

Pflanzenverfügbarkeit von Germanium und Seltenen Erden in Böden im Freiburger Raum

Plant availability of germanium and rare earth elements in soils of the Freiberg region

Viola Zertani

Zusammenfassung: In dieser Studie wurden die Gesamtkonzentrationen von Germanium (Ge) und Seltenen Erden (SE) in Böden und den darauf wachsenden Pflanzen im Freiburger Raum untersucht. Für die Untersuchung von Wechselbeziehungen zwischen Bodeneigenschaften und den Elementkonzentrationen wurde eine sequentielle Extraktion durchgeführt und die Elementkonzentrationen in den Fraktionen mit den Pflanzengehalten verglichen. Darüber hinaus wurden physikochemische Parameter des Bodens wie pH, Kationenaustauschkapazität und Organikgehalt gemessen und mit den Pflanzenkonzentrationen korreliert. Die Gesamtkonzentration an Ge in den Böden variierte zwischen 1,5-4,5 mg/kg, die der Pflanzen lagen bei 0,04-0,84 mg/kg. Die Konzentrationen der SE reichten von 15 bis 58 mg/kg in den Böden und 0,004-0,2 mg/kg (Trockengewicht) in den Pflanzen. Die Konzentrationen von Ge und SE korrelierten negativ mit dem pH-Wert des Bodens und positiv mit der ersten Stufe der sequentiellen Extraktion (NH₄-Acetat, pH 7), was die Rolle von mobilen und leicht löslichen Bindungsformen sowie an Austauschergebundene Elemente für die Verfügbarkeit dieser Elemente unterstreicht. Der Boden pH-Wert sowie die mittels NH₄-Acetat lösliche Elementfraktion könnten somit als Bodenindikatoren für den Boden-Pflanze-Transfer von Ge und SE genutzt werden, was in nachfolgenden Untersuchungen geklärt werden soll.

Schlüsselwörter/Keywords: Germanium, Seltene Erden, Pflanzenverfügbarkeit, Sequentielle Extraktion, Schwermetalle; rare earth elements, bioavailability, sequential extraction, heavy metals

1. Einleitung

Germanium (Ge) und Seltene Erden (SE) gewinnen an immer größer werdender Bedeutung in unserer Zeit. Da etwa 40 % von diesen Rohstoffen für Zukunftstechnologien wie Windkraftanlagen, Katalysatoren oder Energiesparlampen verwendet werden, zählt man Seltene Erden zu den „grünen Metallen“ (Melcher & Wilken 2013). Seltene Erden, insbesondere Neodym, sind für die Herstellung von Permanentmagneten unverzichtbar (Elsner 2011). Durch ihre weite Verbreitung in Böden könnten diese Elemente in Zukunft mit Hilfe von Phytomining gewonnen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte anhand ausgewählter Standorte in der Umgebung Freibergs (Sachsen) ein allgemeiner Überblick über die Gesamtelementkonzentration an Ge und SE in Böden und ausgewählten Pflanzenarten geschaffen werden. Hierbei wurde Neodym (Nd) als Stellvertreter der Elementgruppe der Seltenen Erden ausgewählt. Da es sich bei dem Freiburger Raum um eine Bergbauregion handelt, wurden zusätzlich ausgewählte Schadstoffe wie die Schwermetalle Blei (Pb) und Cadmium (Cd) betrachtet. Für ein Gesamtbild des Bodens und um herauszufinden, ob es Wechselwirkungen zwischen physikochemischen Bodenparametern und den Elementkonzentrationen in den Pflanzen gibt, wurden ausgewählte Bodenparameter wie pH-Wert, Kationenaustauschkapazität (KAK) und Organikgehalt bestimmt.

Mit Hilfe einer sequentiellen Extraktion wurde zudem die Verteilung von Ge und SE in unterschiedlichen Bindungsformen im Boden untersucht. Durch die Verteilung in den Bodenfraktionen lässt sich die Mobilität von Elementen im Boden und ihre potentielle Verfügbarkeit für Pflanzen abschätzen (Wiche et al. 2017).

2. Untersuchungsgebiet

Das Untersuchungsgebiet befindet sich im Umkreis von Freiberg/Sachsen (400 m ü. NN). Freiberg liegt zwischen Dresden und Chemnitz im Kreis Mittelsachsen und somit in den unteren Lagen des Osterzgebirges. Für die Untersuchungen wurden Boden- und Pflanzenproben rund um Freiberg/Sachsen genommen (Abb. 1). Die Auswahl der Untersuchungsflächen erfolgte überwiegend nach Biotoptyp und dem vorhandenen Artenbestand. Dabei wurden als Biotoptypen Ackerflächen und Feuchtgrünländer ausgewählt. Bei den insgesamt 17 Standorten wurden so 13 Ackerflächen und 4 Grünlandflächen beprobt (Tabelle 1). Als Artenbestand waren Gerste (*Hordeum vulgare*), Mais (*Zea Mays*) und Rohrglanzgras (RGG, *Phalaris arundinacea*) vorgesehen, welche alle zu den Süßgräsern gehören (Düll & Kutzelnigg 1988).

Ein weiteres Kriterium für die Auswahl der Standorte war es, unterschiedliche Bodeneigenschaften und Kontaminationen aufzuzeigen. Dabei wurden verschiedene Standorte wie beispielsweise Halsbrücke beprobt, welches ein ehemaliger Hüttenstandort für Blei-Zinn-Legierungen ist. Auch wenn der Betrieb der Schachtöfen zur Bleigewinnung 1961 eingestellt wurde, waren viele Sanierungsmaßnahmen des Geländes durch die SAXONIA notwendig (Mollée 2013). In Kleinwaltersdorf (KWD) wurden mehr Proben als bei den anderen Standorten entnommen, da hier innerhalb eines kleinen räumlichen Umfeldes beide Biotypen sowie alle zu untersuchenden Pflanzen vorhanden waren.

