings nicht nachweisbar. Trotz der Unterschiede in der Bodenlösung konnten keine signifikanten Unterschiede in der Zn- und Cd-, beziehungsweise Ge-Konzentration in *Agrostis capillaris* auf den verschiedenen Teilflächen eines Standortes festgestellt werden (Tabelle 3). Innerhalb eines Standortes (mit den zuvor definierten homogenen Substratbedingungen) scheint daher der Einfluss der Vegetation auf die Bodenlösungschemie weniger aus der Aufnahme der Elemente in oberirdische Pflanzenteile, sondern vielmehr aus der Immobilisierung der genannten Elemente durch Rhizosphäreneffekte, oder die Aufnahme in die Wurzeln zu resultieren. Zudem wurden bei diesen Untersuchungen lediglich die oberflächennahen Substratschichten betrachtet, was nur bedingt Aussagen über die Verfügbarkeit der Elemente in tieferen Substratschichten, mit heterogen verteilten Oxidations- und Reduktionszonen (Fritz & Jahns 2017) zulässt. Leider wurde in diesen Untersuchungen weder die Elementaufnahme in Wurzeln noch die reale Wurzeltiefe der Arten berücksichtigt.

6. Summary

The mining wastes deposited in the Spülhalde Davidschacht are of particular environmental concern since they are a source of toxic trace metals through leaching by infiltration of rainwater. The aim of this study was to elucidate the effect of different vegetation densities and vegetation types on the concentrations of selected trace elements (As, Pb, Cd, Ge, La, Zn und Fe) in porewaters of the tailing substrates. In total four sites with differing substrate properties and vegetation types were selected as study area. At each site suction cups were installed along a vegetation gradient covering areas without vegetation, sparsely vegetation and dense vegetation. Moreover, from each site soil and plant samples were taken. Element concentrations in soil samples, plant material and soil solution were measured by means of ICP-MS. It has to be noted that at each site at the beginning of the vegetation period the substrates were characterised by homogeneous physicochemical properties. However, after development of the canopy, within the study sites, areas with high vegetation densities showed significantly higher pH values and significantly lower concentrations of trace metals in pore waters such as Zn, Cd and Ge, compared to areas without vegetation. Moreover, sites with higher organic matter contents showed significantly higher concentrations of Cd and Zn in porewaters and higher concentrations of Cd and Zn in *Agrostis capillaris*. Within the sites no significant correlation between element concentrations in the above-ground biomass of plants and element concentrations in soil solution could be found, indicating an immobilization in the rhizosphere of the plants or uptake into roots.

7. Literatur / References

- Aber, J. D. & Melillo, J. M. (2001): Terrestrial Ecosystems. Saunders College Publishing, Philadelphia.
- AG Boden (2005): Bodenkundliche Kartieranleitung. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Hannover.
- Alloway, B. J. (1999): Schwermetalle in Böden: Analytik, Konzentrationen und Wechselwirkungen. Springer-Verlag, Berlin.
- Almås, Å. R. & Singh, B. R. (2001): Plant uptake of cadmium-109 and zinc-65 at different temperature and organic matter levels. *Journal of Environmental Quality* 30: 869-877.
- Antoniadis, V. & Alloway, B. J. (2002): The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils. *Environmental Pollution* 117: 515-521.
- Archiv Deutscher Wetterdienst (DWD) (2016): Archiv für Wetterdaten ftp://ftp-cdc.dwd.de/pub/CDC/observations_germany/climate/multi_annual/mean_61-90/ (letzter Zugriff 06.10.2016).
- Augusto, L., Bonnaud, P. & Ranger, J. (1998): Impact of tree species on forest soil acidification. *Forest Ecology and Management* 105: 67-78.
- Austruy, A., Wanat, N., Moussard, C., Vernay, P., Joussein, E., Ledoigt, G. & Hitmi, A. (2013): Physiological impacts of soil pollution and arsenic uptake in three plant species: *Agrostis capillaris*, *Solanum nigrum* and *Vicia faba*. *Ecotoxicology and environmental safety* 90: 28-34.
- Aydinalpi, C. & Marinova, S. (2003): Distribution and forms of heavy metals in some agricultural soils. *Polish Journal of Environmental Studies* 12: 629-634.
- Baker, A. J. M. & Brooks, R. (1989): Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements. A review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery* 1: 81-126.
