

# FID Biodiversitätsforschung

## Mitteilungen der Floristisch-Soziologischen Arbeitsgemeinschaft

Der Schwermetallgehalt von Flechten aus dem Acarosporetum sinopicae  
auf Erzschlackenhalden des Harzes - aus dem Botanischen Institut der  
Technischen Hochschule Darmstadt

**Lange, Otto L.  
Ziegler, Hubert**

**1963**

---

Digitalisiert durch die *Universitätsbibliothek Johann Christian Senckenberg, Frankfurt am Main* im  
Rahmen des DFG-geförderten Projekts *FID Biodiversitätsforschung (BIOfid)*

---

### **Weitere Informationen**

Nähere Informationen zu diesem Werk finden Sie im:

*Suchportal der Universitätsbibliothek Johann Christian Senckenberg, Frankfurt am Main.*

Bitte benutzen Sie beim Zitieren des vorliegenden Digitalisats den folgenden persistenten  
Identifikator:

**urn:nbn:de:hebis:30:4-93006**

(Aus dem Botanischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt)

## Der Schwermetallgehalt von Flechten aus dem *Acarosporium sinopicae* auf Erzschlackenhalde des Harzes

### I. Eisen und Kupfer

von

OTTO L. LANGE und HUBERT ZIEGLER

### Inhalt

	Seite
Die mittelalterlichen Hüttenstätten im Nordharz .....	157
Das <i>Acarosporium sinopicae</i> .....	158
Der Gehalt der Flechten an Eisen und Kupfer und die Lokalisierung des Eisens im Thallus	
I. Bisherige Angaben .....	159
II. Eigene Analysen	
A. Methoden	
1. Quantitative Eisen- und Kupferbestimmung .....	161
2. Der histochemische Nachweis des Eisens .....	162
B. Ergebnisse	
1. <i>Acarospora sinopica</i> .....	163
2. <i>Acarospora smaragdula</i> v. <i>lesdainii</i> f. <i>subochracea</i> .....	164
3. <i>Acarospora montana</i> .....	165
4. <i>Lecanora epanora</i> .....	166
5. <i>Rhizocarpon oederi</i> .....	166
6. <i>Lecidea macrocarpa</i> .....	168
7. <i>Stereocaulon dactylophyllum</i> , 8. <i>Stereocaulon vesuvianum</i> .	169
9. <i>Cladonia arbuscula</i> .....	169
10. <i>Cornicularia aculeata</i> .....	170
III. Diskussion .....	171
Zusammenfassung der Ergebnisse .....	173
Literatur .....	175
Erläuterungen zu den Tafeln I bis V .....	177

Schwermetalle wie Kupfer, Zink und Blei stellen in höheren Konzentrationen starke Pflanzengifte dar. Schwermetallreiche Böden tragen daher einen äußerst kümmerlichen Bewuchs von höheren Pflanzen. Diese Vegetation ist von Serpentinstandorten und aus Gebieten, wo Zink-, Kupfer- und Bleierze zutage treten, bekannt und wurde von KRAUSE (1958) zusammenfassend beschrieben. Im mitteleuropäischen Vegetationsgebiet sind

solche natürlichen „pflanzenfeindlichen“ Stellen selten, es gibt aber häufig entsprechende, durch den Menschen geschaffene Standorte: die Bereiche, auf denen schwermetallhaltige Erzschlacken aufgeschüttet wurden. Solche Schlackenhalde finden sich z. B. im Harz, als Reste mittelalterlicher Verhüttungsstätten. Schon von der Ferne fallen sie als scheinbar vegetationsfreie Flächen im Landschaftsbild auf. Ihre feinerde- und humusarmen zentralen Bereiche sind meist vollkommen frei von höheren Pflanzen. Erst in den Randpartien und dort, wo die Schlacken mit Erde leicht überdeckt oder genügend vermischt sind, vermögen Pioniere der Phanerogamenvegetation Fuß zu fassen. Sie bilden die schütterten Rasen des *Armerietum halleri* Libbert 1930, das von TÜXEN (1937) für die Schwermetallstandorte des Harzes beschrieben wurde und das in ähnlicher Artenkombination nach SCHUBERT (1953) auch im Mansfelder Kupferschiefergebiet vorkommt. Im Nord- und Westharz ist diese Assoziation hauptsächlich durch folgende Arten gekennzeichnet: *Armeria halleri*, *Minuartia verna* ssp. *hercynica*, *Silene vulgaris* v. *humilis*, *Thlaspi alpestre* v. *calaminare*, *Arabis halleri* (vgl. SCHUBERT 1954). Die Gesellschaft ist in ihrer Verbreitung auf schwermetallhaltige Böden beschränkt. Sie wird von anderen, konkurrenzkräftigeren Arten verdrängt, sobald die Bodenbeeinflussung durch die Schlacken nachläßt. Die Schwermetalltoleranz der Glieder des *Armerietum* ist aber nicht unbegrenzt, die Pflanzen meiden oft deutlich sichtbar den unmittelbaren Wurzelkontakt mit den Schlackebrocken. Immerhin ist ihre Resistenz bedeutend höher als beispielsweise die der Waldbäume. Diese gehen erfahrungsgemäß bei dem Versuch zur Aufforstung der Schlackenhalde ein, sobald ihre Wurzeln durch die aufgebrauchte Feinerde gewachsen sind und den Schlackenhorizont erreichen.