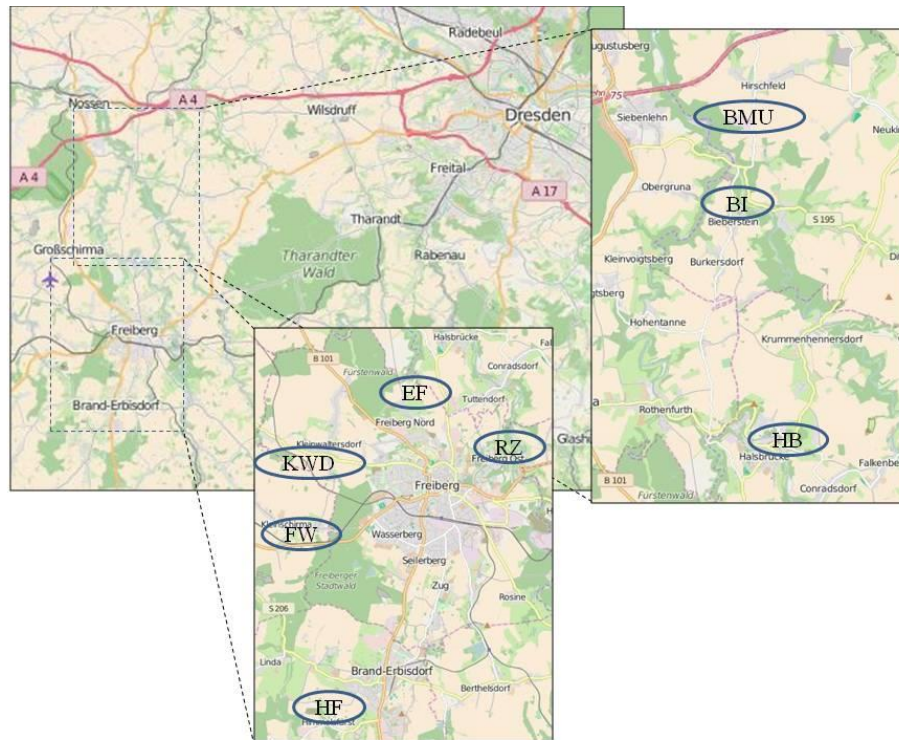


Abb. 1: Karte des Untersuchungsgebietes mit den beprobten Standorten (vgl. Tabelle 1; verändert nach OpenStreetMap®-Mitwirkende).

Fig. 1: Overview of the study area and sampling sites (see Table 1; modified after OpenStreetMap®-Mitwirkende).

Tabelle 1: Standorte mit Biotyp und Pflanzenart.

Table 1: Overview of the study area and sampling sites with biotope type and the dominant plant species.

Bezeichnung	Standort	Biotyp	Pflanzenart
KWD1	Kleinwaltersdorf	Ackerfläche	Mais
KWD2	Kleinwaltersdorf	Ackerfläche	Gerste
KWD3	Kleinwaltersdorf	Feuchtgrünland	RGG
KWD4	Kleinwaltersdorf	Feuchtgrünland	RGG
KWD5	Kleinwaltersdorf	Feuchtgrünland	RGG
KWD6	Kleinwaltersdorf	Ackerfläche	Mais
KWD7	Kleinwaltersdorf	Ackerfläche	Gerste
HF1	Himmelsfürst	Ackerfläche	Gerste
HF2	Himmelsfürst	Ackerfläche	Gerste
FW	Kleinschirma	Ackerfläche	Mais
BMU	Hirschfeld	Ackerfläche	Mais
EF	Freiberg	Ackerfläche	Mais/Gerste
HB1	Halsbrücke	Feuchtgrünland	RGG
HB2	Halsbrücke	Ackerfläche	Gerste
BI	Bieberstein	Ackerfläche	Mais
RZ	Reiche Zeche	Ackerfläche	Raps

3. Methoden

3.1 Probenahme

Im Untersuchungsgebiet wurde jede Untersuchungsfläche mit dem Pürckhauer-Bohrstock beprobt. Im Umkreis von 1 m wurde jeweils dreimal der A- und der B-Horizont beprobt (A – humoser Oberboden, B – verwitterter Unterboden) und pro untersuchter Fläche und Horizont jeweils in PE-Beuteln gelagert. Pro Untersuchungsfläche wurden circa drei Pflanzenproben aus dem gleichen Umkreis entnommen. Die Bodenproben wurden im Anschluss bei 4 °C gelagert, um Veränderungen der Probe bis zu den Analysen zu verhindern.

3.2 Aufbereitung und Aufschluss des Pflanzenmaterials

Nach der zweitägigen Trocknung im Trockenschrank bei 60°C wurde für jede Untersuchungsfläche eine repräsentative Probe entnommen, grob zerkleinert und anschließend mit einer Ultra-Zentrifugalmühle (ZM 1000, Retsch GmbH & Co KG) bei 10000 rpm analysefein gemahlen.

Für den Totalaufschluss (Mikrowellen-Aufschluss) wurden jeweils 0,1 g aufgemahlenes Pflanzenmaterial mit 0,2 ml Reinstwasser sowie 1,9 ml 65%ige HNO₃ versetzt und am Folgetag wurden jeweils 600 µl verdünnte HF(4,8 %) hinzugegeben. Das Pflanzenmaterial in den Segmenten wurde in der Mikrowelle (MLS-ETHOS plus GmbH Mikrowellen Laborsystem) durch Aufheizen auf 200°C aufgeschlossen. Anschließend wurde die Probe in 15 ml-Röhrchen gegeben und auf 10 ml mit Reinstwasser aufgefüllt. Die resultierenden Lösungen wurden mit der ICP-MS hinsichtlich ihrer Elementkonzentrationen untersucht.

3.3 Gesamtaufschluss der Bodenproben

Für den Aufschluss (Schmelzaufschluss) wurden 0,5 g der Bodenproben mit 2 g Schmelzmittel (Mischung aus Na₂CO₃ und K₂CO₃ im Verhältnis 1:1) in einen Nickel-Tiegel überführt. Die Tiegel wurden bei 900 °C für 30 Minuten im Muffelofen geglüht. Der Schmelzkuchen wurde mit einem Gemisch aus 0,5 M Citronensäure und 2 M Salpetersäure (HNO₃) herausgelöst und anschließend in ein 50 ml-Röhrchen gegeben. Es wurde mit destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt und gekühlt. Bei jedem Durchgang wurde zusätzlich eine laborinterne Referenzprobe mitgeführt (Referenzboden: OC-SO 13). Die Proben wurden anschließend für die Analyse mittels ICP-MS 1:50 verdünnt.