- Berg, G. (1924): Das natürliche Zusammenvorkommen der Elemente in seinen Beziehungen zum periodischen System. *Angewandte Chemie* 37: 352-355.
- Bernhofer, C., Goldberg, V., Franke, J., Geidel, K., Häntzschel, J., Harmansa, S., Pluntke, T. & Hänsel, S. (2008): Sachsen im Klimawandel – Eine Analyse. Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft, Dresden.
- Blume, H.-P., Brümmer, G. W., 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.-M. (2002): Lehrbuch der Bodenkunde. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- Brooks, R. R. & Robinson, B. H. (1998): The potential use of hyperaccumulators and other plants for phytomining. Plants that hyperaccumulate heavy metals. In: Brooks, R. R. (Hrsg.) (1998): *Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals*. CAB International, Wallingford (Oxon, UK), pp. 327–356.
- Brümmer, G., & Herms, U. (1983): Influence of soil reaction and organic matter on the solubility of heavy metals in soils. Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems, Springer Netherlands.
- Brümmer, G. W., Gerth, J. & Herms, U. (1986): Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 149, 382-398.
- Büttner, P. & Gutzmer, J. (2016): Re-Mining – Gewinnung strategischer Metalle und anderer Mineralien aus sächsischen Bergbauhalden. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.) (2016): *Mineralische Nebenprodukte und Abfälle*, Band 3. Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin.
- Cao, X., Chen, Y., Wang, X. & Deng, X. (2001): Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil. *Chemosphere* 44: 655-661.
- Chaney, R. L. (2010): Cadmium and zinc. Trace elements in soils, 409-440.
- Charman, P. E. V. & Murphy, B. W. (2007): *Soils – Their Properties and Management*. Oxford Univ. Press, South Melbourne.
- De Boer, W., Gunnewiek, P. K., Veenhuis, M., Bock, E. & Laanbroek, H. J. (1991): Nitrification at low pH by aggregated chemolithotrophic bacteria. *Applied and Environmental Microbiology* 57: 3600-3604.
- De Boer, W. & Kowalchuk, G. A. (2001): Nitrification in acid soils: micro-organisms and mechanisms. *Soil Biology and Biochemistry* 33: 853-866.
- Dijkstra, F. A. & Smits, M. M. (2002): Tree species effects on calcium cycling: the role of calcium uptake in deep soils. *Ecosystems* 5: 385-398.
- FGG Elbe (2009): Maßnahmenprogramm nach Artikel 11 der Richtlinie 2000/60/EG bzw. § 36 WHG für den deutschen Teil der Flussgebietseinheit Elbe – Stand: 11.11.2009. <http://www.mugv.brandenburg.de/cms/detail.php/bb2.c.535448.de> (letzter Zugriff 17.12.2016).
- Filius, A. (1993): Schwermetall-Sorption und -Verlagerung in Böden. Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Naturwissenschaftliche Fakultät.
- Finlay, R. D. (2004): Mycorrhizal fungi and their multifunctional roles. *Mycologist*, 18, 91-96.
- Fritz, E. & Jahns, C. (2017): Die Spülhalde Davidschacht in Freiberg – Geschichte, Umweltproblematik und geplante Sanierung. *Freiberg Ecology online* 2: 4-18.
- Fritz, H. (2010): Nähr- und Schadstoffdynamik flugaschebeeinflusster Waldböden der Dübener Heide: Ist-Zustand und Prognosen. Dissertation, Technische Universität Dresden, Institut für Bodenkunde und Standortslehre.
- Gausmann, P. (2012): Ökologie, Floristik, Phytosoziologie und Altersstruktur von Industrieböden des Ruhrgebietes. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Geographisches Institut.
- Gonzalez-Chavez, C., Harris, P. J., Dodd, J. & Meharg, A. A. (2002): Arbuscular mycorrhizal fungi confer enhanced arsenate resistance on *Holcus lanatus*. *New Phytologist* 155: 163-171.
- Gregory, R. P. G. & Bradshaw, A. D. (1965): Heavy metal tolerance in populations of *Agrostis tenuis* Sibth. and other grasses. *New Phytologist* 64: 131-143.
- Greif, A. (2013): Studie zur Charakterisierung der Schadstoffeinträge aus den Erzbergbaurevieren der Mulde in die Elbe. Abschlussbericht, i.R. „Schadstoffsanierung Elbesedimente – ELSA“, Behörde für Stadtentwicklung und Umwelt, Hamburg.
- Hagen-Thorn, A., Callesen, I., Armolaitis, K. & Nihlgård, B. (2004): The impact of six European tree species on the chemistry of mineral topsoil in forest plantations on former agricultural land. *Forest Ecology and Management* 195: 373-384.
- Heilmeyer, H., Wiche, O., Tesch, S., Aubel, I., Schreiter, N. & Bertau, M. (2016a): Germaniumgewinnung aus

