



SN-CZ-Plus

Interreg



Kofinanciert von
der Europäischen Union
Spolufinancováno
Evropskou unií

Sachsen – Tschechien | Česko – Sasko

Interreg Sachsen – Tschechien 2021-2027

Interreg Česko – Sasko 2021-2027



HZDR
HELMHOLTZ ZENTRUM
DRESDEN ROSSENDORF



ČESKÁ
GEOLOGICKÁ
SLUŽBA

HiF
HELMHOLTZ-INSTITUT FREIBERG
FÜR RESSOURCENTECHNOLOGIE



Phytogeochemie als umweltschonende und nicht-invasive Explorationsmethode

Dr. Solveig Pospiech, Lucija Dujmovic



Einleitung





Pflanzen als Indikatoren für den geologischen Untergrund

Georgius Agricola in „**De re metallica**“
(1556):

„Schließlich muß man auf die Bäume achten, deren Blätter im Frühling bläulich oder bleifarben sind, deren Zweigspitzen vornehmlich schwärzlich oder sonst unnatürlich gefärbt sind ... auch wächst auf einer Linie, in der sich ein Gang erstreckt, ein gewisses Kraut oder eine gewisse Pilzart ... dies sind die Hilfsmittel der Natur, durch die Gänge gefunden werden“

Franz Unger in „**Über den Einfluß des Bodens auf die Verteilung der Gewächse**“
(1836):

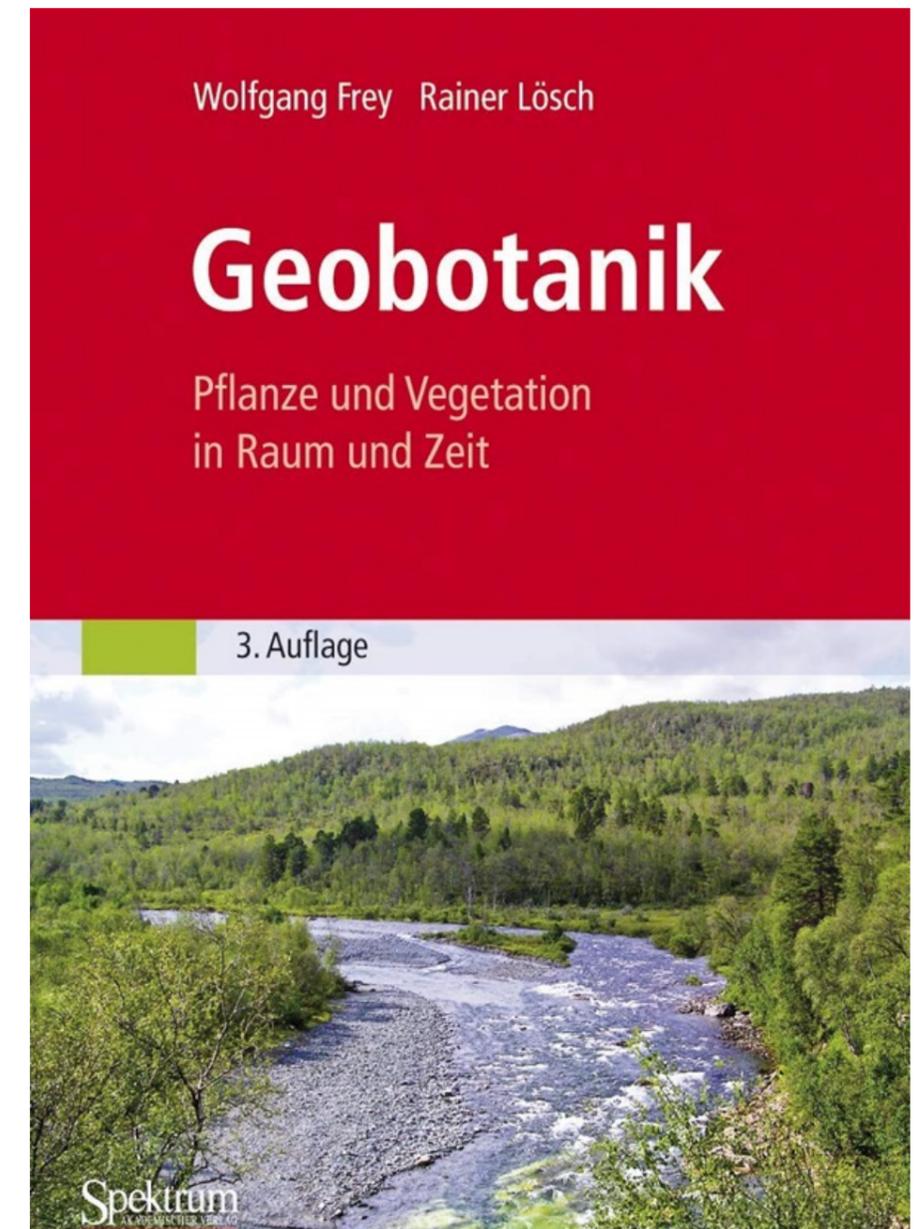
direkter Zusammenhang zwischen
Vegetation, Boden und Gestein

Pflanzen als Indikator für Geologie

Moderne Wissenschaft: **Geobotanik**

Teilgebiet: **Geobotanische Erkundung**

- Nutzt die Zusammensetzung und den Gesundheitszustand der umgebenden Pflanzenwelt, um potenzielle Rohstoffvorkommen zu finden
- Grundprinzip: Die Nährstoff- und Mineralienzusammensetzung des Bodens beeinflusst die Art und den physischen Zustand der Pflanzenwelt.
- Methoden: Identifizierung von Indikatorpflanzen, Fernerkundung (Luft- und Satellitenbilder)
- Beispiele: Geobotanik wurde eingesetzt, um Rohstoffe wie z. B. Kupfer, Gold und Uran zu finden
- Nachteile: Elementkonzentration muss hoch genug sein um das Ökosystem sichtbar zu beeinflussen



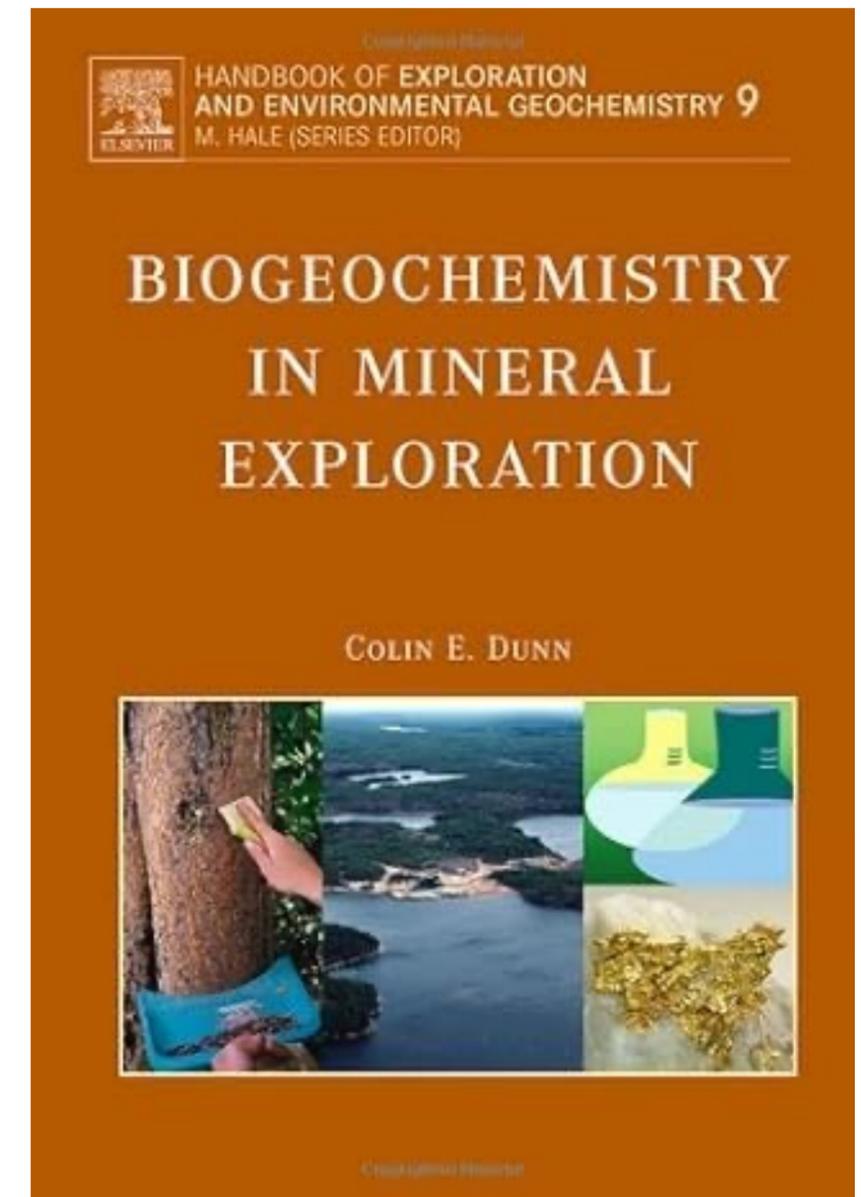
Pflanzen als Indikator für Geologie

Biogeochemische Erkundung ≠ Geobotanik

Biogeochemische/Phytogeochemische Erkundung:
Elementanalyse (ICP-MS/OES) + Datenanalyse

Herausforderungen:

- Jedes Pflanzenmaterial hat eine charakteristische Zusammensetzung
- Elementzusammensetzung ist ein multivariates Merkmal
- Analytik braucht angepasste Methoden





Phytogeochemie





Begriffe

Phytogeochemie:

- Synonym zu Biogeochemie
- “Biogeochemie” kann auch für andere Fachgebiete stehen
- Ausschliesslich Anorganik mit Schwerpunkt auf metallischen Elementen

Ionome:

„[...] ist die Zusammensetzung der Mineralstoffe und Spurenelemente eines Organismus und stellt die anorganische Komponente zellulärer und organismischer Systeme dar“ (Salt et al., 2008).



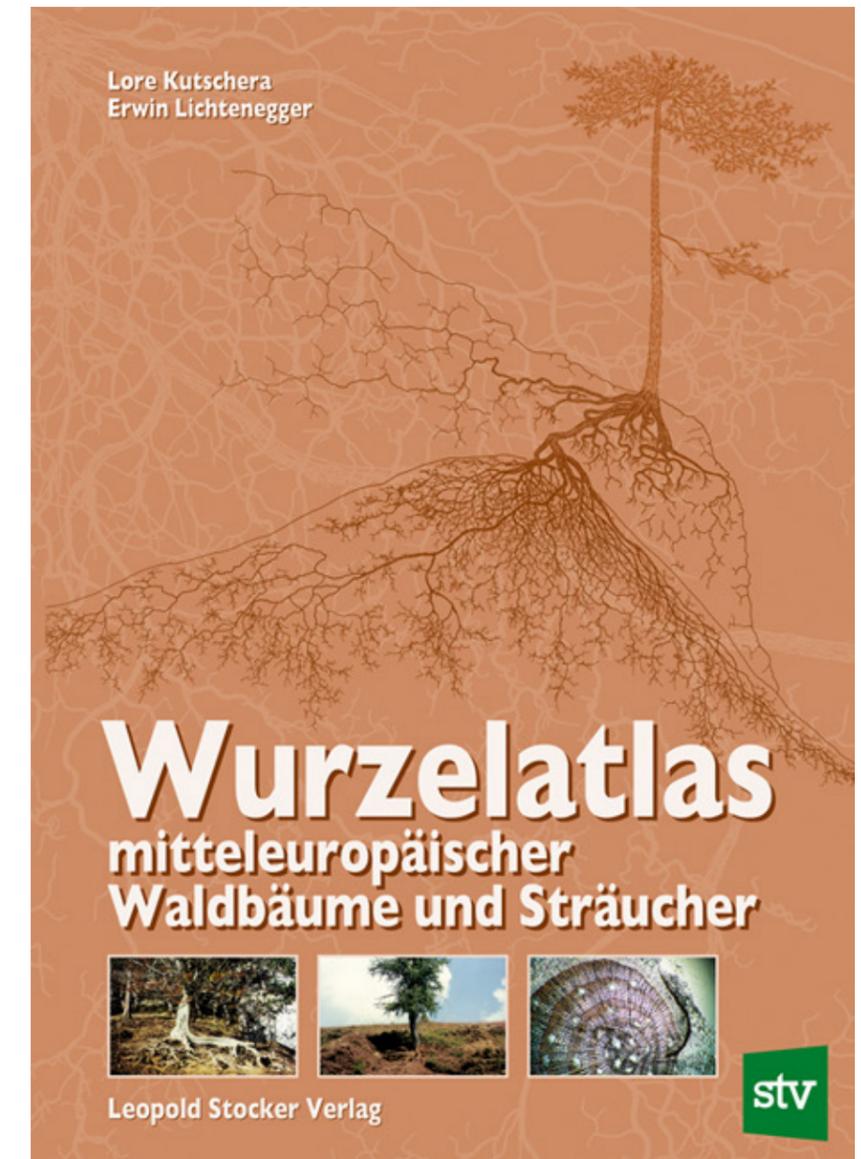
Motivation

Gebiete:

- Zu wenig Aufschlüsse
- Kein beprobbarer Boden vorhanden (blockiges/steiles Gelände)
- Transportiertes Bodenmaterial

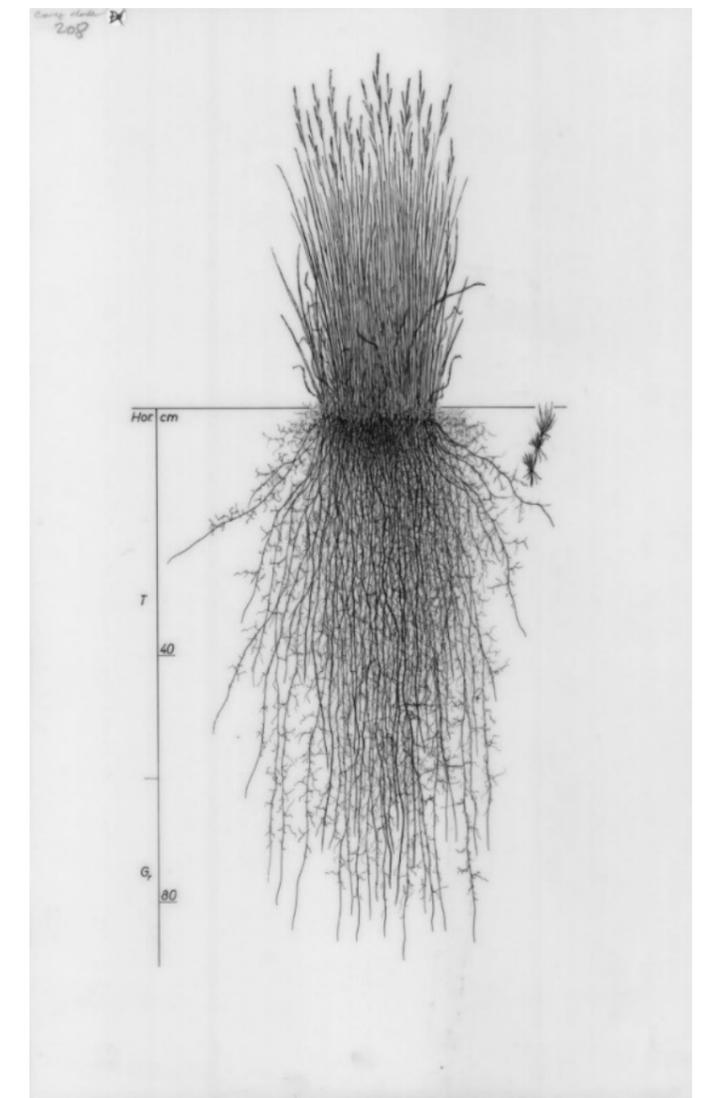
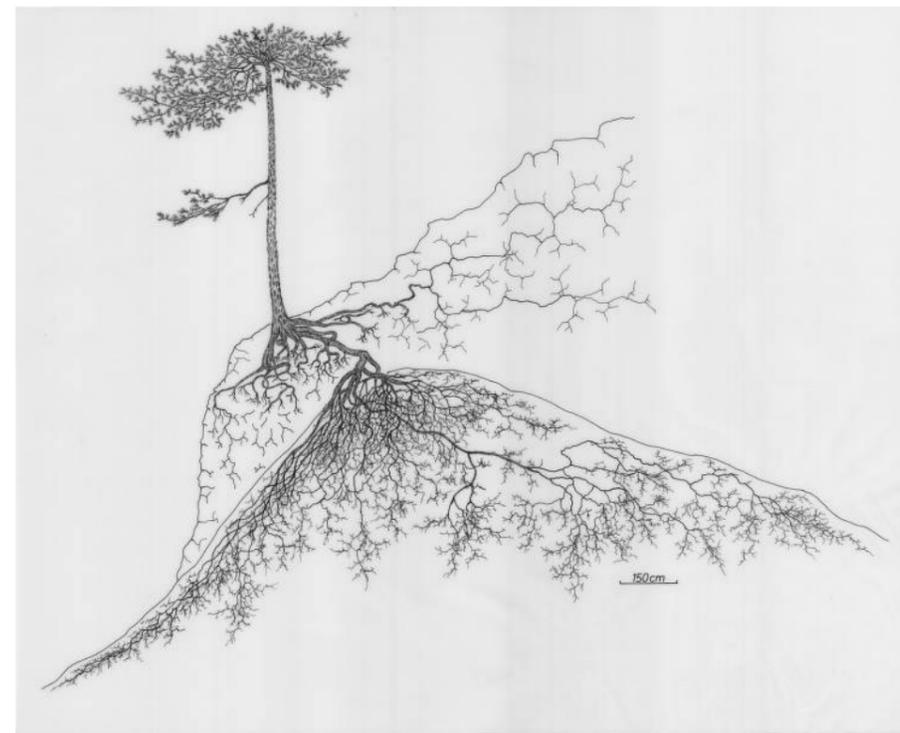
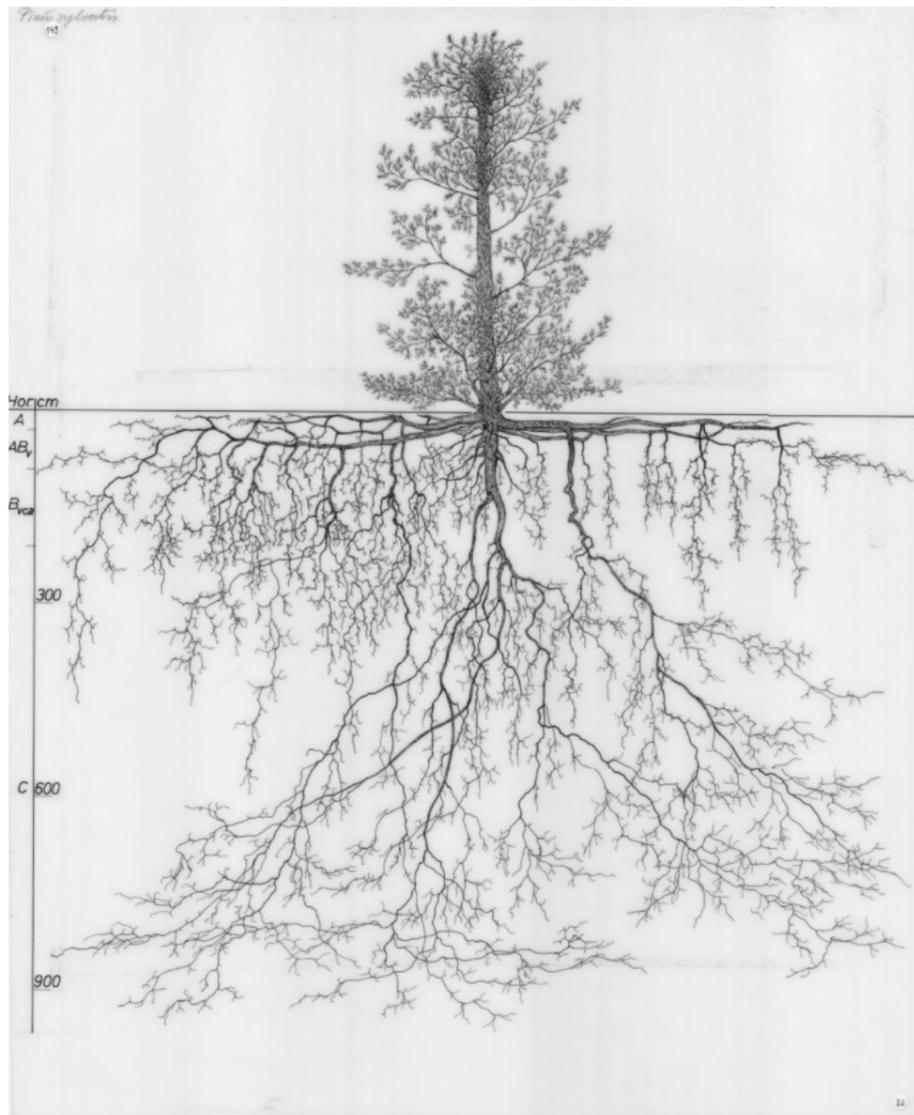
Vorteile:

- Pflanzen integrieren durch Wurzelballen über ein größeres Bodenvolumen
- Pflanzen nehmen bevorzugt mobile Ionen auf
- Pflanzen können Minerale anlösen, bzw. Elemente mobilisieren
- Ionome bildet den geologischen Hintergrund ab



Beispiele aus dem Wurzelatlas

Kutschera und Lichtenegger, 2013

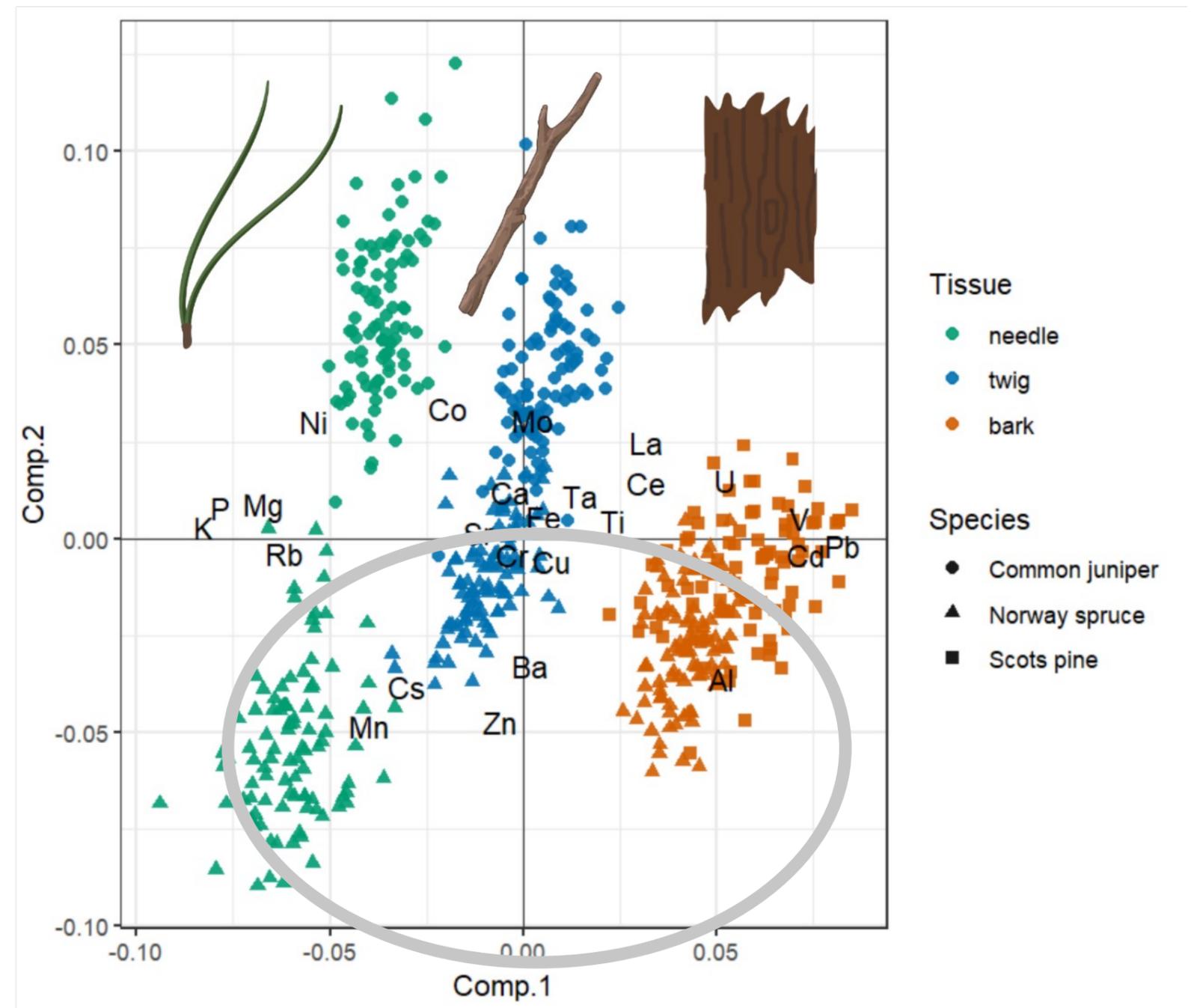


Herausforderungen

Elementverhältnisse abhängig von Pflanzenmaterial

Faktoren:

- Art
- Unterart
- C3/C4 Photosyntheseart
- Alter
- Pflanzenorgan
- Alter des Pflanzenteils/Organs
- Wachstumsbedingungen des Organs (Licht/Schatten)
- ...



Herausforderungen

Elementverhältnisse abhängig von
Pflanzenmaterial

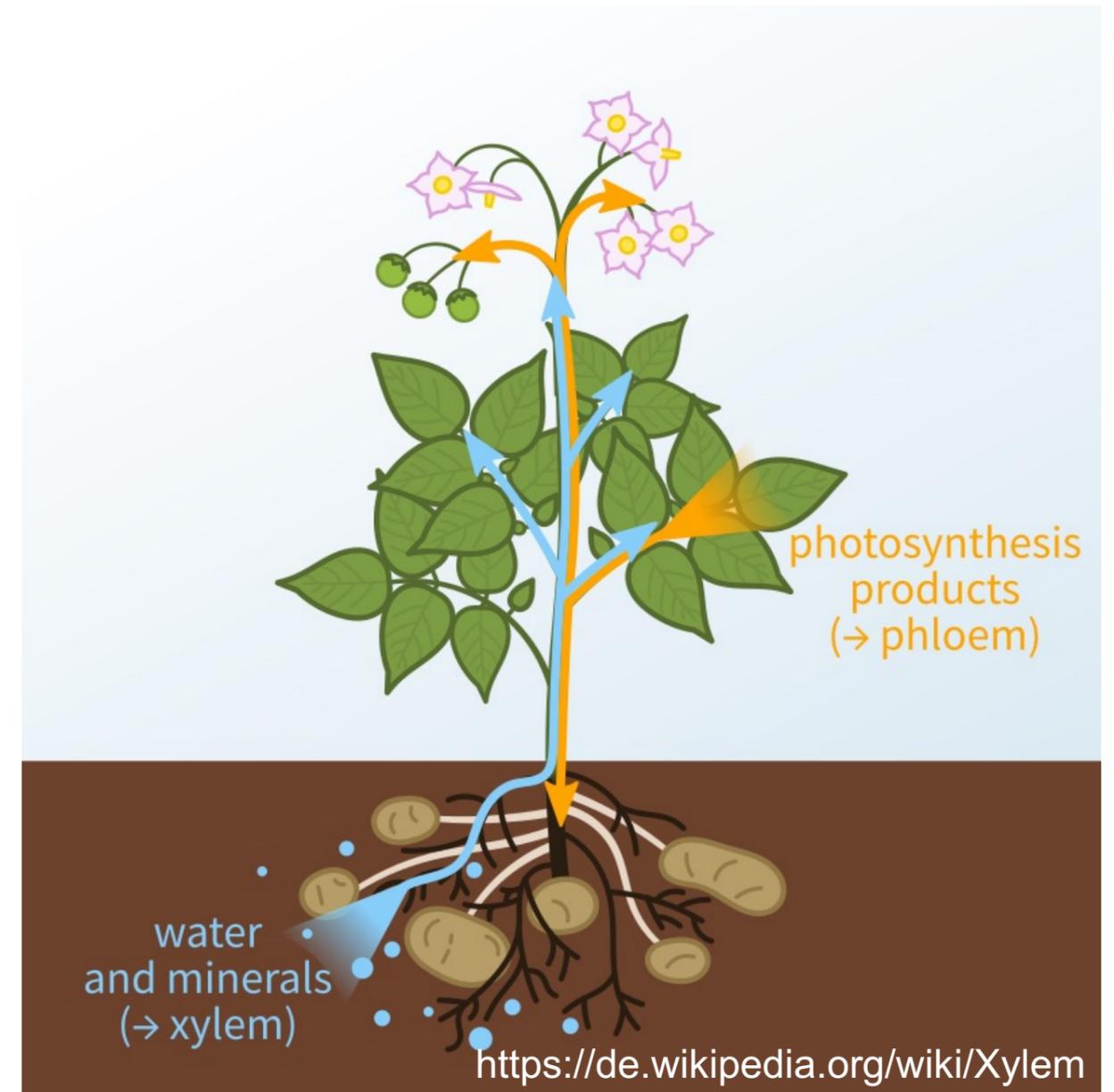
Wasserleitsysteme von Gefäßpflanzen:

Xylem (Holzteil):

- Dient Transport und der Verteilung des Wassers sowie der in diesem gelösten Mineralien.
- Von Wurzel in Blätter

Phloem:

- Dient der Translokation der bei der Photosynthese gebildeten löslichen organischen Verbindungen (Zucker)
- Mobil: S, N, P, K, Mg, Cl
- Eingeschränkt mobil: Fe, Zn, Cu, B, Mo
- Immobil: Ca, Mn



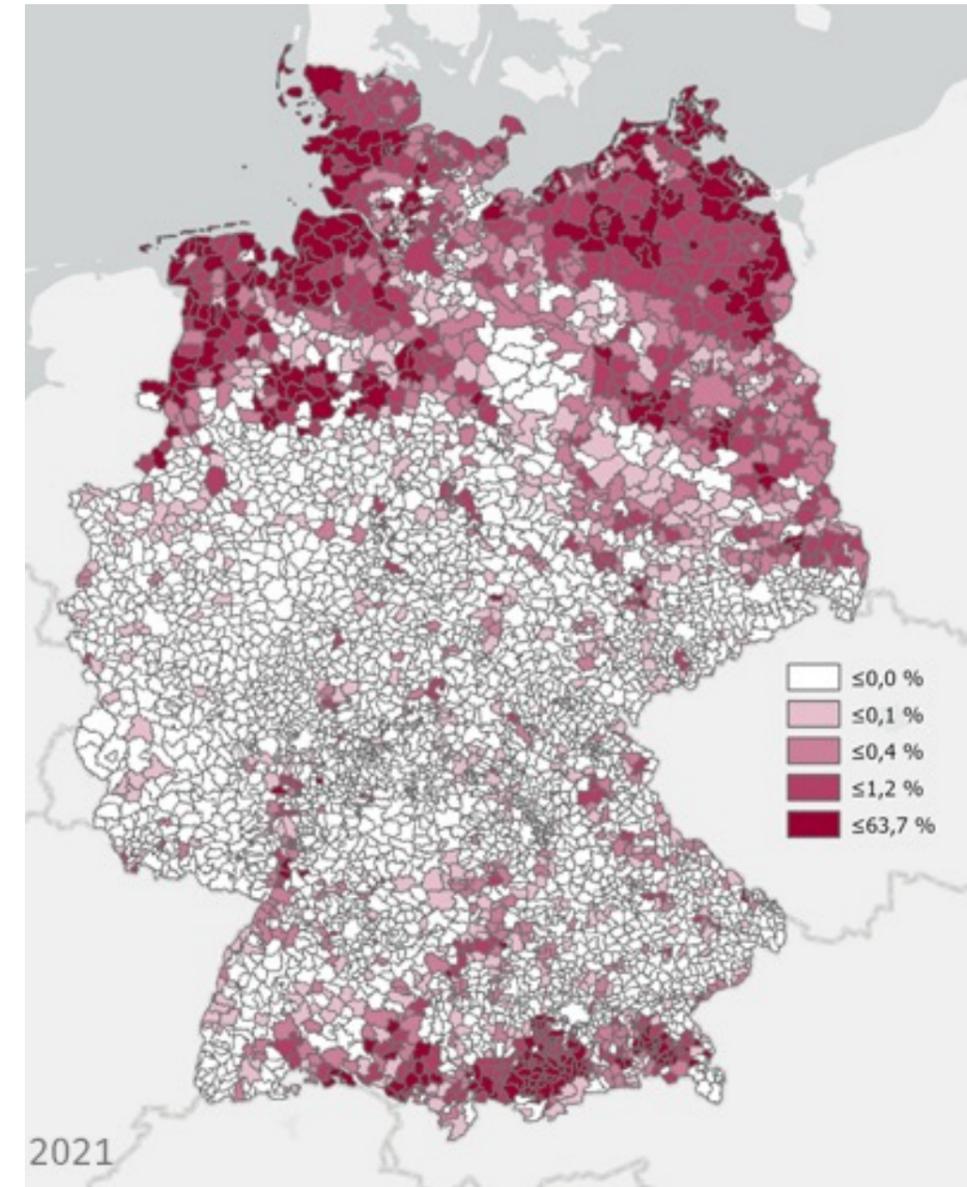
Herausforderungen

Verfügbarkeit von Arten in einem Gebiet

Beeinflusst durch:

- Wasserverfügbarkeit
- Art des Bodens
- Chemie des Bodens
- Bewirtschaftung
- Klima

→ **Bias durch Verfügbarkeit**



Feuchtgebieteatlas –
Quelle: Statistisches Bundesamt



Herausforderungen

Vergleichbarkeit

Ionome wird beeinflusst durch:

- Jahreszeiten: Wachstumsperiode, Verfügbarkeit von Organen
- Düngung: Nährstoffversorgung, Eintrag Spurenelemente
- Bewässerung: Photosyntheseaktivität, Elementeintrag
- Beprobung: Zeitpunkt in Wachstumsperiode, Organ(anteile)
- Bodenparameter: Eh-pH, organischer Anteil





Beprobung





Einleitung

Zweck der Beprobung

- Geochemische Karte
- Auffinden/Begrenzen einer Anomalie
- Hypothesen bestätigen/widerlegen

Qualität der Beprobung

- Wahl des Pflanzenmaterials
- Kontaminationsfreie Beprobung
- Geländebeobachtungen
- Varianz abbilden/bestimmen
- Messung von Co-Parametern





Einleitung

Zweck der Beprobung

- Geochemische Karte
- Auffinden/Begrenzen einer Anomalie
- Hypothesen bestätigen/widerlegen

Qualität der Beprobung

- Wahl des Pflanzenmaterials
- Kontaminationsfreie Beprobung
- Geländebeobachtungen
- Varianz abbilden/bestimmen
- Messung von Co-Parametern



Wahl des Pflanzenmaterials

- Räumliche Verfügbarkeit
 - Häufigkeit
 - Verteilung
 - Variabilität
- Jahreszeitliche Verfügbarkeit
- Weitere Arten mit ähnlichen Eigenschaften, aber anderen Abdeckungsgebiet

Elemente im Fokus: In welchen Pflanzenteilen sind sie angereichert?