Eine Pflanzengruppe hat aber Spezialisten hervorgebracht, die offensichtlich auch den engsten Kontakt mit schwermetallhaltigem Material ertragen: Bei näherer Betrachtung erweisen sich die freiliegenden Erzschlacken der mittelalterlichen Halde von Flechten überzogen. Sie sind oft vollständig mit einem bunten Mosaik von braunen, grüngelben und grauen Krusten und von eingestreuten Strauchflechten bedeckt. Diese Lichengesellschaft bildet das *Acarosporetum sinopicae* (Hilitzer 1923) Schade 1932. Die Arten dieser Assoziation gehören mit nur wenigen Ausnahmen dem Außenkrustentyp an. Sie sind mit ihrer Unterseite den Schlacken unmittelbar angepreßt und durch Einzelhyphen und Hyphenstränge innig mit der schwermetallhaltigen Unterlage verwachsen. Es drängt sich die Frage auf, welche besonderen Eigenschaften den Arten des *Acarosporetum sinopicae* diese Möglichkeit zur Besiedlung eines Substrates gestatten, das für die übrige Vegetation als ausgesprochen toxisch zu bezeichnen ist. In der vorliegenden Arbeit soll daher als erstes durch quantitative Analysen ermittelt werden, ob und in welchen Mengen die einzelnen Metalle aus der Unterlage in den Thallus der verschiedenen Flechten aufgenommen werden. Die Betrachtungen werden zunächst auf das Kupfer, als eines der stärksten Pflanzengifte, und auf das in den Schlacken vorherrschende Eisen beschränkt.

#### Die mittelalterlichen Hüttenstätten im Nordharz

In seiner 1928 erschienenen Monographie zählt BODE 191 an ihren Halde erkennbare alte Hüttenbetriebe im Harz auf. Besonders im nördlichen Harzvorland und in den Tälern von Innerste und Oker treten die Reste früherer Schmelztätigkeit gehäuft auf. Es gilt als sicher, daß die meisten dieser Betriebe Rammelsberger Erz verarbeiteten, das von Goslar aus in die für die Ver-

hüttung günstigeren wald- und wasserreichen Gebiete der näheren und weiteren Umgebung transportiert wurde. Der Bergbau am Rammelsberg setzte im 10. Jahrhundert ein und erlebte besonders im 13. und in der ersten Hälfte des 14. Jahrhunderts seine erste Blüte, während der sich um Goslar und in den benachbarten Tälern zahlreiche Hüttenbetriebe entwickelten (BODE 1928, KRAUME 1949, vgl. FIRBAS u. Mitarb. 1939). Im 15. Jahrhundert verlagerten sich die Hüttenstätten — den Holzreserven folgend — auch in den West- und Mittelharz hinein. Diese weitverstreuten Schmelzöfen waren aber auf die Dauer unrentabel, und der Betrieb wurde eingestellt, als in der Mitte des 16. Jahrhunderts einige wenige Großhütten näher an den Erzlagern die Arbeit aufnahmen. Die Schlackenhalde im Harz, die heute noch von der mittelalterlichen Verhüttung künden, sind also mindestens 400 Jahre alt, zum Teil wohl noch erheblich älter.