- Biomasse – PhytoGerm. In: Thomé-Kozmiensky, K. & Goldmann, D. (Hrsg.) (2016): Recycling und Rohstoffe 9: 177-192.
- Heilmeier, H., Achtziger, R., Günther, A., Richert, E. & Wiche, O. (2016b): Bergbaufolgelandschaften – ideale Standorte zur Anwendung von Prinzipien der Ökologie. In: Groß, U. (Hrsg.): Glanzlichter der Forschung an der TU Bergakademie Freiberg – 250 Jahre nach ihrer Gründung. Chemnitz Verlag, S. 451-459 [ISBN 978-3-944509-26-6].
- Hermes, U. & Brümmer, G. (1984): Einflußgrößen der Schwermetalllöslichkeit und-binding in Böden. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 147: 400-424.
- Hertwig, T. (1993): Bericht zur Gefährdungsabschätzung der Davidschacht-Spülhalde. Bericht der G.E.O.S Freiberg Ingenieurgesellschaft mbH im Auftrag der SAXONIA AG i. L. Freiberg.
- Hornburg, V. (1991): Untersuchungen zur Mobilität und Verfügbarkeit von Cadmium, Zink, Mangan, Blei und Kupfer in Böden. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelm-Universität Bonn, Bonner, Bodenkundliche Abhandlungen 2.
- Hornburg, V. & Brümmer, G. W. (1987): Untersuchungen zur Verfügbarkeit von Cadmium in schleswig-holsteinischen Böden. Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft 55: 357-362.
- Hornburg, V. & Brümmer, G. W. (1993): Verhalten von Schwermetallen in Böden 1. Untersuchungen zur Schwermetallmobilität. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 156: 467-477.
- Hornburg, V., Welp, G. & Brümmer, G. W. (1995): Verhalten von Schwermetallen in Böden. 2. Extraktion mobiler Schwermetalle mittels CaCl_2 und NH_4NO_3 . *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 158: 137-145.
- Houben, D., Sonnet, P. (2015): Impact of biochar and root-induced changes on metal dynamics in the rhizosphere of *Agrostis capillaris* and *Lupinus albus*. *Chemosphere* 139: 644-651.
- Ihling, H. & Paffrath, I. (2013): Bewertung der Schwermetallbelastung im Grundwasser gemäß Grundwasserverordnung am Beispiel des als diffus belastet eingestuften GWK FM 1 In: Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie (Hrsg.) (2013): Grundwasser – Altlasten – Boden aktuell Heft 30: 50-67.
- Jahns, C. (2016, unpubl.): Revitalisierung kontaminierter Standorte und Haldenflächen in Freiberg – Spülhalde Davidschacht – Powerpointpräsentation unpubl., SAXONIA Standortentwicklungs- und verwaltungsgesellschaft mbH Freiberg (unpubl.).
- Karczewska, A., Lewińska, K. & Gałka, B. (2013): Arsenic extractability and uptake by velvetgrass *Holcus lanatus* and ryegrass *Lolium perenne* in variously treated soils polluted by tailing spills. *Journal of hazardous materials* 262: 1014-1021.
- Kerndorff, H. & Schnitzer, M. (1980): Sorption of metals on humic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44: 1701-1708.
- Kim, K. R., Owens, G. & Naidu, R. (2010): Effect of root-induced chemical changes on dynamics and plant uptake of heavy metals in rhizosphere soils. *Pedosphere* 20: 494-504.
- Kloke, A., Sauerbeck, D.R. & Vetter, H. (1994): Report of the Dahlem Workshop In: Nriagu, J. (Hrsg.) (1994): Changing Metal Cycles and Human Health. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.
- Kumpiene, J. (2010): Trace element immobilization in soil using amendments. *Trace Element in Soils*. Wiley-Blackwell, Chichester, UK, 353-380.
- Lehmann, C. & Rebele, F. (2004): Evaluation of heavy metal tolerance in *Calamagrostis epigejos* and *Elymus repens* revealed copper tolerance in a copper smelter population of *C. epigejos*. *Environmental and Experimental Botany* 51: 199-213.
- Lehtovirta-Morley, L. E., Stoecker, K., Vilcinskas, A., Prosser, J. I. & Nicol, G. W. (2011): Cultivation of an obligate acidophilic ammonia oxidizer from a nitrifying acid soil. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108: 15892-15897.
- Lewandowski, J., Leitschuh, S. & Koß, V. (1997): Schadstoffe im Boden. Eine Einführung in Analytik und Bewertung – mit Versuchsanleitungen. Springer-Verlag, Berlin.
- Lindsay, W. L. (1979): Chemical equilibria in soils. John Wiley and Sons Ltd., Chichester.
- Lübbers, S. & Sauerbeck, D. (1991): Transferfaktoren und Transferkoeffizienten für den Schwermetallübergang Boden-Pflanze. In: Forschungszentrum Jülich GmbH (Hrsg.) (1991): Auswirkungen von Siedlungsabfällen auf Böden, Bodenorganismen und Pflanzen, Berichte aus der ökologischen Forschung 6: 180-223.
- Luo, Y. M., Christie, P. & Baker, A. J. M. (2000): Soil solution Zn and pH dynamics in non-rhizosphere soil and in the rhizosphere of *Thlaspi caerulescens* grown in a Zn/Cd-contaminated soil. *Chemosphere* 41: 161-164.
- Magdoff, F. R. & Bartlett, R. J. (1985): Soil pH buffering revisited. *Soil Science Society of America Journal* 49: 145-148.
- Mannsfeld, K. & Syrbe, R.-U. (Hrsg.) (2008): Naturräume in Sachsen, Forschungen zur deutschen Landeskunde, Band 257, Deutsche Akademie für Landeskunde, Selbstverlag, Leipzig.
- Marguí, E., Queralt, I., Carvalho, M. L. & Hidalgo, M. (2007): Assessment of metal availability to vegetation (*Betula pendula*) in Pb-Zn ore concentrate residues with different features. *Environmental Pollution* 145: 179-184.
- Martin, M. & Janneck, E. (2012): Detailuntersuchung des Wasserpfades am Objekt „Spülhalde Davidschacht“. Teil II. G.E.O.S. Ingenieurgesellschaft mbH, Halsbrücke.
- McBride, M., Sauve, S. & Hendershot, W. (1997): Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science* 48, 337-346.
- McCauley, A., Jones, C. & Jacobsen, J. (2009): Soil pH and organic matter. *Nutrient management module* 8: 1-12.
- McGrath, S. P., Shen, Z. G. & Zhao, F. J. (1997): Heavy metal uptake and chemical changes in the rhizosphere of *Thlaspi caerulescens* and *Thlaspi ochroleucum* grown in contaminated soils. *Plant and Soil* 188: 153-159.
- Meharg, A. A. & Macnair, M. R. (1990): An altered phosphate uptake system in arsenate-tolerant *Holcus lanatus* L. *New Phytologist* 116: 29-35.
- Midula, P., Wiche, O., Wiese, P. & Andráš, P. (2017): Concentration and bioavailability of heavy metals, Ge and rare earth elements in contaminated areas of Davidschacht dump-field. *Freiberg Ecology online* 2: 101-112.
- Miles, J. (1985): The pedogenic effects of different species and vegetation types and the implications of succession. *European Journal of Soil Science* 36: 571-584.