3.4 Sequentielle Extraktion

Für die sequentielle Extraktion wurden die bei 60 °C getrockneten Bodenproben verwendet. Es wurde je 1 g gesiebte und gemahlene Bodenprobe in 50 ml-Probenröhrchen gegeben und mit der für die jeweilige Fraktion spezifischen Lösung behandelt. Die mobilen und austauschbaren Elemente wurden mit 1 M Ammoniumacetat (pH 7) für 24 h geschüttelt (Fraktion 1), die säurelöslichen Elemente wurden für 5 h mit Ammoniumacetat (pH 5) behandelt (Fraktion 2). Die organischen und oxidierbaren Stoffe wurden mit H₂O₂ langsam erhitzt und mit einer Ammoniumacetatlösung (pH 7) behandelt (Fraktion 3). Leicht reduzierbare und amorphe Oxide wurden mit einer 0,2 M Ammoniumoxalat-Lösung (pH 3,2) im Dunkeln geschüttelt (Fraktion 4). Kristalline Oxide wurden mit einer 0,2 M Ammoniumoxalat-Lösung und einer 0,1 M Ascorbinsäure für 30 Minuten bei 95°C erhitzt (Fraktion 5). Die Residualfraktion ergibt sich aus der Differenz von allen Fraktionen zur Gesamtkonzentration.

3.5 Bestimmung von Spurenelementen mittels ICP-MS

Die Ermittlung der Elementkonzentrationen in den Boden- und Pflanzenproben erfolgte mittels ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; Xseries 2, Thermo scientific). Um eine Überlastung des Plasmas zu vermeiden, wurden die Pflanzenproben 1:10 verdünnt (1 ml Probe mit 9 ml Reinstwasser). Anschließend erfolgte die Zugabe von jeweils 100 µl internem Standard, welcher aus jeweils 1 mg/l Rhenium und Rhodium in konzentrierter Salpetersäure (supra) besteht.

3.6 Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung der Daten erfolgte mit Hilfe des Programms Statgraphics® Centurion XVII. Bei den vorliegenden Daten konnte nicht angenommen werden, dass eine Normalverteilung vorlag. Für die Untersuchungen der Korrelationen von Parametern wie pH, KAK, Elementkonzentrationen wurden Spearman-Rangkorrelationen verwendet. Bei Vergleichen von Elementkonzentrationen zwischen mehreren Gruppen wurde eine ANOVA (univariate Varianzanalyse) durchgeführt. Bei mehr als zwei Gruppen wurde ein Post-Hoc Test nach Fischer (LSD) durchgeführt. Bei fehlender Varianzgleichheit wurde ein Vergleich mittels Kruskal-Wallis-Test durchgeführt. Das Signifikanzniveau wurde in dieser Arbeit auf $p \leq 0,1$ festgelegt.

4. Ergebnisse

4.1 Gesamtelementkonzentrationen

In den Untersuchungen wurde bestätigt, dass das Vorkommen der SE untereinander hochgradig korreliert und somit Neodym als Stellvertreter für die SE verwendet werden kann. Die Konzentrationen an SE in den Böden rund um Freiberg lagen bei 16-58 mg/kg, die von Ge bei 1,5-4,3 mg/kg. Es zeigte sich weiterhin, dass die Feuchtgrünländer signifikant mehr Ge und mehr Nd aufwiesen als die untersuchten Ackerflächen (Abb. 2a, b).

Die Cd-Konzentrationen der A-Horizonte lag zwischen 0,6 und 6 mg/kg (Abb. 3a), die der B-Horizonte lag zwischen 0,4 und 5,9 mg/kg (Abb. 3b). Mit einer Pb-Konzentration von 72-1580 mg/kg lagen die Konzentrationen der untersuchten Standorte weit über dem Grenzwert von 125-450 mg/kg (vgl. Alloway 2013). Dabei muss allerdings beachtet werden, dass es sich auch in dieser Arbeit bei manchen Standorten um anthropogene Gründe der Belastung handelt. Beispielsweise sind die Blei-Konzentrationen im Raum Halsbrücke besonders auffällig, da die Konzentrationen hier am höchsten waren. Die genommenen Proben in Halsbrücke zeigen den starken Einfluss des ehemaligen Hüttengeländes für Blei-Zinn-Legierungen (Mollée 2013). Bei Ge handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um kein anthropogen eingeführtes Element und dennoch wurden statistisch signifikant höhere Konzentrationen im A-Horizont gefunden als im B-Horizont.

4.2 Elementverteilung in den Bodenfraktionen

Zur Betrachtung der Verteilung der Elementkonzentrationen von Germanium und der Seltenen Erden werden diese in den ersten fünf Stufen der verwendeten sequentiellen Extraktion (Abb. 4) an den jeweiligen Untersuchungsflächen betrachtet. Der größte Anteil des Germaniums (zwischen 83,9 und 94,8 %) wurde in der Residualfraktion, welche nicht graphisch dargestellt wird, gefunden. Die Konzentrationen lagen dabei zwischen 1,23 mg/kg (Untersuchungsfläche KWD7) und 4,08 mg/kg (KWD5, Abb. 4a). Es zeigte sich, dass in den ersten beiden Extraktionsstufen ein geringerer Anteil an Ge enthalten war als in den anderen Stufen. In der Stufe I wurden Konzentrationen <NWG (BMU) herausgelöst, der höchste Wert lag bei 0,02 mg/kg (KWD4). Die Stufe II löste Ge-Konzentrationen im Bereich von 0,01 mg/kg (KWD2) bis 0,04 mg/kg (KWD4). In Stufe III wies Standort BMU mit 0,01 mg/kg den niedrigsten Wert und die Untersuchungsfläche HB1 mit 0,09 mg/kg den höchsten Wert auf. Der prozentuale Anteil lag zwischen 0,4 und 3,9 %. Die vierte Stufe erreichte Konzentrationen zwischen 0,05 mg/kg (BI) und 0,14 mg/kg (KWD7), prozentual zwischen 1,7 und 9,5 %. In Stufe V wurden Gehalte im Bereich von 0,05 mg/kg (KWD1) bis 0,08 mg/kg (RZ) gelöst, was einem Anteil von 1,3–4,5 % entspricht.

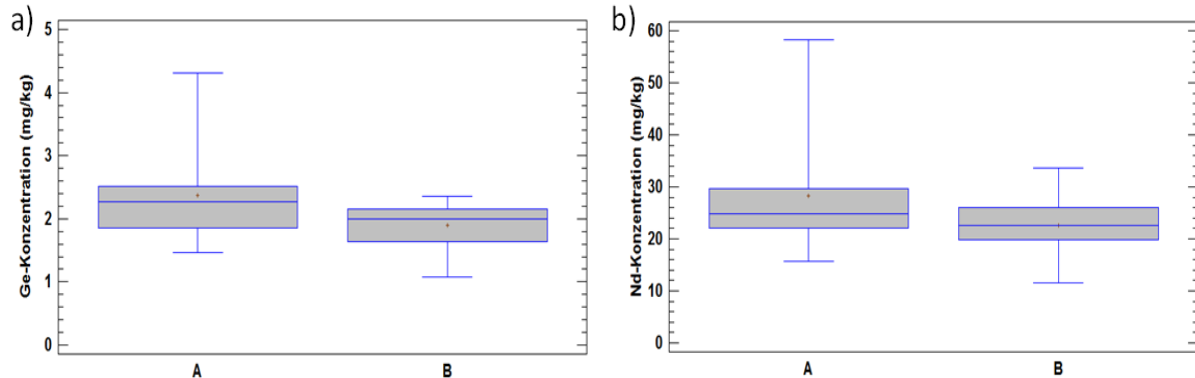


Abb. 2: Gesamtelementkonzentrationen (mg/kg) der A- und B-Horizonte von a) Ge und b) Nd.