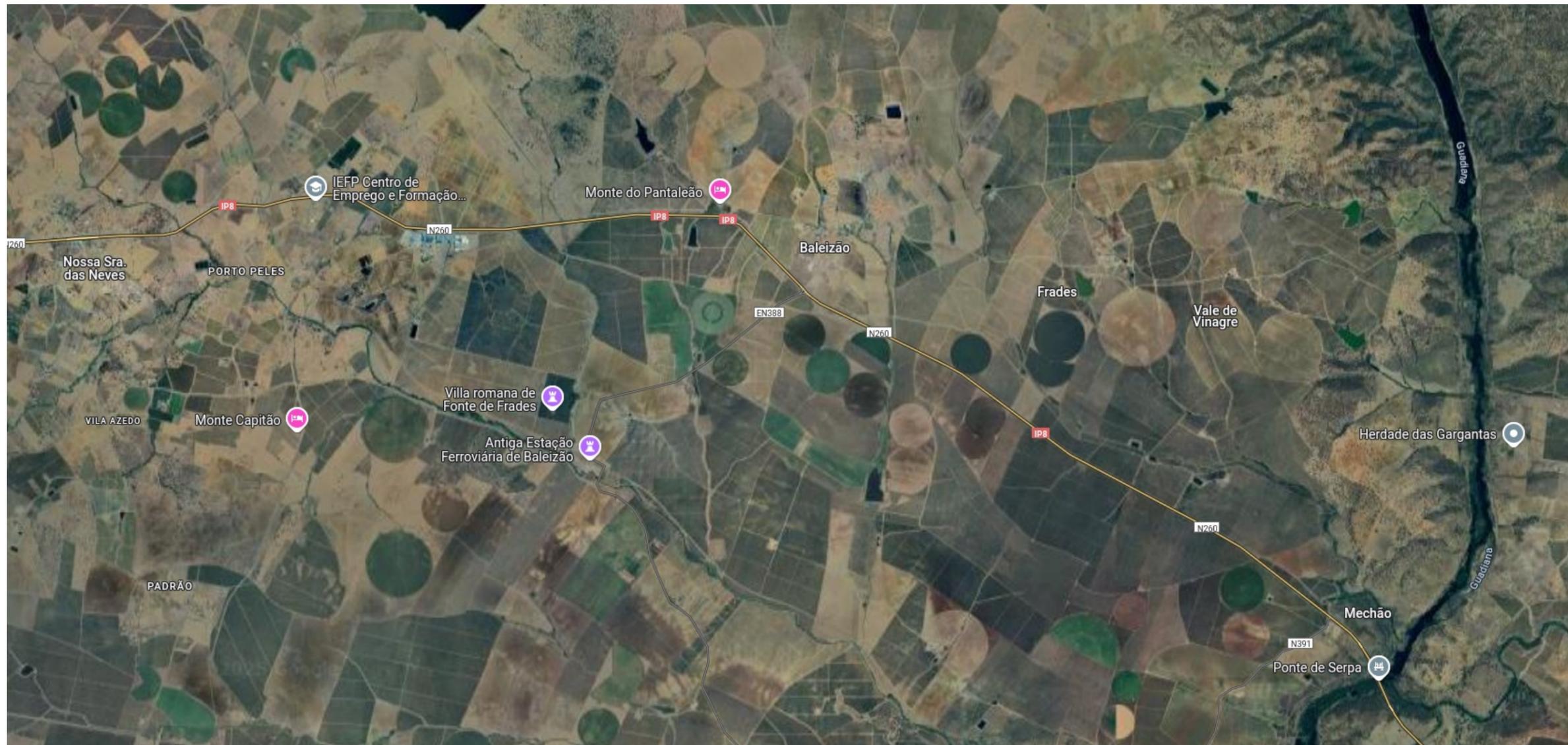
Verfügbarkeit

Beispiel Beja - Südportugal



Verfügbarkeit

Beispiel Beja - Südportugal



Verfügbarkeit

- Erfahrung aus ähnlichen Gebieten
- Fernerkundung
- Biologische Kartierung
- Forstliche Karten
- Historische Satellitenbilder

- Fotos:
 - Google street view (Beispiele hier zu sehen)
 - Social media

- Besuch des Gebietes
 - unabdingbar für kleinere Pflanzen
 - Realistischere Abschätzung



Wahl des Pflanzenteils

Xylem (Holzteil):

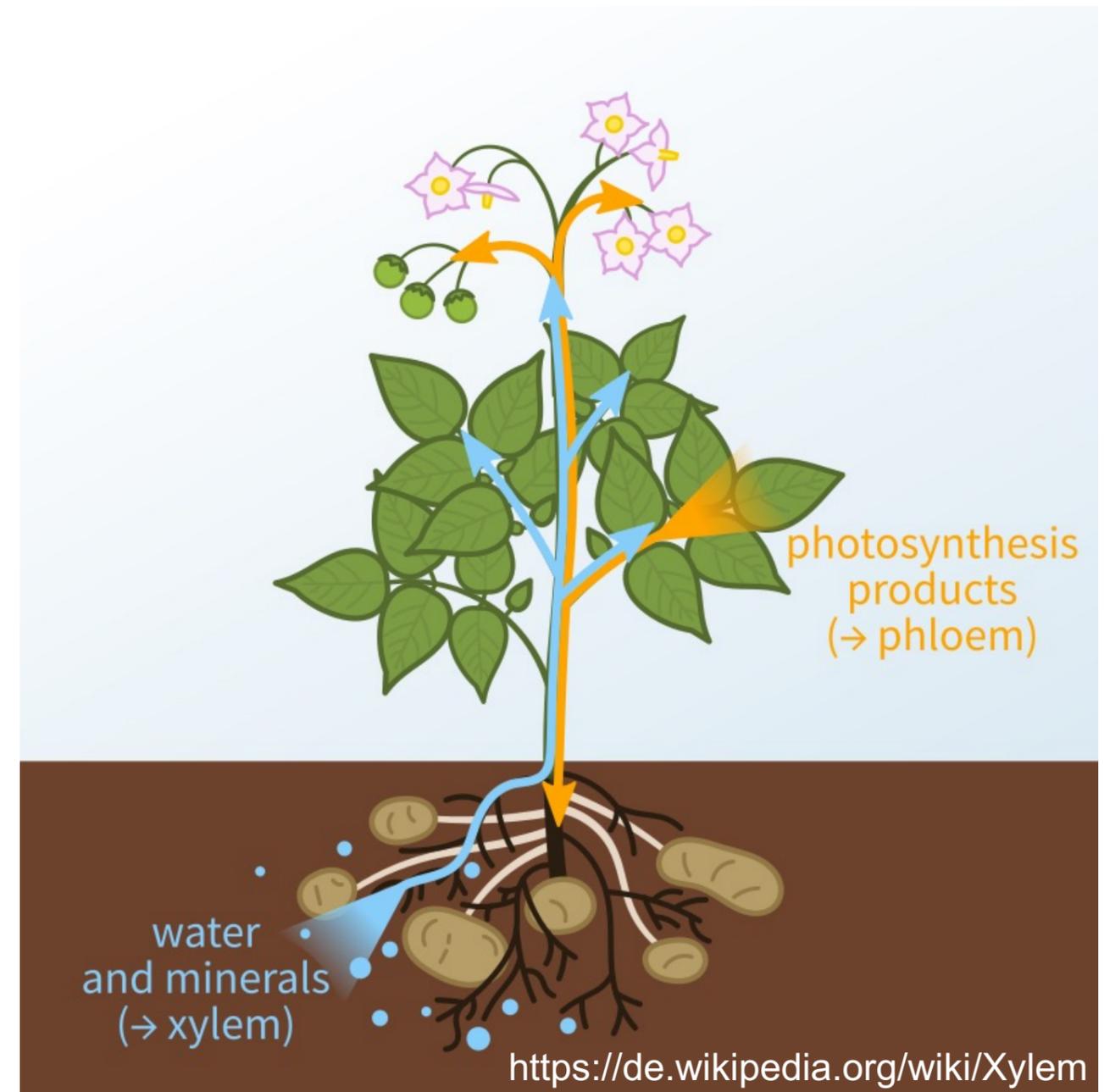
- Dient Transport und der Verteilung des Wassers sowie der in diesem gelösten Mineralien.

Phloem:

- Dient Translokation der bei der Photosynthese gebildeten löslichen organischen Verbindungen (Zucker)
- Mobil: S, N, P, K, Mg, Cl
- Eingeschränkt mobil: Fe, Zn, Cu, B, Mo
- Immobil: Ca, Mn

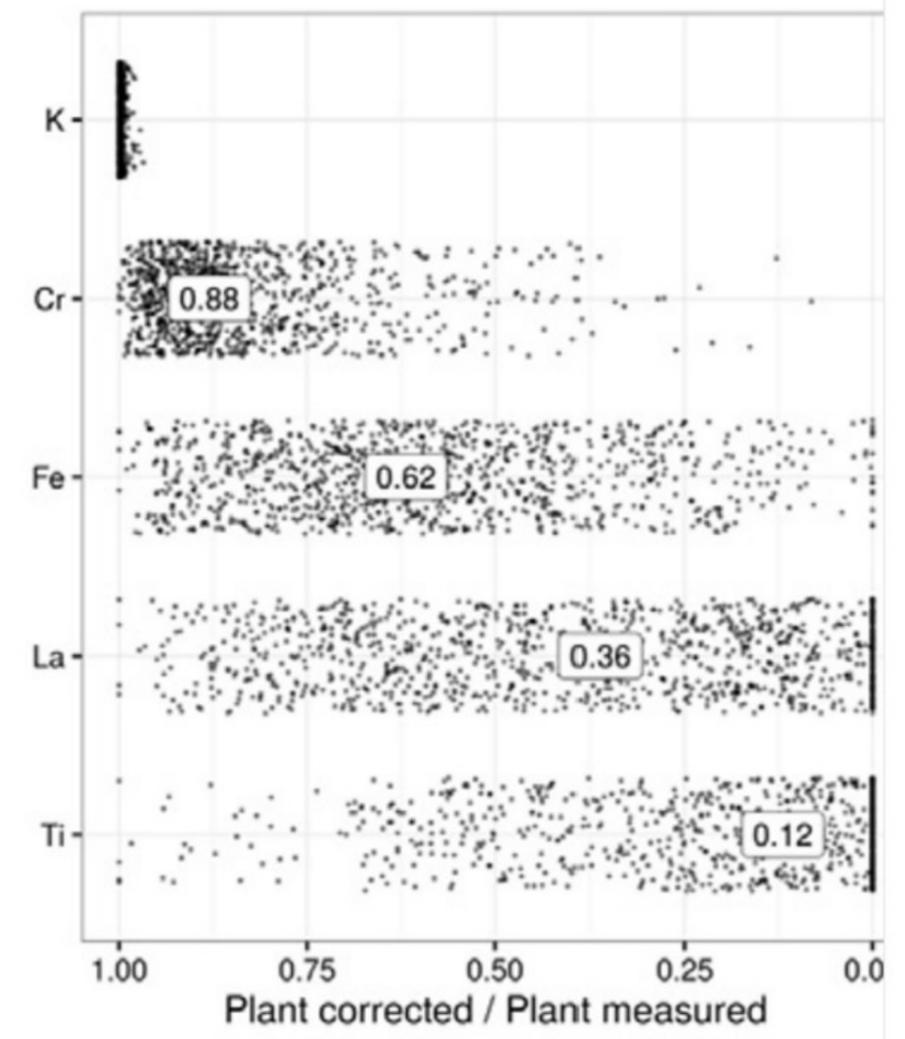
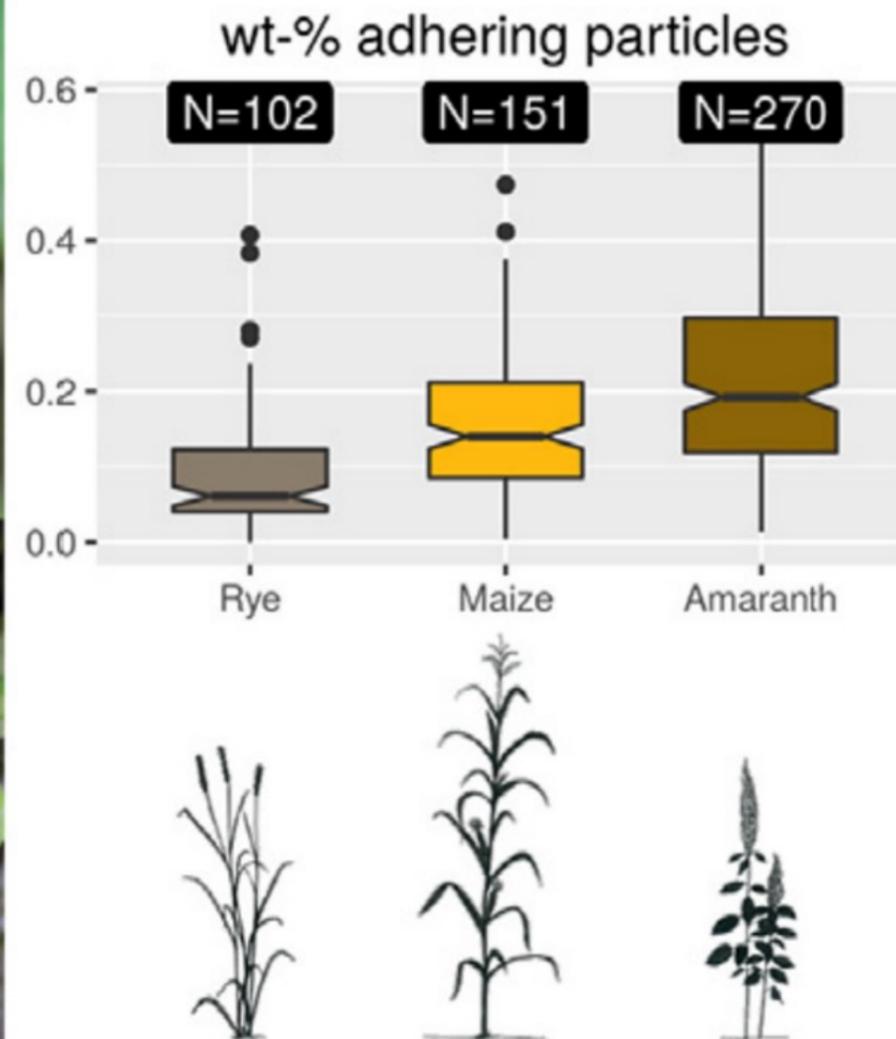
Vakuole/Rinde:

"Mülleimer"



Vermeidung von Kontamination

Alteration of trace element concentrations in plants by adhering particles (Pospiech, Fahlbusch et. al, 2017)





Vermeidung von Kontamination

Boden, Gerätschaften, Organik, etc.

- Handschuhe
- Kein Kontakt mit dem Boden
- Auf sekundäre Kontamination achten!
- Buffer zone zu Strassen oder anderen Staubquellen





Geländebeobachtungen

- Terrain
- Boden
- Pflanzenbestand + ökologische Faktoren, Wüchsigkeit
- Anthropogene Einflüsse
- “Edge effects”
- Sonstiges (Pests, Krankheiten, etc.)



Varianz abbilden

Räumliche Varianz

→ Geländereplika

- Randomisierte Replika -> durchschnittliche Varianz
- Gezielte Replika -> maximale oder minimale Varianz
- Kurze Distanz: 20 – 30 m
- Mittlere Distanz: 30 – 50 m

Pflanzenphysiologische Varianz

→ Pflanzen unterschiedlichen Alters oder unterschiedlicher Standorte beproben

Jahreszeitliche/ Zeitliche Varianz

→ Zu einem anderen Zeitpunkt Beprobung (teilweise) wiederholen



Messung weiterer Parameter

Boden

- Bodenfeuchte
- pH
- Eh
- Mineralzusammensetzung
- Korngrößenverteilung

Pflanzenalter und weitere Pflanzenparameter

Sonstiges

Tageszeitpunkt, Wetter, Klima, Hangneigung, Ausrichtung des Hanges





Analytische Methoden





Überblick

Vorbereitung:

- Presslinge
- Nass-chemische Methoden
- Keine Vorbereitung

Messung:

- ICP-MS
- ICP-OES
- LIBS (Laser-induced break-down spectroscopy)
- RFA
- ...



Aufbereitung

Arbeitsschritte:

1. Trocknen

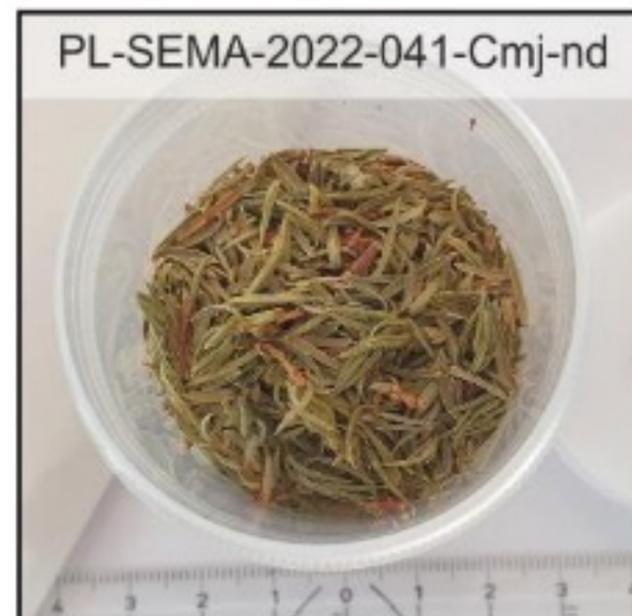
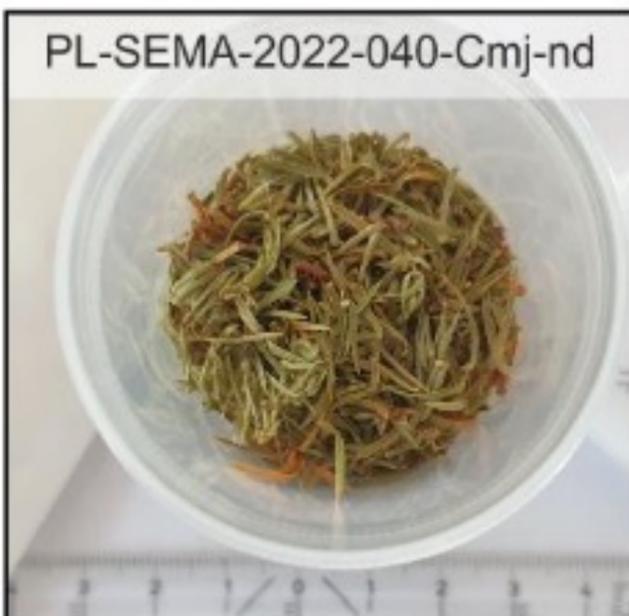
- Absolut sauberer Trockenschrank
- Ca. 60°C – 80°C
- 24h – 60h



Aufbereitung

Arbeitsschritte:

1. Trocknen
2. Trennen:
 - Entnadeln/Entblättern
 - Mit Handschuhen
 - Handschuhe regelmässig wechseln/reinigen



Quelle: Analysebericht MASA GmbH

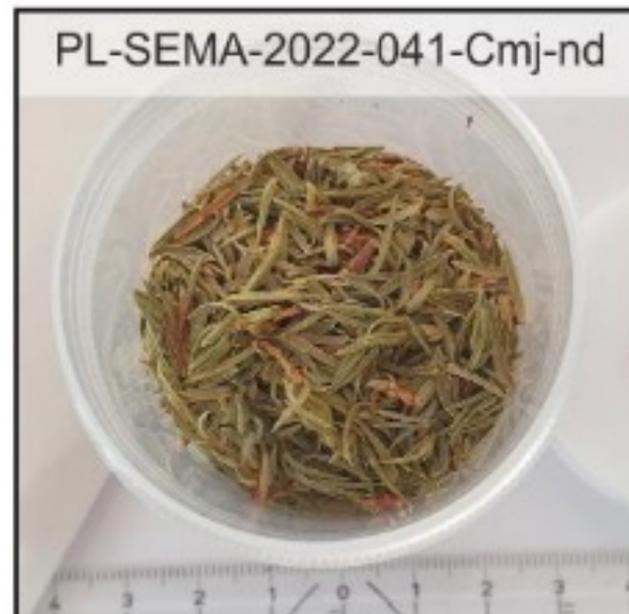
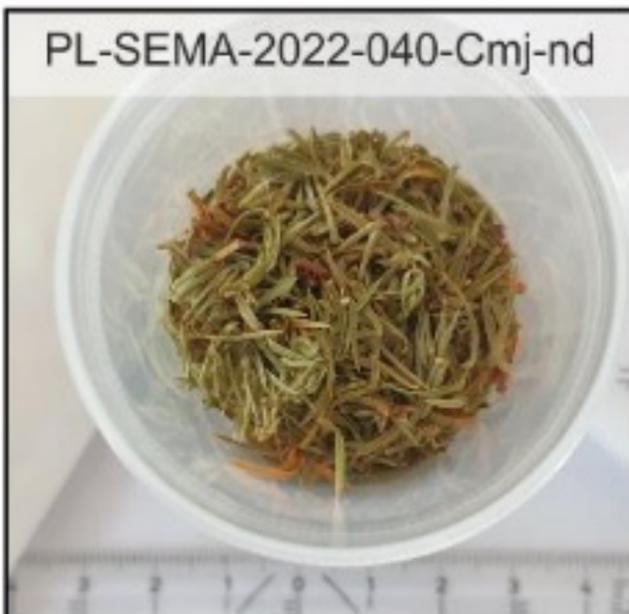
www.sn-cz2027.eu

Aufbereitung

Arbeitsschritte:

1. Trocknen
2. Trennen:
 - Entnadeln/Entblättern
 - Mit Handschuhen
 - Handschuhe regelmässig wechseln/reinigen

Warum nicht Pflanzenmaterial waschen/reinigen?



Quelle: Analysebericht MASA GmbH

www.sn-cz2027.eu



Aufbereitung

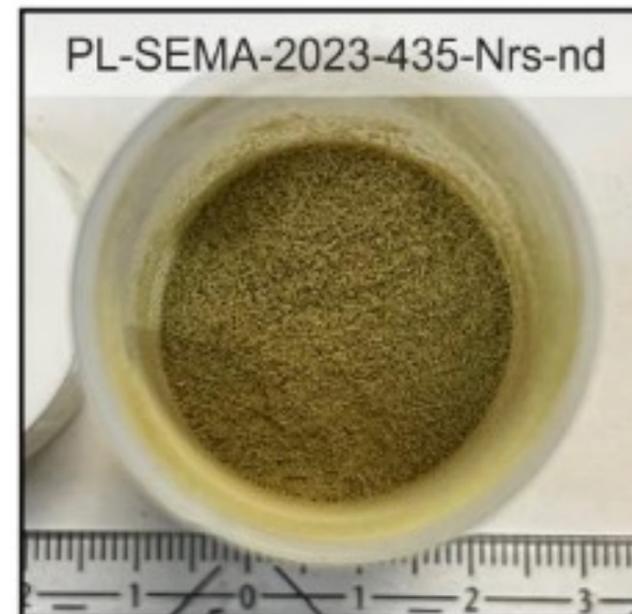
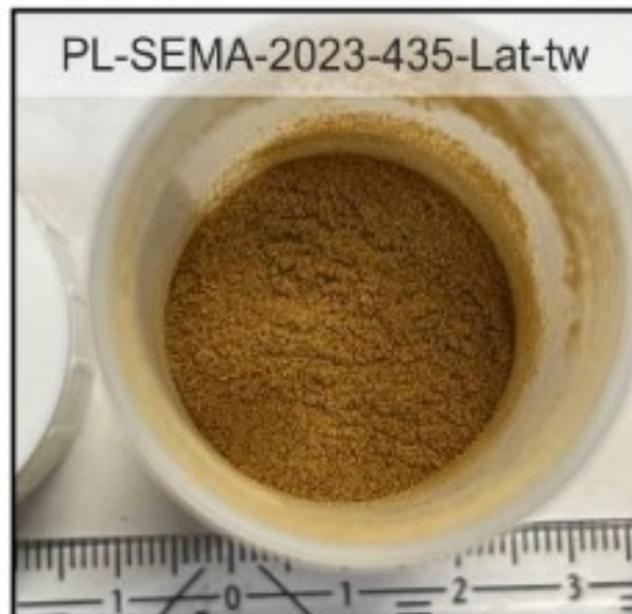
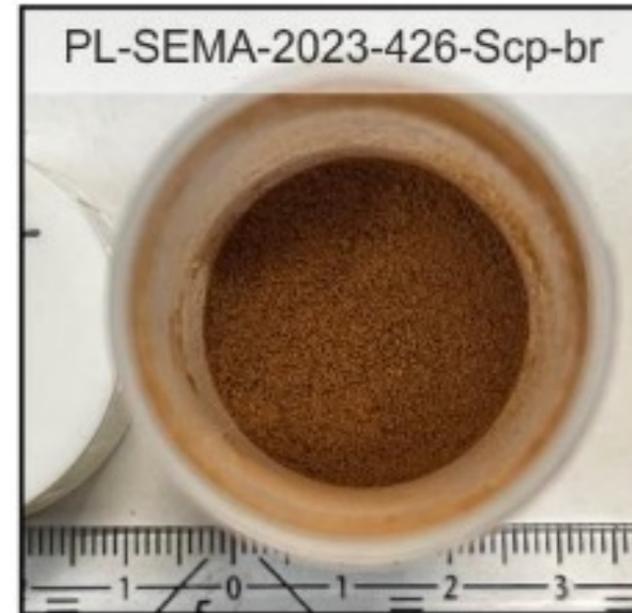
Arbeitsschritte:

1. Trocknen

2. Trennen

3. Malen:

- Metallabrieb vermeiden
- Andere Kontaminationsquellen vermeiden (Stäube im Labor)
- Mind. 2 Esslöffel Material
- Analysefeines Pulver



Quelle: Analysebericht MASA GmbH

www.sn-cz2027.eu



Aufbereitung

Nass-chemische Methode

Arbeitsschritte:

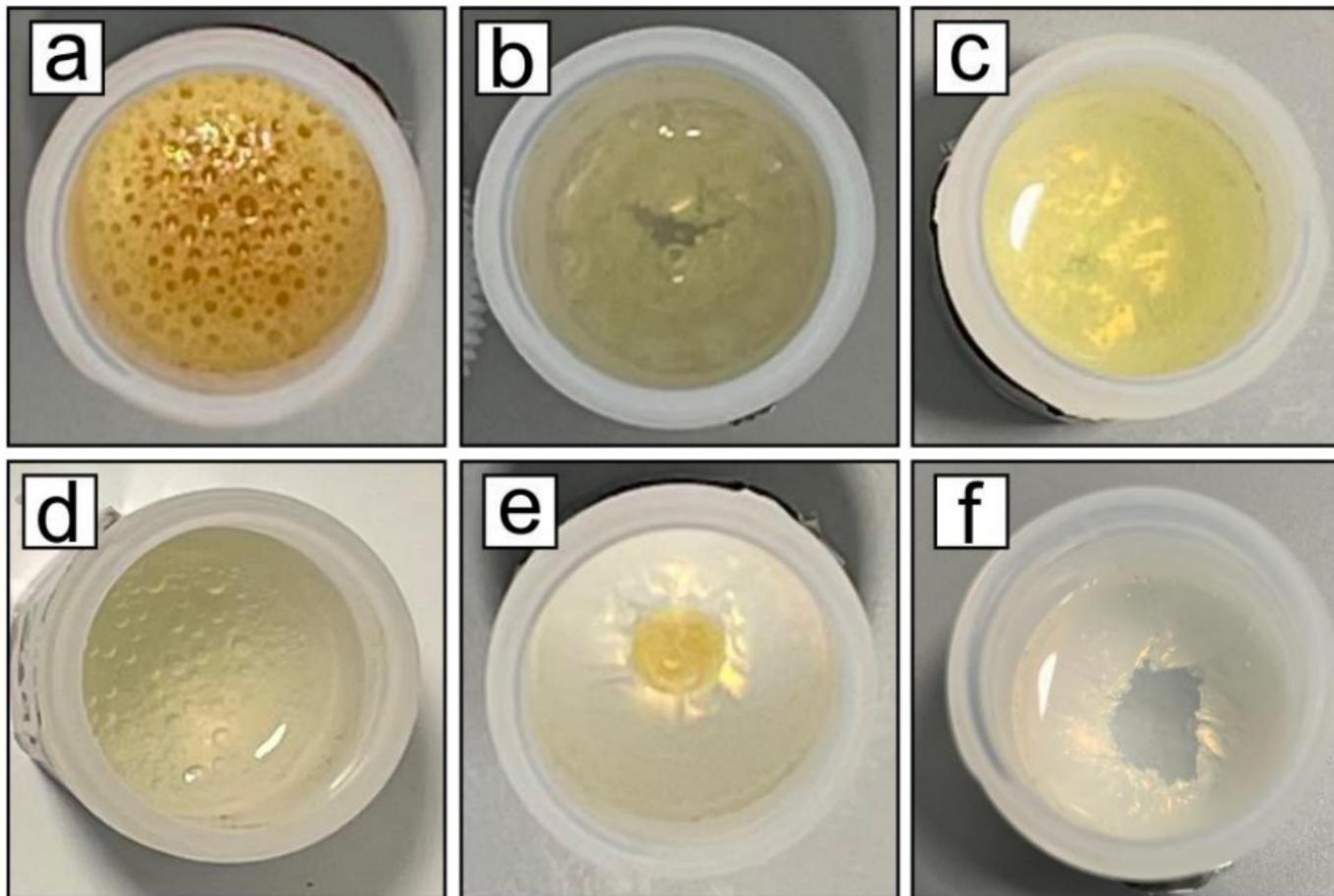
1. Trocknen

2. Trennen

3. Malen

4. Randomisieren und Aufschliessen:

- Keine Rückstände
- Klare Lösung (keine Färbung mehr)
- Keine Ausfällungen



Quelle: Analysebericht MASA GmbH



Messung

- Standards, Referenzmaterialien
- Hohen Organikanteil beachten
- Testmessungen
- Nachweisgrenzen





Mathematische und statistische Methoden

Compositional Data Analysis





Motivation

Fragestellung für Pflanzen als Explorationsmethode

1. Veränderung der Absolutgehalte in Zielelementen
2. Veränderung der Absolutgehalte in mehreren Elementen gleichzeitig
3. Veränderung der (log) Elementverhältnisse für Zielelemente
4. Veränderung der (log) Elementverhältnisse (change of element pattern)





Motivation

Fragestellung für Pflanzen als Explorationsmethode

1. Veränderung der Absolutgehalte in Zielelementen
 - Anwendungsmöglichkeit: starke geochemische Anomalie im Untergrund
 - Bedingung: Zielelement ist mobil, oder kann von Pflanzen herausgelöst und aufgenommen werden
 - Nachteil: stark eingeschränkter Anwendungsbereich
2. Veränderung der Absolutgehalte in mehreren Elementen gleichzeitig
3. Veränderung der (log) Elementverhältnisse für Zielelemente
4. Veränderung der (log) Elementverhältnisse (change of element pattern)





Motivation

Fragestellung für Pflanzen als Explorationsmethode

1. Veränderung der Absolutgehalte in Zielelementen
Fazit: klassisches Datenhandling, sehr eingeschränkt nutzbar
2. Veränderung der Absolutgehalte in mehreren Elementen gleichzeitig
 - Anwendungsmöglichkeit: geochemische Anomalie oder deutliche Veränderung der Lithologie
 - Bedingung: Vergleichbares Pflanzenmaterial (zwischen Proben, zwischen Zeiträumen)
 - Nachteil: Interpretation abhängig von u.a. Vitalität der Pflanze, d.h. CHNO-Gehalt
3. Veränderung der (log) Elementverhältnisse für Zielelemente
4. Veränderung der (log) Elementverhältnisse (change of element pattern)





Motivation

Fragestellung für Pflanzen als Explorationsmethode

1. Veränderung der Absolutgehalte in Zielelementen
Fazit: klassisches Datenhandling, sehr eingeschränkt nutzbar
2. Veränderung der Absolutgehalte in mehreren Elementen gleichzeitig
Fazit: klassisches multi-variates Datenhandling, eingeschränkt nutzbar, Gefahr von Scheinkorrelationen
3. Veränderung der (log) Elementverhältnisse für Zielelemente
 - Anwendungsmöglichkeit: geochemische Anomalie im Untergrund
 - Bedingung: Zielelement ist mobil
 - Nachteil: Ambiguität der Interpretation der Elementverhältnisse
4. Veränderung der (log) Elementverhältnisse (change of element pattern)





Motivation

Fragestellung für Pflanzen als Explorationsmethode

1. Veränderung der Absolutgehalte in Zielelementen
Fazit: klassisches Datenhandling, sehr eingeschränkt nutzbar
2. Veränderung der Absolutgehalte in mehreren Elementen gleichzeitig
Fazit: klassisches multi-variates Datenhandling, eingeschränkt nutzbar, Gefahr von Scheinkorrelationen
3. Veränderung der (log) Elementverhältnisse für Zielelemente
Fazit: Einfachste Methode für compositional coherent Datenhandling, eingeschränkt nutzbar
4. Veränderung der (log) Elementverhältnisse (change of element pattern)
 - Anwendungsmöglichkeit: für alle Fragestellungen, ausser Massenbilanzen
 - Bedingung: Anwendung von *Compositional Data Analysis* Methoden
 - Nachteil: Aufwendigeres mathematisches Framework (multi-variate compositional)





Motivation

Fragestellung für Pflanzen als Explorationsmethode

1. Veränderung der Absolutgehalte in Zielelementen
Fazit: klassisches Datenhandling, sehr eingeschränkt nutzbar
2. Veränderung der Absolutgehalte in mehreren Elementen gleichzeitig
Fazit: klassisches multi-variates Datenhandling, eingeschränkt nutzbar, Gefahr von Scheinkorrelationen
3. Veränderung der (log) Elementverhältnisse für Zielelemente
Fazit: Einfachste Methode für compositional coherent Datenhandling, eingeschränkt nutzbar
4. Veränderung der (log) Elementverhältnisse (change of element pattern)
Fazit: Compositional coherent Datenhandling, aufwendiger (multi-variate), breites Anwendungsfeld





Compositional Data Analysis (CoDa)

Einleitung

Definition:

- Quantitative Beschreibungen der Teile eines Ganzen
- Relative Informationen
- Konstante Summe aller Teile





Compositional Data Analysis (CoDa)

Einleitung

Definition:

- Quantitative Beschreibungen der Teile eines Ganzen
- Relative Informationen
- Konstante Summe aller Teile

Beispiele:

- Konzentrationen in der Geochemie (ppm, ppb, %, etc.)
- Wahlergebnisse (in Prozent)
- ...