- Ming, H., Naidu, R., Sarkar, B., Lamb, D. T., Liu, Y., Megharaj, M., & Sparks, D. (2016): Competitive sorption of cadmium and zinc in contrasting soils. *Geoderma* 268: 60-68.
- Mollée, R. (2013): Altlastenprojekt SAXONIA - eine Retrospektive. SAXONIA Standortentwicklungs- und Verwaltungsgesellschaft mbH, Freiberg, 404 S.
- Moncur, M. C., Jambor, J. L., Ptacek, C. J. & Blowes, D. W. (2009): Mine drainage from the weathering of sulfide minerals and magnetite. *Applied Geochemistry* 24: 2362-2373.
- Munsell, A. H. (2000): Munsell soil color charts. Macbeth Division of Kollmorgen Instruments Corporation, New Windsor.
- Nye, P. H. (1981): Changes of pH across the rhizosphere induced by roots. *Plant and Soil* 61: 7-26.
- Redwan, M., Rammlmair, D., & Meima, J. A. (2012): Application of mineral liberation analysis in studying micro-sedimentological structures within sulfide mine tailings and their effect on hardpan formation. *Science of the Total Environment* 414: 480-493.
- Rengel, Z. (2000): Ecotypes of *Holcus lanatus* tolerant to zinc toxicity also tolerate zinc deficiency. *Annals of botany* 86: 1119-1126.
- Rentsch, L., Aubel, I. A., Schreiter, N., Höck, M. & Bertau, M. (2016): PhytoGerm: Extraction of germanium from biomass – An economic prefeasibility study. *Journal of Business Chemistry* 13: 47-57.
- Richert, E., Bernstein, C., Funke, L. & Schulze, C. (2017): Vegetation der Spülhalde Davidschacht bei Freiberg (Sachsen) – Offenlandgesellschaften und Transektanalysen. *Freiberg Ecology online* 2: 52-65.
- Sahrawat, K. L. (1982): Nitrification in some tropical soils. *Plant and Soil* 65: 281-286.
- Salsac, L., Chaillou, S., Morot-Gaudry, J.-F., Lesaint, C., Jolivet, E. (1987): Nitrate and ammonium nutrition in plants. *Plant Physiol. Biochem.* 25: 805-812.
- Saxonia (2015): Geschäftsbericht 2015. SAXONIA Standortentwicklungs- und -verwaltungsgesellschaft mbH: http://www.saxonia-freiberg.de/csdata/download/1/de/jb_2015_72.pdf (letzter Zugriff: 17.12.2016).
- Schachtschabel, P., Blume, H.-P., Brümmer, G., Hartge, K. H. & Schwertmann, U. (1998): Lehrbuch der Bodenkunde. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Schüller, H. (1969): Die CAL- Methode, eine neue Methode zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphates in Boden. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 123: 48-63.
- Smiley, R. W. (1974): Rhizosphere pH as influenced by plants, soils, and nitrogen fertilizers. *Soil Science Society of America Journal* 38: 795-799.
- Ste-Marie, C. & Paré, D. (1999): Soil, pH and N availability effects on net nitrification in the forest floors of a range of boreal forest stands. *Soil Biology and Biochemistry* 31: 1579-1589.
- Stevenson, F. J. (1982): *Humus chemistry*, J. Wiley & Sons, New York.
- Tyler, G. & Olsson, T. (2001): Concentrations of 60 elements in the soil solution as related to the soil acidity. *European Journal of Soil Science* 52: 151-165.
- Vejre, H., & Hoppe, C. (1998): Distribution of Ca, K, Mg, and P in acid forest soils in plantations of *Picea abies*—evidence of the base-pump effect. *Scandinavian journal of forest research*, 13: 265-273.
- Wagenbreth, O. & Wächtler, E. (1988): *Der Freiburger Bergbau. Technische Denkmale und Geschichte*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- Wedepohl, K. H. (1970): *Handbook of Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin.
- Wiche, O., Hoffmann, J. & Gößner, M. (2014): Bioverfügbarkeit von Germanium und Seltenen Erden im Pflanze-Boden-System. *Mitteilungen Agrarwissenschaften* 25: 35-41.
- Wiche, O. & Heilmeier, H. (2016): Germanium (Ge) and rare earth element (REE) accumulation in selected energy crops cultivated on two different soils. *Minerals Engineering* 92: 208-215.
- Wiche, O., Székely, B., Kummer, N.-A., Moschner, C.H., Heilmeier, H. (2016): Effects of intercropping of oat (*Avena sativa* L.) with white lupin (*Lupinus albus* L.) on the mobility of target elements for phytoremediation and phytomining in soil solution. *International Journal of Phytoremediation* 18: 900-907.
- Wiche, O., Zertani, V., Hentschel, W., Achtziger, R. & Midula, P. (2017): Germanium and rare earth elements in topsoil and soil-grown plants on different land use types in the mining area of Freiberg (Germany). *Journal of Geochemical Exploration* 175: 120-129. [DOI: 10.1016/j.gexplo.2017.01.008].
- Wiese, Paul (2015, unpubl.): Bodenchemische und bodenkundliche Charakterisierung von ausgewählten Standorten der Spülhalde Davidschacht in Freiberg. Bachelorarbeit, TU Bergakademie Freiberg, AG Biologie/Ökologie, Institut für Biowissenschaften.
- Wong, M. H. (1982): Metal cotolerance to cooper, lead, and zinc in *Festuca rubra*. *Environmental Research* 29: 42-47.
- Zeng, F., Ali, S., Zhang, H., Ouyang, Y., Qiu, B., Wu, F. & Zhang, G. (2011): The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. *Environmental Pollution* 159: 84-91.
- Zunk, B. (1990): Mikrowellenaufschluss zur Bestimmung von Spurenelementen in Pflanzenmaterial. *Analytica Chimica Acta* 236: 337-343.