Fig. 2: Total concentrations (mg/kg) in the A- and B-horizon of a) Ge and b) Nd.

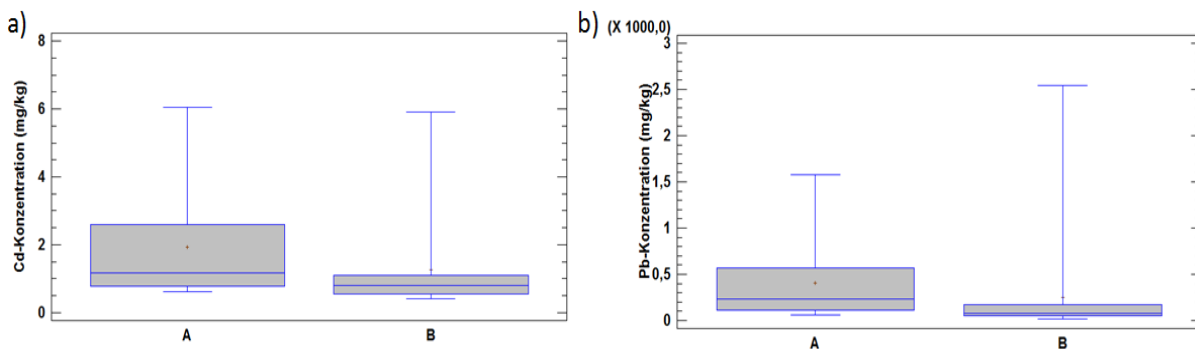


Abb. 3: Gesamtelementkonzentrationen (mg/kg) der A- und B-Horizonte von a) Cd und b) Pb im Boden.

Fig. 3: Total concentrations (mg/kg) in the A- and B-Horizon of a) Cd and b) Pb.

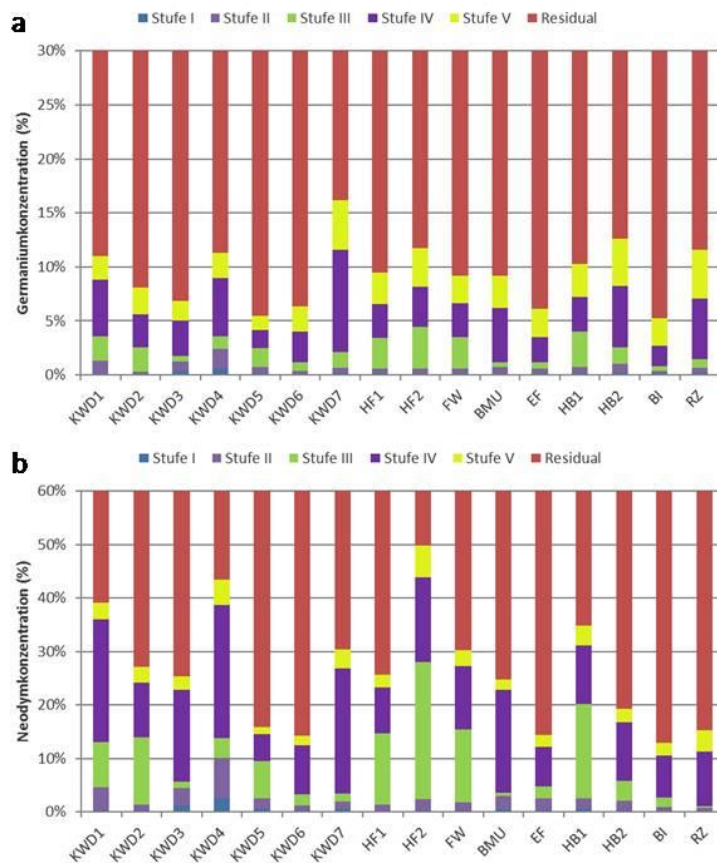


Abb. 4: Germanium (a) und Neodym (b) in den einzelnen Stufen der sequenziellen Extraktion als prozentuale Anteile an der Gesamtelementkonzentration. Stufen: I (mobil), II (säurelöslich), III (oxidierbar), IV (leicht reduzierbare, amorphe Oxide), V (schwer reduzierbare, kristalline Oxide).

Fig. 4: Germanium (a) and neodymium (b) in the different steps of the sequential extraction as percentage share of the total concentrations. Fractions: I (mobile), II (acid soluble), III (orgidizable), IV (easily reducible, amorphous oxides), V (crystalline oxides).

Die Residualfraktion bildete für Neodym den höchsten Anteil mit 50,2–87,1 %. Die Konzentrationen lagen zwischen 7,88 mg/kg (HF2) und 49,03 mg/kg (KWD5). Stufe I löste prozentual den geringsten Anteil (zwischen 0,1 und 2,5 %) an Nd (Abb. 4b), wobei die entsprechenden Konzentrationen im Bereich von 0,02 mg/kg (RZ) bis 0,74 mg/kg (KWD4) lagen. Der niedrigste Gehalt in Stufe II zeigte sich bei der Untersuchungsfläche von RZ mit 0,18 mg/kg, der höchste bei KWD4 mit 2,21 mg/kg. Diese Werte entsprechen einem Anteil von 0,7–7,5 %. Die Stufe III erzielte Konzentrationen im Bereich von 0,07 mg/kg (RZ) bis 4,13 mg/kg (KWD5), entsprechend 0,3–25,6 %. In Stufe IV betrug die niedrigste Konzentration 1,83 mg/kg (EF), die höchste 9,05 mg/kg (KWD3). Die prozentuale Spannweite lag bei 1,4 und 5,8 %. Stufe V löste lediglich 1,4 bis 5,8 % der gesamten Nd-Konzentration, entsprechende Gehalte im Bereich von 0,42 (BMU) bis zu 1,39 mg/kg (KWD4).