Compositional Data Analysis (CoDa)

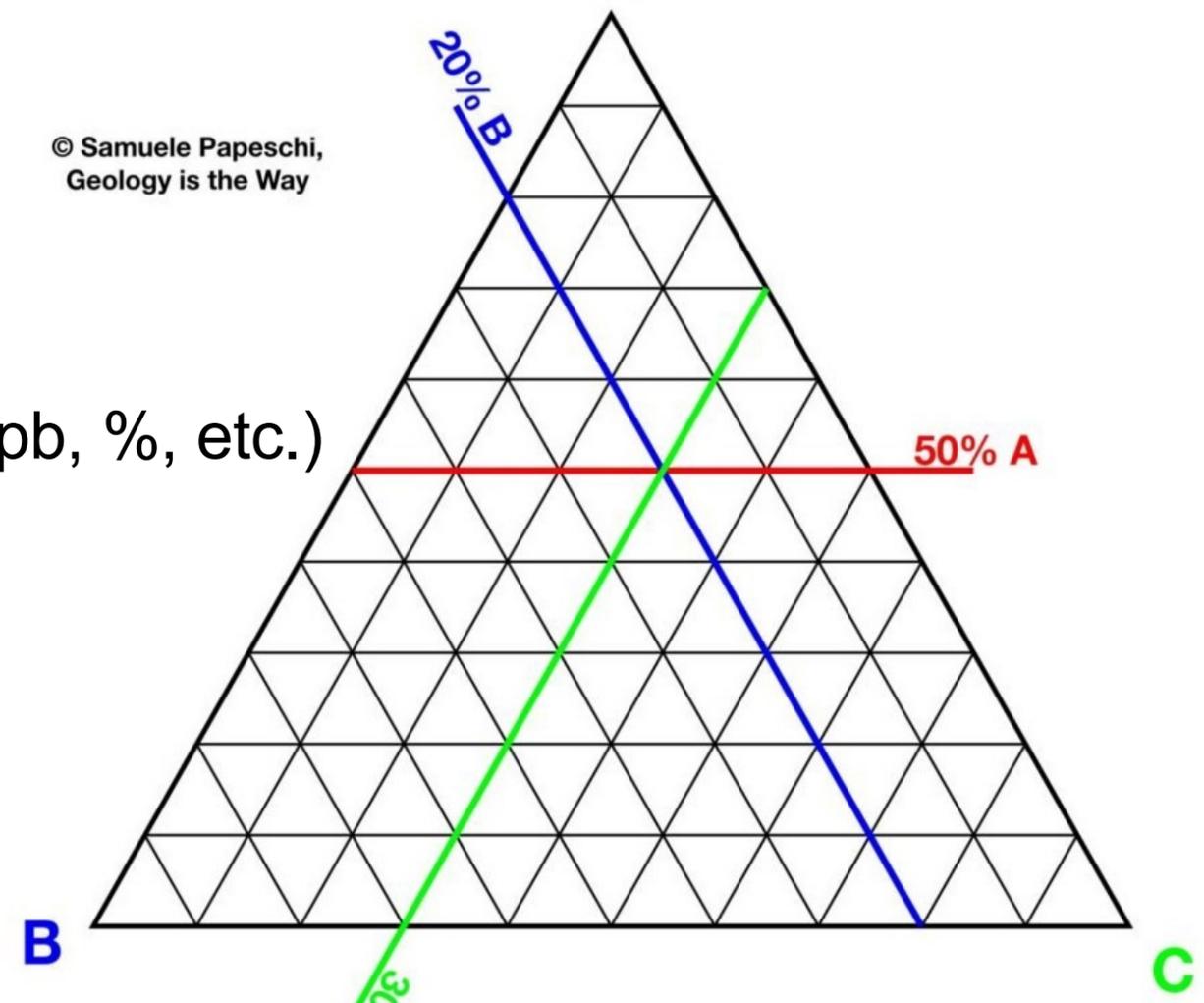
Einleitung

Definition:

- Quantitative Beschreibungen der Teile eines Ganzen
- Relative Informationen
- Konstante Summe aller Teile

Beispiele:

- Konzentrationen in der Geochemie (ppm, ppb, %, etc.)
- Wahlergebnisse (in Prozent)
- ...





Compositional Data Analysis

Working principles – log-ratio Transformationen

Wichtige Methoden für Simplex:

- Closure: Normierung auf konstante Summe, z.B. 100% : \mathcal{C}
- Geometrisches Mittel (einer Gruppe von Proben): $\bar{x} = \mathcal{C}[g_1, g_2, \dots, g_D]$
- Beispiel Subtraktion im Simplex: $p^* = p \ominus \bar{x} = \mathcal{C}\left[\frac{p_1}{\bar{x}_1}, \frac{p_2}{\bar{x}_2}, \dots, \frac{p_D}{\bar{x}_D}\right]$

Für Simplex verlassen -> Element log-Verhältnisse (log-ratios) nutzen

$$\log\left(\frac{A}{B}\right) = \log(A) - \log(B)$$

Log-ratio Transformationen:

- Additive log-ratio (alr): Gemeinsamer Nenner, z.B. $\log(\text{Al/Mg})$, $\log(\text{Ba/Mg})$, $\log(\text{Ca/Mg})$, etc.
- Pairwise log-ratio (pwlr): Alle log-ratio Kombinationen
- Centered log-ratio (clr): Geometrisches Mittel aller Elemente als Nenner, z.B. $\log(\text{Al/GM})$, etc.
- Isometric log-ratio (ilr): Zerlegung in eine orthonormale Basis (Vorstellung: Mobile)





Compositional Data Analysis

Zusammenfassung

Mathematisches Framework

Anwendungsbereich:

Fragestellungen, die über Elementpattern beantwortet werden müssen/können

Nutzen:

Vermeidung von Scheinkorrelationen, Vermeidung von Verdünnungseffekten in den Daten

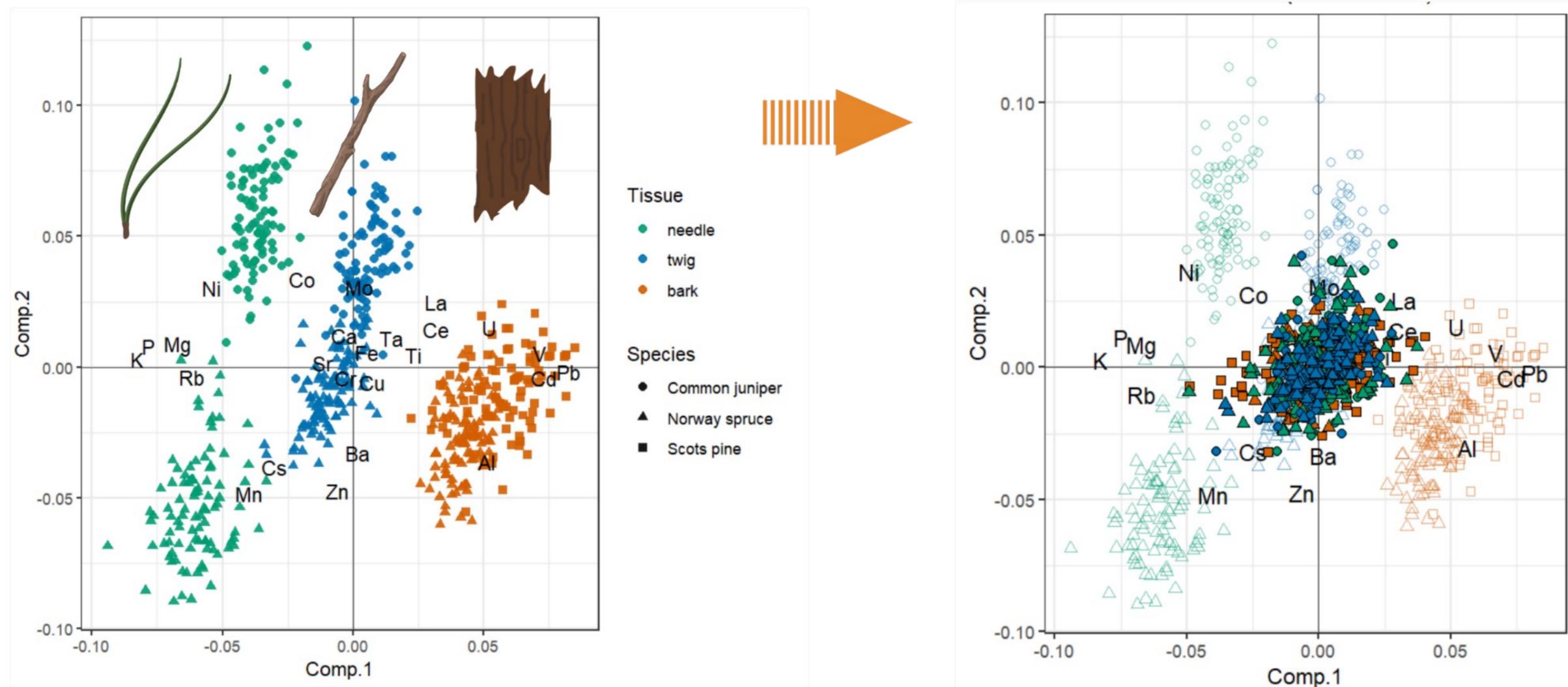
Vorraussetzungen:

Nutzung von Closure, geometrisches Mittel und log-Verhältnissen



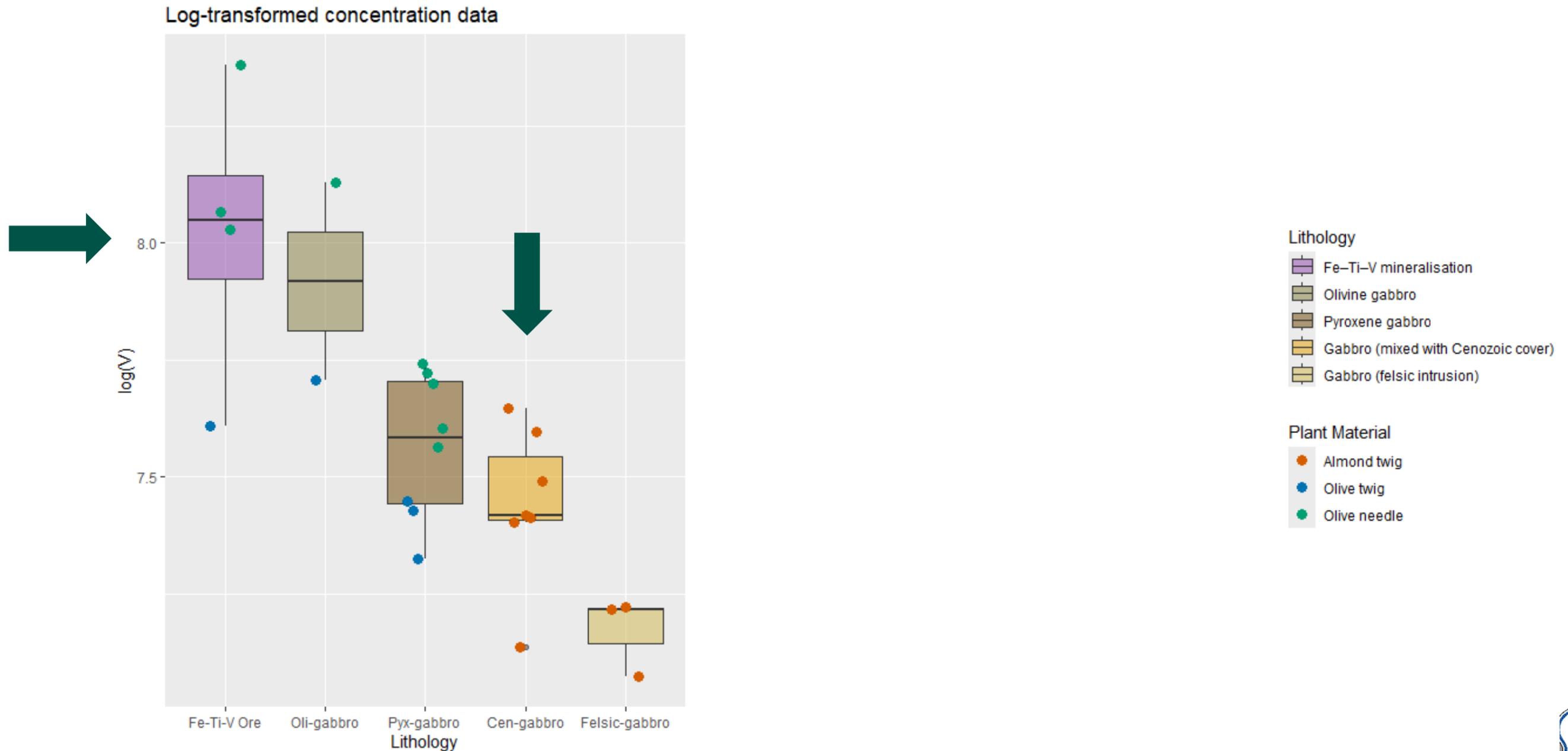
Compositional Group Mean Centering

Kompositionelles Normieren auf Gruppenmittelwerte



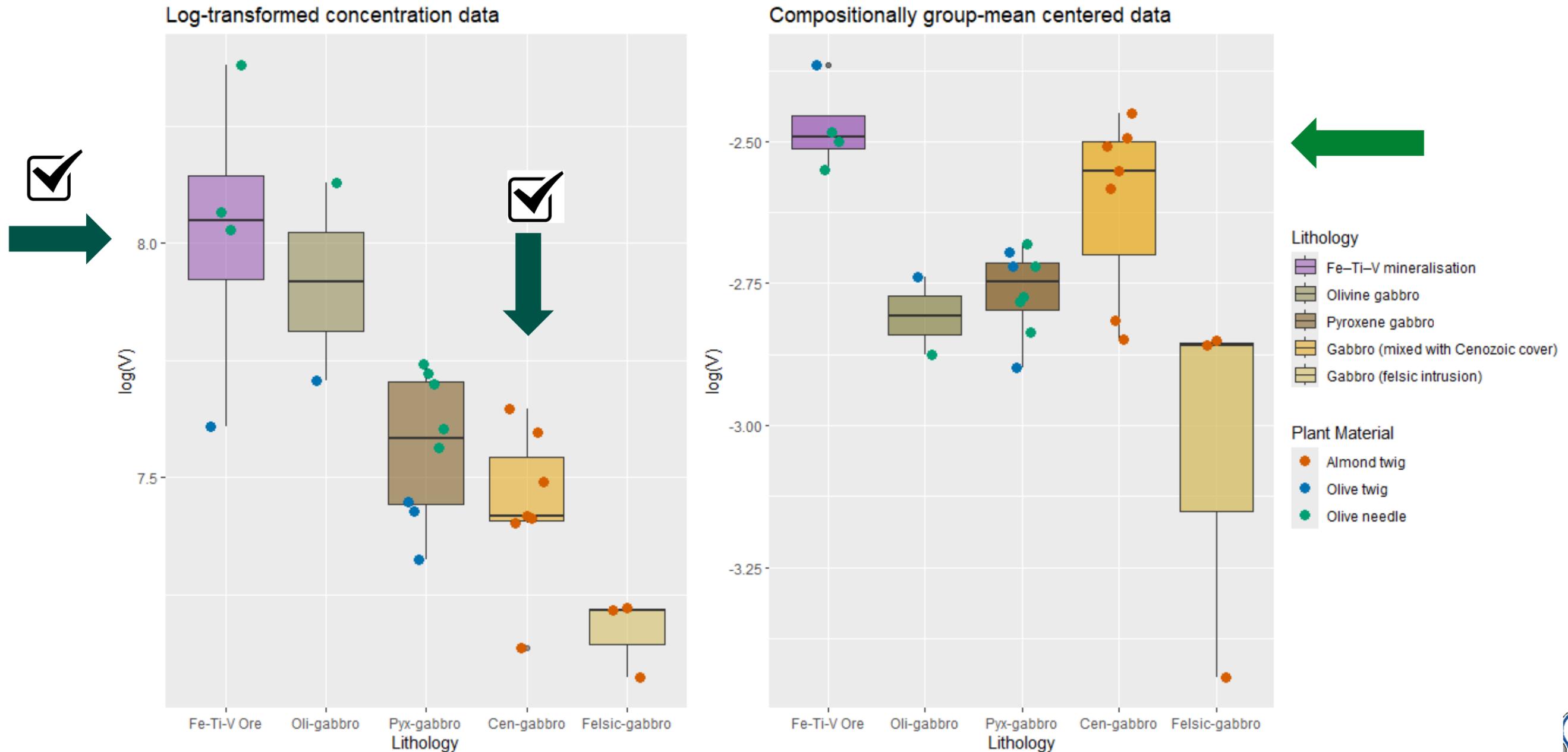
Compositional Group Mean Centering

Effekt auf Daten und Interpretation – Pflanzendaten werden vergleichbar



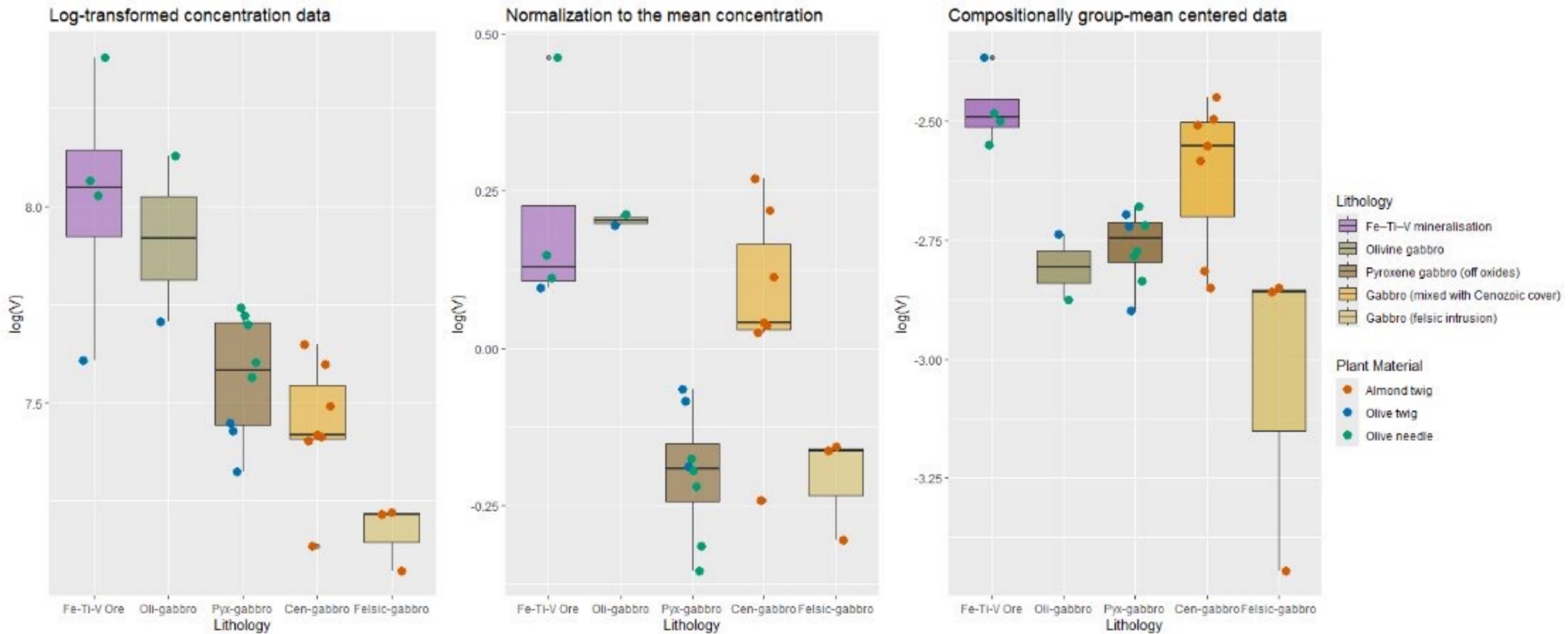
Compositional Group Mean Centering

Effekt auf Daten und Interpretation – Pflanzen werden vergleichbarer



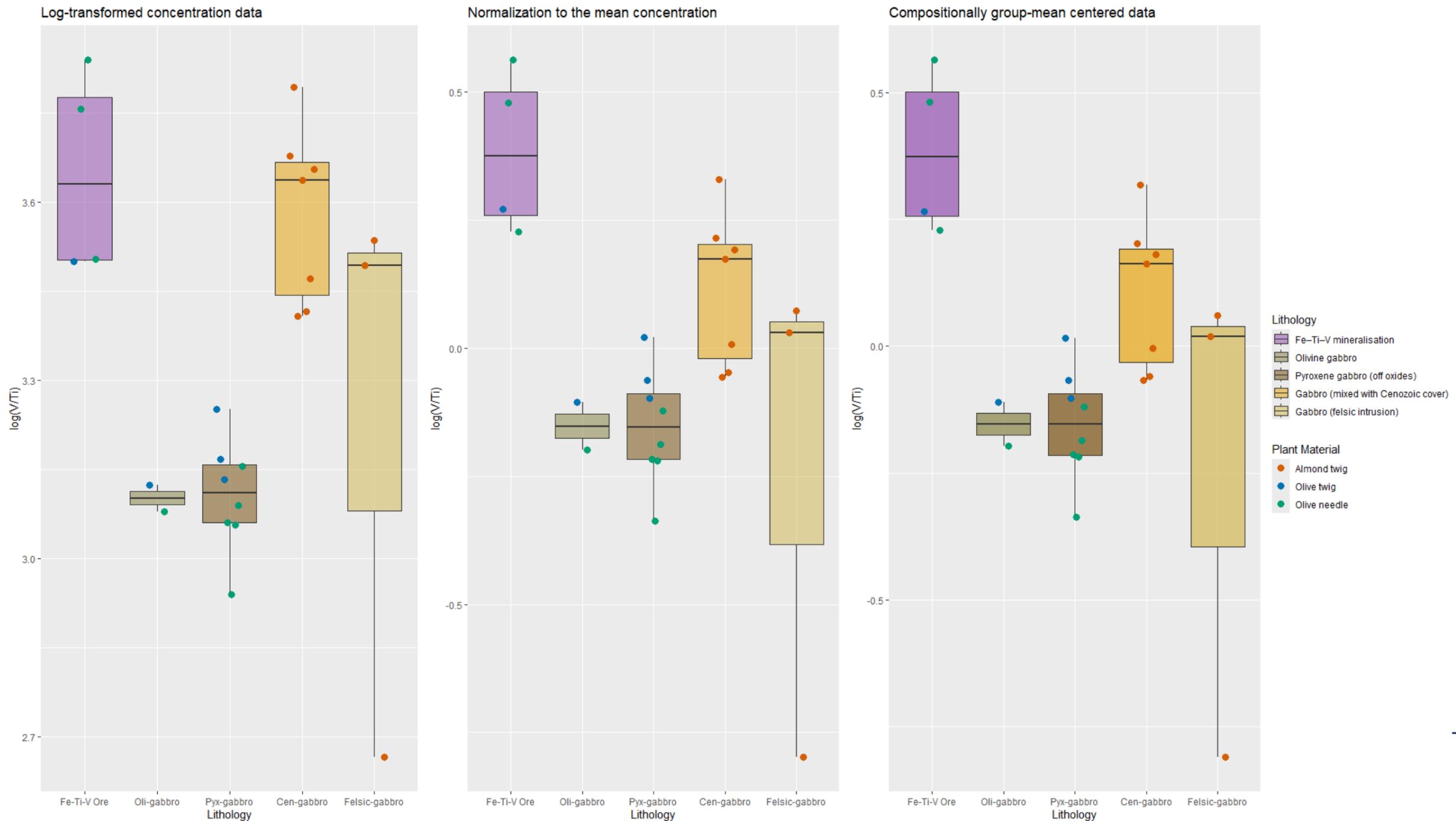
Compositional Group Mean Centering

Vergleich zu "normaler" Normalisation



Compositional Data – Working in log-ratios

Beispiel für $\log(V/Ti)$





Zusammenfassung





Biogeochemische/Phytogeochemische Erkundung: **Elementanalyse (ICP-MS/OES) + Datenanalyse**

Vorteile:

- Pflanzen integrieren durch Wurzelballen über ein größeres Bodenvolumen
- Pflanzen nehmen bevorzugt mobile Ionen auf
- Ionome bildet den geologischen Hintergrund ab
- Pflanzen sind häufig einfach zu beproben

Herausforderung:

- Elementverhältnisse abhängig von Pflanzenmaterial
- Stellenweise Anwendung von Compositional Data Analysis

Forschungsfeld:

- Bis in aus welcher Tiefe beeinflusst die Geologie die Phytogeochemie?





Danke für die Aufmerksamkeit!