Anschriften der Autor(inn)en:

Christian Hecht, Fischerstraße 1, 09599 Freiberg, E-Mail: christian.hecht@posteo.de

Franziska Messinger, Arthur-Schulz-Straße 24, 09599 Freiberg, E-Mail: messinger.franziska@gmail.com

Emily Assan, Weisbachstraße 14c, 09599 Freiberg, E-Mail: emily.assan@gmail.com

Oliver Wiche*, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Biowissenschaften / Interdisziplinäres Ökologisches Zentrum (IÖZ), AG Biologie / Ökologie, Leipziger Straße 29, E-Mail: oliver.wiche@ioez.tu-freiberg.de

*Korrespondierender Autor

Anhang/ Appendix

Tabelle A1: Vergleich der Analyseergebnisse der Bodenlösung zwischen den Standorten I, II und III zum Zeitpunkt Termin 1; Signifikanzen sind **fett** gekennzeichnet.

Table A1: Comparisons of the results of soil solution analyses between sites I, II, III at date 1; significant differences are marked in **bold**.

Standorte	pH	EC [$\mu\text{S/cm}$]	As [$\mu\text{g/l}$]	Pb [$\mu\text{g/l}$]	Cd [$\mu\text{g/l}$]	Ge [$\mu\text{g/l}$]	La [$\mu\text{g/l}$]	Zn [$\mu\text{g/l}$]	Fe [$\mu\text{g/l}$]	NH ₄ ⁺ [mg/l]	NO ₃ ⁻ [mg/l]	P [$\mu\text{g/l}$]
I	4,15 ± 0,11	624,33 ± 96,40	7,64 ± 1,37 ^B	20,98 ± 9,45 ^B	701,40 ± 143,72 ^A	0,33 ± 0,06 ^A	1,18 ± 0,59 ^A	32783,89 ± 6727,29 ^A	124,03 ± 16,18 ^A	0,30 ± 0,05 ^A	245,32 ± 76,09	68,59 ± 42,41
II	4,07 ± 0,17	683,78 ± 117,29	71,69 ± 31,83 ^A	28,93 ± 14,42 ^B	22,59 ± 8,23 ^B	0,06 ± 0,02 ^B	3,25 ± 1,16 ^B	2058,30 ± 822,07 ^B	647,95 ± 381,71 ^{AB}	0,07 ± 0,02 ^B		80,19 ± 25,08
III	3,72 ± 0,68	1172,06 ± 226,79	76,22 ± 15,41 ^A	167,57 ± 90,52 ^A	25,93 ± 8,70 ^B	0,36 ± 0,10 ^A	12,16 ± 3,78 ^B	2646,30 ± 783,08 ^B	619,54 ± 140,54 ^B	0,31 ± 0,07 ^A		221,51 ± 136,52
p-Wert	0,204	0,172	< 0,001	0,021	< 0,001	0,002	0,017	< 0,001	0,004	0,001		0,470
Ik	3,88 ± 0,21	649,00 ± 36,12	5,81 ± 0,30	44,22 ± 25,38	863,40 ± 67,96	0,44 ± 0,11 ^A	2,41 ± 1,67 ^A	36200,00 ± 3506,13 ^A	131,16 ± 24,28	0,33 ± 0,10	230,67 ± 36,95	keine Daten
IIk	3,51 ± 0,11	651,00 ± 76,71	136,79 ± 90,48	73,67 ± 31,13	50,74 ± 25,14	0,06 ± 0,02 ^A	6,50 ± 2,44 ^A	5100,00 ± 1060,82 ^B	1650,70 ± 995,05	0,07 ± 0,02		56,20 ± 25,25
IIIk	3,53 ± 1,11	1600,00 ± 170,50	114,34 ± 25,27	359,25 ± 257,43	37,35 ± 23,48	0,63 ± 0,18 ^B	21,43 ± 6,30 ^B	2681,87 ± 1676,82 ^B	901,45 ± 83,12	0,42 ± 0,17		347,76 ± 335,16
p-Wert	0,760	0,066	0,061	0,252	0,061	0,039	0,035	< 0,001	0,061	0,113		0,827
Im	4,21 ± 0,12 ^A	907,67 ± 141,83	7,60 ± 3,84 ^A	7,62 ± 3,37	1073,33 ± 121,27 ^B	0,39 ± 0,09	0,70 ± 0,45 ^A	52956,67 ± 6154,09 ^A	125,11 ± 42,55 ^A	0,20 ± 0,06	512,72 ± 214,09	68,59 ± 42,41
IIIm	4,17 ± 0,15 ^A	366,00 ± 97,21	19,64 ± 3,27 ^A	7,24 ± 4,41	7,07 ± 2,41 ^A	0,02 ± 0,01	1,17 ± 0,67 ^B	403,50 ± 51,50 ^B	112,89 ± 25,18 ^A	0,04 ± 0,00		62,13 ± 1,20
IIIIm	3,44 ± 0,14 ^B	630,00 ± 144,31	48,51 ± 10,09 ^B	61,60 ± 15,22	11,97 ± 2,03 ^A	0,28 ± 0,17	5,60 ± 1,62 ^{AB}	1318,63 ± 220,73 ^C	254,87 ± 16,40 ^B	0,12 ± 0,04		202,55 ± 5,95
p-Wert	0,013	0,068	0,011	0,061	0,039	0,061	0,030	0,027	0,028	0,064		0,066
Ih	4,35 ± 0,27	316,33 ± 81,68	9,53 ± 2,08	11,11 ± 3,00	167,47 ± 60,94	0,15 ± 0,03	0,43 ± 0,12	9195,00 ± 2321,17 ^A	115,82 ± 26,13	0,36 ± 0,08 ^A	81,70 ± 8,30	keine Daten
IIh	4,55 ± 0,24	1034,33 ± 193,06	58,65 ± 20,06	5,89 ± 2,14	9,95 ± 1,85	0,11 ± 0,02	2,07 ± 1,22	671,40 ± 156,97 ^B	180,26 ± 49,21	0,10 ± 0,04 ^B		122,25 ± 74,66
IIIh	4,18 ± 0,14	1286,17 ± 567,74	65,81 ± 30,76	81,86 ± 64,53	28,47 ± 13,66	0,17 ± 0,07	9,46 ± 7,81	3938,40 ± 1667,75 ^{AB}	702,30 ± 398,18	0,38 ± 0,05 ^A		51,09 ± 32,27
p-Wert	0,413	0,301	0,206	0,177	0,061	0,678	0,430	0,029	0,079	0,033		0,526

Tabelle A2: Vergleich der Analyseergebnisse der Bodenlösung zwischen den Standorten I, II und III zum Zeitpunkt Termin 2; Signifikanzen sind rot gekennzeichnet.

Table A2: Comparisons of the results of soil solution analyses between sites I, II, III at date 2; significant differences are marked in **bold**.