4.3 Beziehungen zwischen Bodeneigenschaften und Konzentrationen in Pflanzen

Im Nachfolgenden wird zwischen den gesamten erfassten Pflanzenarten (n=16), Gerste (n=6), Mais (n=6) und RGG (n=4) unterschieden. Die Tabellen 2 und 3 beschreiben die Zusammenhänge zwischen den erfassten Bodenparametern (Boden-pH und Konzentration von Germanium und Neodym in den einzelnen Stufen der sequentiellen Extraktion) und den Gesamtkonzentrationen im Pflanzenmaterial. Es gab hoch signifikant negative Zusammenhänge zwischen dem pH-Wert und der Ge-Konzentration im gesamten Pflanzenmaterial ($r_s = -0,8$, $p < 0,01$) (s. Tabelle 2). Hier konnten auch für Gerste ($r_s = -0,94$, $p < 0,05$) und Mais ($r_s = -0,77$, $p < 0,1$) signifikante Zusammenhänge verzeichnet werden. Somit konnte in diesen Fällen bei einem geringen pH-Wert mehr Ge in der Pflanze aufgenommen werden. Die Ge-Konzentration in allen Pflanzen zeigte eine hoch signifikante Korrelation zur Stufe I ($r_s = 0,84$, $p < 0,001$) und eine hoch signifikante Korrelation zur Stufe V ($r_s = 0,68$, $p < 0,01$). Zwischen der Gerste und den einzelnen Stufen der sequentiellen Extraktion von Germanium wurden keine signifikanten Zusammenhänge erfasst. Die Ge-Konzentration im Mais wies einen leicht signifikanten negativen Zusammenhang zur zweiten Stufe auf ($r_s = -0,81$, $p < 0,1$). RGG zeigte lediglich zur Stufe II einen negativen Zusammenhang, der aber hochsignifikant war ($r_s = -1,00$, $p < 0,01$).

Tabelle 2: Spearman-Rang-Korrelationskoeffizienten von Germanium in den einzelnen Stufen der sequentiellen Extraktion zu den Ge-Konzentrationen in den Pflanzen ($p < 0,1 - (*)$, $p < 0,05 - *$, $p < 0,01 - **$, $p < 0,001 - ***$).

Table 2: Spearman rank correlation coefficients in the individual steps of the sequential extraction to the Ge concentrations in the plants ($p < 0,1 - (*)$, $p < 0,05 - *$, $p < 0,01 - **$, $p < 0,001 - ***$).

	pH _{H2O}	Stufe I	Stufe II	Stufe III	Stufe IV	Stufe V	Residual
Alle Arten	-0,8 **	0,84 ***	0,29	0,15	0,27	0,68 **	0,43 (*)
Gerste	-0,94 *	0,19	0,26	-0,54	0,55	0,60	-0,60
Mais	-0,77 (*)	-0,15	-0,81 (*)	-0,54	-0,71	0,93 *	0,77 (*)
RGG	0,40	-0,60	-1 ***	0,80	0,80	0,40	0,40

Tabelle 3: Spearman-Rang-Korrelationskoeffizienten von Neodym in den einzelnen Stufen der sequentiellen Extraktion zu den Nd-Konzentrationen in den Pflanzen ($p < 0,1 - (*)$, $p < 0,05 - *$, $p < 0,01 - **$, $p < 0,001 - ***$).

Table 3: Spearman rank correlation coefficients in the individual steps of the sequential extraction to the Nd concentrations in the plants ($p < 0,1 - (*)$, $p < 0,05 - *$, $p < 0,01 - **$, $p < 0,001 - ***$).

	pH _{H2O}	Stufe I	Stufe II	Stufe III	Stufe IV	Stufe V	Residual
Alle Arten	-0,26	-0,08	-0,25	-0,70**	-0,28	-0,39	0,30
Gerste	-0,82 *	0,94 *	0,09	-0,94 *	0,14	-0,09	0,37
Mais	-0,43	-0,31	-0,43	-0,66	-0,77 (*)	-0,37	0,66
RGG	-0,8	-0,2	-0,2	-0,4	0,4	-0,4	0,6

Ein signifikant negativer Zusammenhang zwischen der Nd-Konzentration in den Pflanzen und dem pH_{H2O} konnte lediglich bei Gerste ($r_s = -0,82$, $p < 0,05$) festgestellt werden (Tabelle 3). Die Gesamtheit der Pflanzen korrelierte hoch signifikant negativ mit der Stufe III ($r_s = -0,7$, $p < 0,01$). Bei der Gerste gab es einen signifikanten positiven Zusammenhang mit Stufe I ($r_s = 0,9$, $p < 0,05$) und signifikante negative Korrelationen zur Stufe III ($r_s = -0,94$, $p < 0,05$). Mais zeigte leicht signifikant negative Korrelationen zur Stufe IV ($r_s = -0,70$, $p < 0,1$). Beim Rohrglanzgras wurden keine signifikanten Zusammenhänge nachgewiesen (Tabelle 3).

5. Diskussion

5.1 Gesamtelementkonzentrationen der Böden in der Umgebung Freibergs

In den Untersuchungen wurde bestätigt, dass das Vorkommen der SE untereinander hochgradig korreliert und somit Neodym als Stellvertreter für die SE verwendet werden kann. Diese Beobachtungen decken sich mit den Ergebnissen von Wiche et al. (2017). Die Konzentrationen an SE in den Böden rund um Freiberg waren mit 16–58 mg/kg im durchschnittlichen Bereich von Deutschland, welcher nach Hu et al. (2006) zwischen 16 und 105 mg/kg liegt. In den zugehörigen Untersuchungen wurde festgestellt, dass in den Böden von Deutschland im Gegensatz zu manch anderen Ländern eine geringere Konzentration an SE vorhanden ist. Im Freiburger Raum liegen die Nd-Konzentrationen im Durchschnitt bei 25 mg/kg (Wiche et al. 2017). Die Ge-Konzentrationen waren mit 1,5–4,3 mg/kg im Konzentrationsbereich der untersuchten Flächen von Wiche et al. (2014), bei denen die Ge-Konzentrationen zwischen 1,6 und 5,5 mg/kg betragen. Sie lagen somit deutlich über der durchschnittlichen Konzentration von 1,4–1,6 mg/kg in der Erdkruste (vgl. Kabata-Pendias 2011).

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Feuchtgrünländer signifikant mehr Ge und Nd aufwiesen als die untersuchten Ackerflächen (Abb. 2). Die durchschnittliche Cd-Konzentration in der Erdkruste beträgt 0,1 mg/kg (vgl. Kabata-Pendias 2011), der Grenzwert liegt bei 1–3 mg/kg (Alloway 2013). Die Werte der untersuchten Böden lagen mit 0,6–6,1 mg/kg Cd somit über der Konzentration in der Erdkruste und zum Teil über dem Grenzwert. Mit einer Pb-Konzentration von 72–1580 mg/kg lagen die Konzentrationen der untersuchten Standorte weit über der Konzentration in der Erdkruste (15 mg/kg) (vgl. Kabata-Pendias 2011) und auch der Grenzwert von 125–450 mg/kg wird bei den meisten Untersuchungsflächen überschritten (vgl. Alloway 2013). Lewandowski et al. (1997) zeigten, dass ein Boden mit durchschnittlicher Pb-Konzentration bei 2–300 mg/kg liegt und stark anthropogen belastete Böden bis zu 30.000 mg/kg enthalten können. Dabei muss beachtet werden, dass es sich auch in dieser Arbeit bei manchen Standorten um anthropogene Belastungen handelt. Beispielsweise sind die Blei-Konzentrationen im Raum Halsbrücke besonders auffallend, da die Konzentrationen hier am höchsten waren. Die genommenen Proben in Halsbrücke zeigen den starken Einfluss des ehemaligen Hüttengeländes für Blei-Zinn-Legierungen (Mollée 2013). Bei Ge handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um kein anthropogen eingeführtes Element und dennoch wurden statistisch signifikant höhere Konzentrationen im A-Horizont gefunden als im B-Horizont (Abb. 2). Diese Tatsache lässt vermuten, dass die deutlich höheren Konzentrationen im A-Horizont von z. B. abgestorbenem Pflanzen stammen, welche zuvor Ge akkumuliert haben. Ebenso hängt die Elementverteilung auch von Adsorptionsreaktionen ab, denn je stärker diese adsorbiert werden, desto unwahr-

scheinlicher ist die vertikale Verlagerung im Bodenprofil (Alloway & Ayres 1996). Die erhöhten Ge Konzentrationen im Oberboden könnten deshalb auch aus einer bevorzugten Adsorption von Ge an funktionale Gruppen von organischer Substanz resultieren (Wiche et al. 2018).

5.2 Bindungsform und Pflanzenverfügbarkeit von Ge und SE

5.2.1 Elementverteilung in den Bodenfraktionen

Die Konzentrationen an SE und Ge sowie deren Verteilungen in den einzelnen Fraktionen stehen in Verbindung zu den physikochemischen Eigenschaften wie beispielsweise pH, Organikgehalt und KAK, da die Verfügbarkeit der genannten Elemente im Boden von diesen Eigenschaften abhängt (Wytenbach et al. 1994). Der größte Anteil der SE im Boden konnte in Versuchen von Cao et al. (2001) und Liang et al. (2005) in der Residualfraktion gefunden werden, dabei werden von Hu et al. (2006) 70 % als Anteil genannt. Auch in den Untersuchungen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass der größte Anteil in dieser Fraktion gebunden vorliegt (Abb. 4a). Dabei waren 84-94 % des Ge sowie 50-87 % des Nd in der Residualfraktion zu finden.

Die Konzentrationen an SE in den löslichen Fraktionen gelten nach Fu et al. (2001) als besonders schwankend und vom Standort stark abhängig. In den untersuchten Böden dieser Arbeit schwankten die Konzentrationen der löslichen Fraktion zwischen 0,02 und 0,7 mg/kg bei Nd, was einem prozentualen Anteil von 0,1 bis 2,5 % entspricht. In der sequentiellen Extraktion wurde von Kurtz et al. (2002) ein Zusammenhang zwischen Ge und der silikatischen (residualen) Fraktion gefunden. Innerhalb der statistischen Auswertung wurden in dieser Arbeit sowohl für Ge als auch für Nd signifikante Korrelationen zwischen der Residualfraktion und den Gesamtkonzentrationen im Boden festgestellt (Tabelle 3). Cao et al. (2001) untersuchten auch die Korrelationen der SE innerhalb der einzelnen Fraktionen. Dabei wurden positive Korrelationen zwischen der austauschbaren Fraktion (Stufe 1) und der säurelöslichen Fraktion (Stufe 2) sowie zwischen der Residualfraktion (Stufe 6) und dem Totalgehalt nachgewiesen. In den untersuchten Böden dieser Arbeit konnte eine Wechselbeziehung zwischen der Gesamtkonzentration an Nd und der Stufe 2 sowie der Residualfraktion bestätigt werden.

Für die Gesamtkonzentration an Ge gab es Korrelationen zur Stufe 1 und zur Residualfraktion (Tabelle 2). Germanium wird im Boden in Alumosilikate, Eisenhydroxide oder organischem Bodenmaterial gebunden (Scribner et al. 2006; Wiche et al. 2018). Die, im Gegensatz zu den ersten drei Fraktionen, verhältnismäßig hohen Ge-Konzentrationen mit 0,05–0,14 mg/kg in der vierten und fünften Fraktion bestätigen diese Annahme (Abb. 4b). Außerdem gibt es Hinweise für die Komplexierung des Germaniums durch Huminsäuren (Scribner et al. 2006). In dieser Arbeit konnten jedoch keine statistisch signifikanten Korrelationen zwischen dem Gesamtgehalt an Ge und dem Humusgehalt belegt werden. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass diese Fraktion insbesondere in humusreichen Böden von besonderer Bedeutung für eine Anreicherung von Ge ist (Wiche et al. 2018).

Die Bioverfügbarkeit der SE im Boden hängt nach Liang et al. (2005) hauptsächlich von der austauschbaren Fraktion ab, welche wiederum besonders stark durch die physikochemischen Eigenschaften des Bodens beeinflusst werden. Cao et al. (2001) charakterisieren die Löslichkeit der Elemente unter sauren Bedingungen größer als unter basischen Begebenheiten. Bei einem erhöhten pH-Wert und oxidierenden Verhältnissen verändern sich auch die Konzentrationen in den Fraktionen von austauschbaren und nicht-austauschbaren Fraktionen (Cao et al. 2001). In diesem Versuch korrelierten die Elementkonzentrationen der ersten Fraktion negativ mit dem pH-Wert des Bodens. In der Studie von Xinde et al. (2000) wurde ein Anteil in der wasserlöslichen Fraktion von circa 0,1 % und in der Residualfraktion von über 60 % entdeckt. Beide Werte stimmen mit den in dieser Arbeit untersuchten Böden überein. Nach Xinde et al. (2000) haben SE eine hohe Affinität zum Organikanteil des Bodens und zu den Fe-Mn-Oxiden. Die Konzentrationen an löslichen SE im Boden steigen bei abnehmenden Fe- oder Mn-Oxiden an (Cao et al. 2001). Deshalb spielen die Fe-Mn-Oxide nach Cao et al. (2001) eine wichtige Rolle, um die Verteilung und Mobilität von SE im Boden zu untersuchen. Die signifikanten Korrelationen zwischen der Organik und der Elemente in Fraktion 4 und 5 bestätigen dies (Abb. 4). Nach Wytenbach et al. (1998) könnten die Art und die Konzentrationen der organischen Liganden den Hauptfaktor für die Verteilungsmuster sowie Fraktionsebenen der SE in den Pflanzen darstellen.