Standorte	pH	EC [$\mu\text{S/cm}$]	As [$\mu\text{g/l}$]	Pb [$\mu\text{g/l}$]	Cd [$\mu\text{g/l}$]	Ge [$\mu\text{g/l}$]	La [$\mu\text{g/l}$]	Zn [$\mu\text{g/l}$]	Fe [$\mu\text{g/l}$]	NH ₄ ⁺ [mg/l]	NO ₃ ⁻ [mg/l]	P [$\mu\text{g/l}$]
I	4,20 ± 0,10	496,33 ± 69,35	13,35 ± 4,06	52,34 ± 31,50	670,44 ± 167,20 ^A	0,31 ± 0,06 ^A	2,18 ± 1,46	28720,22 ± 6281,56 ^A	184,50 ± 26,82	0,23 ± 0,07 ^A	181,26 ± 36,52	160,84 ± 65,21
II	3,90 ± 0,14	544,06 ± 110,83	25,04 ± 5,72	65,69 ± 32,38	23,85 ± 8,76 ^B	0,08 ± 0,02 ^B	4,08 ± 1,62	2165,02 ± 783,38 ^B	486,96 ± 170,69	0,14 ± 0,03 ^A		56,25 ± 25,17
III	4,05 ± 0,21	861,90 ± 705,10	19,49 ± 9,68	165,99 ± 163,82	20,82 ± 15,94 ^B	0,295	14,52 ± 14,50	3924,40 ± 3081,60 ^B	311,25 ± 207,65	0,49 ± 0,08 ^B		52,62 ± 26,96
p-Wert	0,262	1,000	0,274	0,422	0,001	0,006	0,378	0,001	0,315	0,040		0,293
Ik	3,98 ± 0,14 ^A	689,67 ± 129,00	7,60 ± 2,03	129,76 ± 85,74	1141,87 ± 246,62 ^A	0,46 ± 0,11 ^A	5,59 ± 4,11	44230,00 ± 6298,91 ^A	196,07 ± 53,13	0,22 ± 0,08	277,45 ± 21,19	105,90 ± 54,30
IIk	3,42 ± 0,07 ^B	574,00 ± 123,01	33,97 ± 13,57	167,25 ± 119,13	53,00 ± 16,52 ^B	0,07 ± 0,01 ^B	8,77 ± 5,53	5064,67 ± 966,80 ^B	1053,40 ± 324,84	0,08 ± 0,01		33,86 ± 13,66
IIIk	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten		keine Daten
p-Wert	0,021	0,476	0,127	0,750	0,049	0,025	0,574	0,049	0,060	0,185		0,268
Im	4,16 ± 0,16	496,67 ± 34,84 ^A	23,09 ± 10,97	13,39 ± 7,20	653,73 ± 241,06 ^A	0,31 ± 0,04 ^A	0,37 ± 0,09	32233,33 ± 11082,62 ^A	188,76 ± 70,11	0,32 ± 0,21	224,12 ± 39,42	283,83 ± 188,32
IIIm	3,95 ± 0,06	226,17 ± 33,54 ^B	14,13 ± 4,84	15,55 ± 7,91	6,62 ± 0,67 ^B	0,02 ± 0,00 ^B	0,77 ± 0,32	415,60 ± 31,28 ^B	200,33 ± 24,24	0,13 ± 0,05		9,51 ± 15,40
IIIIm	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten		keine Daten
p-Wert	0,268	0,005	0,497	0,850	0,049	0,001	0,294	0,045	0,884	0,443		0,513
Ih	4,44 ± 0,18	302,67 ± 49,08	9,37 ± 1,22	13,87 ± 30,3	215,73 ± 43,49 ^A	0,14 ± 0,02	0,58 ± 0,15	9697,33 ± 1900,60 ^A	168,67 ± 26,40	0,16 ± 0,04 ^A	72,21 ± 17,36	92,80 ± 35,09
IIh	4,34 ± 0,11	832,00 ± 220,82	27,01 ± 9,17	14,27 ± 7,01	11,92 ± 1,74 ^B	0,15 ± 0,04	2,69 ± 1,94	1014,80 ± 181,32 ^B	207,13 ± 53,60	0,22 ± 0,05 ^A		125,39 ± 58,70
IIIh	4,05 ± 0,21	861,90 ± 705,10	19,49 ± 9,68	165,99 ± 163,82	20,82 ± 15,94 ^B	0,295	14,52 ± 14,50	3924,40 ± 3081,60 ^{AB}	311,25 ± 207,65	0,49 ± 0,08 ^B		52,62 ± 26,96
p-Wert	0,349	0,325	0,278	0,986	0,007	0,121	0,707	0,035	0,882	0,020		0,613

Tabelle A3: Übersichtstabelle zur Analyse der Bodenlösung (Mittelwerte und Standardfehler) mit statistischer Auswertung von Zeit- und Vegetationseinflüssen (Standort I, II und III); Signifikanzen sind rot gekennzeichnet. V = Vegetationstyp (k, m, h), St = Standort; T = Termin; prt. Eta² = Effektstärke. Unterschiedliche Großbuchstaben (Post hoc (V)) zeigen signifikante Unterschiede zwischen den Vegetationstypen zu $\alpha = 0,05$. Bei signifikanten Unterschieden zu $\alpha = 0,1$ sind die konkreten p-Werte angegeben.

Table A3: Overview over measured parameters in pore waters (means plus standard error), including statistical analysis of the effects of time, vegetation type and interactions (time*vegetation type). V = vegetation type (k, m, h), St = study site, T = date prt. Eta² = effect size. Different capital letters (Post hoc(V)) denote significant differences between different vegetation types at $\alpha = 0,05$. In case of significant differences at $\alpha = 0,1$ the p-values are given.