5.2.2 Pflanzenverfügbarkeit von Ge und SE

Die Gesamtkonzentration der Elemente im Boden ist durch die komplexe Chemie der Elemente kein guter Indikator für die Bioverfügbarkeit (El-Ramady 2011). Die Verteilungsmuster der SE sind in den Pflanzen anders als im Boden (Wytenbach et al. 1998). Die Elementkonzentration in den Pflanzen ist im Gegensatz zum Boden meist sehr gering (Tyler 2004). Kabata-Pendias (2011) gibt an, dass bei einer Untersuchung verschiedener Pflanzenarten in Deutschland Nd-Konzentrationen von 48 bis 330 µg/kg gemessen wurden, die Ge-Konzentrationen im Getreide betragen 0,09 bis 0,7 mg/kg (Wiche et al. 2018). Die genannten Werte kommen denen in dieser Arbeit gemessenen Konzentrationen sehr nahe. Hierbei lagen die Ge-Konzentrationen im Getreide zwischen 0,04 mg/kg und 0,21 mg/kg und die Nd-Konzentrationen zwischen 0,01 mg/kg und 0,20 mg/kg. Dennoch konnte festgestellt werden, dass die Pflanzen höhere Konzentrationen an SE akkumulieren, wenn auch mehr pflanzenverfügbare SE im Boden enthalten waren (El-Ramady 2011). So zeigten sich allerdings in den durchgeführten Untersuchungen für die Gerste statistisch signifikante Korrelationen zur Fraktion 1 und 3 sowie

Mais zur Fraktion 4 (Tabelle 3). Desweiteren hängt die Verfügbarkeit der Elemente nicht nur von den Bodenparametern ab, sondern auch von der Pflanzenart und dem Pflanzenalter (Ichihashi et al. 1992; Cao et al. 2000). Das zeigte sich auch bei den untersuchten Pflanzen, da hier Unterschiede in den Elementkonzentrationen zwischen den Arten zu verzeichnen waren. So zeigte sich RGG als guter Ge-Akkumulator, wohingegen in der Gerste mehr SE zu finden waren (vgl. Wiche et al. 2017). Jedoch ist für diese Betrachtung wichtig, dass auf den Flächen des Feuchtgrünlandes auch eine höhere Ge-Konzentration als auf den Ackerflächen vorhanden war.

Der Boden-pH, welcher durch Veränderungen des Redoxpotentials beeinflusst wird, ist einer der kritischsten Faktoren für die Aufnahme der Elemente durch Pflanzen (Adriano 2001; Alloway 2013). Obwohl es zwischen dem pH-Wert im Boden und dem SE-Gehalt in der Pflanze oftmals eine negative Korrelation gibt (Zhang & Shan 2001), konnte in dieser Arbeit entsprechendes nicht für die Gesamtheit der Pflanzen nachgewiesen werden. Lediglich für die Gerste gab es einen signifikanten Zusammenhang (Tabelle 3). Die von Cao et al. (2001) beschriebene Abnahme der Bioverfügbarkeit von SE mit steigendem pH-Wert kann mit den Ergebnissen dieser Arbeit bestätigt werden. Auch in anderen Untersuchungen zeigte sich, dass die Konzentrationen an, vermutlich pflanzenverfügbaren SE (Fraktion 1 und 2) in sauren Böden höher als in alkalischen Böden sind (Hu et al. 2006; El-Ramady 2011). Zudem können mit sinkendem pH höhere Mengen an Schwermetallen extrahiert werden (Shan et al. 2003). Auch Tyler (2004) beschreibt eine signifikant negative Korrelation zwischen den Elementkonzentrationen in den Pflanzen und dem Boden-pH. Für die Ge-Konzentrationen in den Pflanzen konnte dieser Zusammenhang ebenfalls statistisch signifikant nachgewiesen werden.

In den innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden in den Pflanzen, die auf Ackerflächen standen, niedrigere Konzentrationen an SE und Ge nachgewiesen. Jedoch konnte ein signifikanter Unterschied im Elementgehalt der Pflanzen zwischen den Acker- und Feuchtgrünlandflächen nur für Ge und nicht für die SE nachgewiesen werden. In anderen Studien sind signifikante Korrelationen mit wasserlöslichen, austauschbaren und carbonatgebundenen/säurelöslichen SE Spezies und den Konzentrationen in den Pflanzen zu finden (z. B. El-Ramady 2011). Die genannten Untersuchungen fanden bei Reis, Mais und Weizen statt und die Ergebnisse variierten je nach Pflanzenorgan und Pflanzenart. In den Untersuchungen dieser Arbeit waren die gewählten Pflanzenarten sehr ähnlich, weshalb eine gute Vergleichbarkeit vorlag. Zwischen den SE- und Ge Konzentrationen in den untersuchten Pflanzen und der wasserlöslichen, austauschbaren Fraktion (Stufe 1) wurden signifikante Korrelationen festgestellt, zur Fraktion 2 allerdings nicht (Tabelle 3). Dies folgt der allgemeinen Annahme, dass die verfügbarste Elementbindungsform für Pflanzen durch die wasserlösliche und austauschbare Elementfraktion gebildet wird (Fraktion I und II) (El-Ramady 2011). Dagegen scheint ein hoher Anteil von SE in Fraktion 3 (gebunden in organischer Bodensubstanz) die Aufnahme in Pflanzen zu verringern, was durch eine negative Korrelation zwischen Fraktion 3 und den Pflanzengehalten angezeigt wird (Tabelle 3). Allerdings können die in dieser Fraktion gebundenen Elemente durch enzymatischen Abbau der Organik wieder freigesetzt werden, sodass dieser Elementfraktion zumindest mittelfristig eine große Rolle für die Verfügbarkeit von SE zugesprochen werden muss. Diese Verbindungen zwischen C-Umsatz im Boden und Elementverfügbarkeit für Pflanzen konnte im Rahmen dieser Untersuchungen nicht erfasst werden.