p-Wert und Eta	St	V	T	pH	EC [$\mu\text{S/cm}$]	As [$\mu\text{g/l}$]	Pb [$\mu\text{g/l}$]	Cd [$\mu\text{g/l}$]	Ge [$\mu\text{g/l}$]	La [ng/l]	Zn [mg/l]	Fe [$\mu\text{g/l}$]	NH ₄ ⁺ [mg/l]	NO ₃ ⁻ [mg/l]	P [$\mu\text{g/l}$]
	I	k	1	3,88 ± 0,21	649,00 ± 36,12	5,81 ± 0,30	44,22 ± 25,38	863,40 ± 67,96	0,44 ± 0,11	2413 ± 1668	36,2 ± 3,51	131,16 ± 24,28	0,33 ± 0,10	230,67 ± 36,95	< Bestgrenze
	I	k	2	3,98 ± 0,14	689,67 ± 129,00	7,60 ± 2,03	129,76 ± 85,74	1141,87±246,62	0,46 ± 0,11	5591 ± 4107	44,23 ± 6,30	196,07 ± 53,13	0,22 ± 0,09	277,46 ± 21,18	105,90 ± 54,30
	I	m	1	4,21 ± 0,12	907,67 ± 141,83	7,60 ± 3,84	7,62 ± 3,37	1073,33±121,27	0,39 ± 0,09	695 ± 451	52,96 ± 6,15	125,11 ± 42,55	0,20 ± 0,06	512,73 ± 14,09	68,59 ± 42,41
	I	m	2	4,16 ± 0,16	496,67 ± 34,84	23,09 ± 10,97	13,39 ± 7,20	653,73 ± 241,06	0,31 ± 0,04	373 ± 92	32,23 ± 11,08	188,76 ± 70,11	0,32 ± 0,21	224,12 ± 39,42	283,83 ± 188,32
	I	h	1	4,35 ± 0,15	316,33 ± 47,16	9,53 ± 2,08	11,11 ± 3,00	167,49 ± 60,94	0,15 ± 0,03	433 ± 123	9,20 ± 2,32	115,82 ± 26,13	0,36 ± 0,08	81,70 ± 8,29	< Bestgrenze
	I	h	2	4,44 ± 0,18	302,67 ± 49,08	9,37 ± 1,22	13,87 ± 3,03	215,74 ± 43,49	0,14 ± 0,02	575 ± 153	9,70 ± 1,90	168,66 ± 26,40	0,16 ± 0,04	72,21 ± 17,36	92,80 ± 35,09
p (Zeit)	I			0,699	0,122	0,085	0,174	0,821	0,509	0,272	0,458	0,011	0,339	0,202	
p (Zeit*V)	I			0,869	0,079	0,115	0,247	0,167	0,479	0,25	0,137	0,948	0,188	0,152	
prt. Eta ² (Zeit*V)	I			0,046	0,572	0,513	0,372	0,45	0,218	0,37	0,485	0,018	0,427	0,529	
p (V)	I			0,151	0,127	0,423	0,128	0,032	0,040	0,182	0,028	0,918	0,692	0,129	0,709
prt. Eta ² (V)	I			0,377	0,403	0,193	0,402	0,578	0,553	0,347	0,592	0,021	0,088	0,400	0,082
Post hoc (V)	I			k(A) m(A) h(A)	k(A) m(A) h(A)	k(A) m(A) h(A)	k(A) m(A) h(A)	k(A) m(A) h(B) bc (p = 0,05)	k(A) m(AB) h(B)	k(A) m(A) h(A)	k(A) m(A) h(B)	k(A) m(A) h(A)	k(A) m(A) h(A)	k(A) m(A) h(A)	k(A) m(A) h(A)
	II	k	1	3,51 ± 0,10	651,00 ± 76,71	136,79±90,48	73,67 ± 31,13	50,74 ± 14,51	0,06 ± 0,02	6500 ± 2441	5,10 ± 1,06	1650,7 ± 995,1	0,07 ± 0,01	< Bestgrenze	56,20 ± 25,25
	II	k	2	3,42 ± 0,07	574,00 ± 71,02	33,97 ± 13,57	167,25 ± 68,78	53,00 ± 16,53	0,07 ± 0,01	8768 ± 3191	5,06 ± 0,97	1053,40±324,84	0,08 ± 0,00	< Bestgrenze	33,86 ± 13,66
	II	m	1	4,17 ± 0,15	366,00 ± 97,21	19,64 ± 3,27	7,24 ± 4,41	7,07 ± 1,39	0,02 ± 0,01	1170 ± 665	0,40 ± 0,05	112,89 ± 25,18	0,04 ± 0,00	< Bestgrenze	62,13 ± 1,20
	II	m	2	3,95 ± 0,06	226,17 ± 33,54	14,13 ± 4,84	15,55 ± 7,91	6,62 ± 0,67	0,02 ± 0,00	772 ± 318	0,42 ± 0,03	200,33 ± 24,24	0,13 ± 0,05	< Bestgrenze	9,51 ± 15,40
	II	h	1	4,55 ± 0,24	1034,33±193,06	58,65 ± 20,06	5,89 ± 2,14	9,95 ± 1,85	0,11 ± 0,02	2070 ± 1218	0,67 ± 0,16	180,26 ± 49,21	0,10 ± 0,04	< Bestgrenze	122,25 ± 74,66
	II	h	2	4,34 ± 0,11	832,00 ± 220,88	27,01 ± 9,17	14,27 ± 7,01	11,92 ± 1,74	0,15 ± 0,04	2690 ± 1940	1,01 ± 0,18	207,13 ± 53,60	0,22 ± 0,05	< Bestgrenze	125,39 ± 58,69
p (Zeit)	II			0,013	0,007	0,136	0,028	0,241	0,080	0,068	0,267	0,570	0,008		0,079
p (Zeit*V)	II			0,533	0,399	0,377	0,054	0,495	0,205	0,070	0,234	0,547	0,165		0,214
prt. Eta ² (Zeit*V)	II			0,189	0,264	0,278	0,621	0,209	0,41	0,588	0,384	0,182	0,452		0,402
p (V)	II			< 0,001	0,002	0,315	0,008	< 0,001	< 0,001	0,007	< 0,001	0,020	0,159		0,104
prt. Eta ² (V)	II			0,802	0,594	0,152	0,503	0,706	0,677	0,505	0,856	0,430	0,231		0,277
Post hoc (V)	II			k(A) m(B) h(C)	k(A) m(B) h(C)	k(A) m(A) h(A)	k(A) m(B) h(B)	k(A) m(B) h(B)	k(A) m(B) (A) ac (0,076)	k(A) m(B) h(B)	k(A) m(B) h(C) ac (p = 0,05)	k(A) m(B) h(B) ac (p = 0,005)	k(A) m(A) h(A)		k(A) m(A) h(A)
	III	k	1	3,53 ± 0,64	1600,0 ± 170,5	114,34 ± 25,27	359,25 ± 257,43	37,35 ± 23,48	0,63 ± 0,18	21427 ± 6304	2,68 ± 1,68	901,45 ± 83,12	0,42 ± 0,17	< Bestgrenze	347,8 ± 335,2
	III	k	2	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	< Bestgrenze	keine Daten
	III	m	1	3,44 ± 0,15	630,00 ± 144,31	48,51 ± 10,09	61,60 ± 15,22	11,97 ± 2,03	0,28 ± 0,17	5591 ± 1621	1,32 ± 0,22	254,87 ± 16,40	0,12 ± 0,04	< Bestgrenze	202,55 ± 5,95
	III	m	2	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	keine Daten	< Bestgrenze	keine Daten
	III	h	1	4,18 ± 0,14	1268,17±567,74	65,81 ± 30,76	81,86 ± 64,53	28,47 ± 13,66	0,17 ± 0,07	9457 ± 7806	3,94 ± 1,67	702,30 ± 398,18	0,38 ± 0,05	< Bestgrenze	51,09 ± 32,27
	III	h	2	4,05 ± 0,21	861,90 ± 705,10	19,49 ± 9,68	165,99 ± 163,82	20,82 ± 15,94	0,295	14519± 14500	3,92 ± 3,08	311,25 ± 207,65	0,49 ± 0,08	< Bestgrenze	52,62 ± 26,96

Tabelle A4: Spearman-Rangkorrelationen der Parameter am Standort I an Termin 1; * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$, *** $p < 0,001$.**Table A4:** Spearman rank correlations of the parameters at site I and date 1; * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$, *** $p < 0,001$.