Darüber hinaus wurde bisher angenommen, dass der größte Anteil von Ge und SE im Boden nicht für Pflanzen verfügbar ist, da ein großer Anteil an Silikate und Eisenoxide gebunden vorliegt (Kurtz et al. 2002, Tyler 2004). Die in dieser Arbeit gefundene Korrelation zwischen dem der Fraktion 5 und der Ge-Konzentration in den Pflanzen könnte aber als Hinweis gewertet werden, dass die untersuchten Pflanzenarten durch Prozesse in der Rhizosphäre in der Lage sind, auch auf diese Bindungsformen zugreifen zu können. Gräser wie Mais, Gerste und RGG geben über ihre Wurzeln Siderophore ab, um die Verfügbarkeit von Eisen zu verbessern (Marschner 2012). Möglicherweise wird durch diese Prozesse auch die Verfügbarkeit von Ge und SE beeinflusst, was von großer Bedeutung für die Erforschung des Boden-Pflanze-Transfers von Ge und SE sowie die Optimierung der Phytoextraktion dieser Zielelemente ist und deshalb in nachfolgenden Untersuchungen geklärt werden soll.

6. Summary

Total concentrations of Germanium (Ge) and rare earth elements (REE) in soils and soil-grown plants were measured on selected study sites in the Freiberg region (Saxony). Additionally, a sequential extraction method was used to identify element fractions in soils contributing to a soil-plant-transfer of the abovementioned elements. The total Ge concentration ranged from 1.5 to 4.5 mg/kg in soil and from 0.04 to 0.84 mg/kg in plants. The rare earth elements ranged from 15 to 58 mg/kg in soil and from 0.004 to 0.2 mg/kg in the plants. Concentrations of Ge and REEs in plants correlated significantly negatively with soil pH and positively with Fraction 1 of the sequential extraction procedure (NH₄-acetate, pH 7). This suggests a high impact of mobile and labile, mineral-bound elements in soil on the availability of Ge and REEs to plants. The results indicate that soil pH and Fraction 1 of the sequential extraction could be promising indicators to evaluate the soil-plant-transfer of Ge and REEs.

7. Literaturverzeichnis

- Adriano, D. (2001): Trace Elements in the Terrestrial Environment. Biochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. 2nd ed. Springer-Verlag.
- Alloway, B. (2013): Bioavailability of Elements in Soil. In: Selinus, O. (2013): Essentials of Medical Geology, Springer, Dordrecht.
- Alloway, B. & Ayres, D. (1996): Schadstoffe in der Umwelt: chemische Grundlagen zur Beurteilung von Luft-, Wasser- und Bodenverschmutzungen. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg.
- Cao, X., Chen, Y., Gu, Z., & Wang, X. (2000): Determination of trace rare earth elements in plant and soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. In: International Journal of Environmental Analytical Chemistry 76 (4): 295-309.
- 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.
- El-Ramady, H. (2011): Handbook of REEs. Fundamentals and Applications. Saarbrücken: LAP Lambert Acad. Publ.
- Elsner, H. (2011): Kritische Versorgungslage mit schweren Seltenen Erden – Entwicklung „Grüner Technologien“ gefährdet? In: Commodity Top News (36).
- Fu, F., Akagi, T., Yabuki, S. & Iwaki, M. (2001): The variation of REE (rare earth elements) patterns in soil-grown plants: a new proxy for the source of rare earth elements and silicon in plants. Plant and Soil 235: 53-64.
- Hu, Z., Haneklaus, S., Sparivek, G. & Schnug, E. (2006): Rare earth elements in soils. Communications in Soils Science and Plant Analysis 37: 1381-1420.
- Ichihashi, H., Morita, H. & Tusukawa, R. (1992): Rare earth elements (REEs) in naturally grown plants in relation to their variation in soils. Environmental Pollution 76: 157-162.
- Kabata-Pendias, A., 2011: Trace Elements in Soils and Plants. 4. Aufl., CRC Press.
- Kurtz, A., Derry, L. & Chadwick, O. (2002): Germanium-silicon fractionation in the weathering environment. Geochimica et Cosmochimica Acta 66: 1525-1537.
- Lewandowski, J., Leitschuh, S. & Koß, V. (1997): Schadstoffe im Boden. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Liang, T., Zhang, S., Wang, L., Kung, H.-T., Wang, Y., Hu, A. & Ding, S. (2005): Environmental biochemical behaviours of rare earth elements in soil-plant systems. Environmental Geochemistry and Health 27: 301-311.
- Marschner, H. (2012): Marschner's mineral nutrition of higher plants. 3. Auflage, Amsterdam, Boston, MA, Academic Press.
- Melcher, F. & Wilken, H. (2013): Die Verfügbarkeit von Hochtechnologie-Rohstoffen. Chemie in unserer Zeit 47: 32-49.
- Mollée, R. (2013): Altlastenprojekt Saxonia 1993–2013 – eine Retrospektive.
- OpenStreetMap®-Mitwirkende. URL: <https://www.openstreetmap.org/>.
- Schribner, A., Kurtz, A. & Chadwick, O. (2006): Germanium sequestration by soil: Targeting the roles of secondary clay and Fe-oxyhydroxides. Earth and Planetary Science Letters 243: 760-770.
- Tyler, G. (2004): Rare earth elements in soil and plant systems – a review. Plant and Soil 26: 191–206.
- Wiche, O., Székely, B., Kummer, N.-A., Heinemann, U. & Heilmeyer, H. (2014): Analysis of bioavailable Ge in agricultural and mining-affected-soils in Freiberg area (Saxony, Germany). Geophysical Research Abstracts 16, EGU2014-2185.
- 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.
- Wiche, O., Székely, B., Moschner, C. & Heilmeyer, H. (2018): Germanium in the soil-plant system – a review. Environmental Science and Pollution Research 25: 31938-31956.
- Wytenbach, A., Furrer, V., Schleppe, P. & Tobler, L. (1998): Rare earth elements in soil and in soil-grown plants. Plant and Soil 199: 267-273.
- Xinde, C., Xiaorong, W. & Guiwen, Z. (2000): Assessment of the bioavailability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis. Chemosphere 40: 23-28.
- Zhang, S. & Shan, X. (2001): Speciation of rare earth elements in soil and accumulation by wheat with rare earth fertilizer application. Environmental Pollution 112: 395-405.

Anschrift der Autorin:

Viola Zertani: E-Mail: viola.zertani@web.de.