	EC	As	Pb	Cd	Ge	La	Zn	Fe	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻
pH	-0,133	0,233	-0,600	-0,450	-0,717*	-0,700*	-0,217	0,033	0,550	-0,407
EC		-0,100	-0,267	0,883**	0,683*	0,117	0,933***	0,200	-0,333	0,910**
As			0,267	-0,017	-0,050	0,333	-0,283	0,600	0,617	0,012
Pb				-0,083	0,283	0,800*	-0,367	0,133	-0,133	0,240
Cd					0,900**	0,300	0,867**	0,117	-0,400	0,910**
Ge						0,550	0,667**	0,050	-0,433	0,862**
La							-0,033	0,517	-0,133	0,527
Zn								0,067	-0,367	0,874**
Fe									0,533	0,275
NH ₄ ⁺										-0,443

Tabelle A5: Spearman-Rangkorrelationen der Parameter am Standort I an Termin 2; * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$, *** $p < 0,001$ **Table A5:** Spearman rank correlations of the parameters at site I and date 2; * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$, *** $p < 0,001$

	EC	As	Pb	Cd	Ge	La	Zn	Fe	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	P
pH	-0,783*	0,683*	-0,067	-0,833**	-0,667*	0,100	-0,767*	0,517	0,517	-0,711*	0,183
EC		-0,467	0,250	0,933***	0,967***	0,233	0,933***	-0,400	-0,300	0,962***	0,017
As			0,083	-0,650	-0,400	0,033	-0,500	0,783*	0,683*	-0,418	0,500
Pb				0,050	0,267	0,783*	-0,033	0,350	0,200	0,192	0,567
Cd					0,900**	0,150	0,917**	-0,550	-0,567	0,870**	-0,217
Ge						0,283	0,933***	-0,400	-0,367	0,946***	0,133
La							-0,033	0,176	0,067	0,226	0,383
Zn								-0,550	-0,450	0,929***	-0,017
Fe									0,633	-0,510	0,283
NH ₄ ⁺										-0,251	0,200
NO ₃ ⁻											0,126

Tabelle A6: Spearman-Rangkorrelationen der Parameter am Standort II an Termin 1; * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$, *** $p < 0,001$.**Table A6:** Spearman rank correlations of the parameters at site II and date 1; * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$, *** $p < 0,001$.

	EC	As	Pb	Cd	Ge	La	Zn	Fe	NH ₄ ⁺	P
pH	0,033	-0,483	-0,833**	-0,633	0,033	-0,767*	-0,517	-0,733*	0,083	-0,367
EC		0,783*	0,333	0,317	0,867**	0,517	0,500	0,517	0,600	0,100
As			0,667	0,517	0,800*	0,883**	0,700*	0,767*	0,700*	0,133
Pb				0,900**	0,183	0,883**	0,800	0,950***	0,100	0,100
Cd					0,117	0,600	0,883**	0,900**	0,033	-0,217
Ge						0,483	0,317	0,317	0,767*	0,000
La							0,650	0,833**	0,367	0,317
Zn								0,917**	0,400	-0,217
Fe									0,250	0,100
NH ₄ ⁺										-0,233

Tabelle A7: Spearman-Rangkorrelationen der Parameter am Standort II an Termin 2; * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$, *** $p < 0,001$.**Table A7:** Spearman rank correlations of the parameters at site II and date 2; * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$, *** $p < 0,001$.

	EC	As	Pb	Cd	Ge	La	Zn	Fe	NH ₄ ⁺	P
pH	0,083	-0,200	-0,900**	-0,417	0,283	-0,533	-0,417	-0,733*	0,817*	0,433
EC		0,433	0,183	0,667*	0,767*	0,717*	0,650	0,333	-0,067	0,717*
As			0,267	0,300	0,700*	0,367	0,400	0,567	0,017	0,450
Pb				0,583	0,000	0,733*	0,583	0,783*	-0,800*	-0,150
Cd					0,483	0,750*	0,967***	0,750*	-0,283	0,817
Ge						0,400	0,533	0,333	0,350	0,817**
La							0,733*	0,750*	-0,600	0,317
Zn								0,750*	-0,183	0,433
Fe									-0,500	0,017
NH ₄ ⁺										0,483

Tabelle A8: Spearman-Rangkorrelationen der Parameter am Standort III an Termin 1; * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$, *** $p < 0,001$.**Table A8:** Spearman rank correlations of the parameters at site III and date 1; * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$, *** $p < 0,001$.

	EC	As	Pb	Cd	Ge	La	Zn	Fe	NH ₄ ⁺	P
pH	0,183	0,083	-0,317	0,433	-0,133	-0,250	0,250	-0,017	0,783*	-0,036
EC		0,700*	0,500	0,533	0,483	0,533	0,450	0,867**	0,083	-0,643
As			0,267	0,650	0,717*	0,367	0,600	0,800*	0,300	0,286
Pb				0,117	0,500	0,967***	0,033	0,500	-0,300	-0,679
Cd					0,417	0,200	0,950***	0,450	0,617	0,429
Ge						0,683*	0,383	0,583	0,100	0,000
La							0,117	0,533	-0,200	-0,643
Zn								0,333	0,433	0,607
Fe									0,167	-0,393
NH ₄ ⁺										0,393

Tabelle A9: Spearman-Rangkorrelationen zwischen ausgewählten Elementen und den Organikgehalten (SOM) zu Termin 1 und 2; * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$, *** $p < 0,001$.**Table A9:** Spearman rank correlations of selected elements and the organic content at date 1 and 2; * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$, *** $p < 0,001$.

Termin		As	Pb	Cd	Ge	La	Zn	Fe
1	SOM	-0,763***	-0,543*	0,715**	-0,162	-0,800***	0,598**	-0,602**
2	SOM	-0,407	-0,357	0,758**	0,324	-0,655*	0,643*	-0,269