Bei der Verarbeitung des Rammelsberger Erzes stand im Mittelalter die Gewinnung von Kupfer, Blei, Silber und Gold an erster Stelle. Obwohl das Ausgangsmaterial einen hohen Zinkgehalt aufwies, gelang es erst im beginnenden 18. Jahrhundert, auch dieses Metall mit größerer Ausbeute abzutrennen. Deshalb weisen die mittelalterlichen Schlacken noch sehr hohe Zinkkonzentrationen auf, sie erreichen nach BODE (1928) 18 Gew.-%. Auch ihr Restgehalt an Eisen, Blei und Kupfer ist infolge der damaligen unvollkommenen Schmelzverfahren noch beträchtlich. Aus diesem Grunde ist eine nochmalige Verhüttung der Schlacken lohnend und im Harz seit längerer Zeit in Angriff genommen worden. Ihr fallen die mittelalterlichen Schlackenhalde mit ihrer besonderen Flora in zunehmendem Maße zum Opfer. Es ist daher unbedingt erforderlich, wenigstens einige dieser charakteristischen Standorte unter Naturschutz zu stellen.

### Das *Acarosporetum sinopicae*

Das *Acarosporetum sinopicae* erfuhr seine erste ausführliche Bearbeitung durch SCHADE (1932, 1933/34, vgl. auch HILITZER 1923), der diese auffällende Gesellschaft von Gneis- und Glimmerschieferhalde des sächsischen Erzbergbaugesbietes beschrieb. Die charakteristischen Arten dieser ferrophilen Assoziation finden sich in Sachsen fast ausschließlich auf Gesteinshalde mit hohem Eisengehalt und treten nur ausnahmsweise auch an anstehendem, dann aber auch eisenhaltigem Silikatgestein auf. Ganz ähnlich verhält sich die Gesellschaft auch im Gebiet des Harzes, wo sie durch ULLRICH u. KLEMENT (1960) beschrieben und im Bild dargestellt und von LAMPE u. KLEMENT (1958) auf den Schwermetallstandorten im Innerste-Tal untersucht wurde. Auf den Schlackenhalde der mittelalterlichen Hüttenstätten des nördlichen Harzes tritt sie in folgender Artenkombination auf (vgl. die zitierten Arbeiten und KLEMENT 1955)<sup>1)</sup>:

*Acarosporetum sinopicae* (Hilitzer 1923) Schade 1932  
Assoziationscharakterarten:

*Acarospora sinopica* (Wahlenb.) Koerb.

*Acarospora smaragdula* v. *lesdainii* f. *subochracea* H. Magn.

*Acarospora montana* H. Magn.

*Lecanora epanora* (Ach.) Ach.

<sup>1)</sup> Eine ausführliche soziologische Bearbeitung der Flechtenvegetation auf den Harzer Schlackenhalde ist durch O. KLEMENT und H. ULLRICH zu erwarten. Herrn Dipl.-Ing. H. ULLRICH, dem ausgezeichneten Kenner der Verhältnisse, danken wir herzlich für seine Hilfe bei der Beschaffung des Untersuchungsmaterials und für mancherlei Rat.

*Rhizocarpon oederi* (Web.) Koerb.  
*Buellia sororia* Th. Fr.  
*Stereocaulon dactylophyllum* v. *occidentale* (H. Magn.) Grumm.  
*Lecidea silacea* (Ach.) Ach.

Verbandscharakterarten (*Acarosporion fuscatae* Klem. 1950):

*Lecidea dicksonii* (J. F. Gmel.) Ach.  
*Acarospora fuscata* (Nyl.) Arnold  
*Lecidea fuscoatra* (L.) Ach.

Ordnungs- und Klassencharakterarten (*Rhizocarpetalia* Klem. 1950, *Epipetretea lichenosa* Klem. 1955):

*Lecidea macrocarpa* (DC.) Steud.  
*Rhizocarpon geographicum* (L.) DC.  
*Rhizocarpon obscuratum* (Ach.) Massal.  
*Stereocaulon vesuvianum* Pers.  
*Lecanora (Aspicilia) caesiocinerea* Nyl. in Malbr.  
*Candelariella vitellina* (Ehrh.) Müll. Arg.  
*Lecanora polytropa* (Ehrh.) Rabenh.  
*Lecanora intricata* (Schrad.) Ach.  
*Lecidea latypha* Ach.

(Nomenklatur der Flechtennamen nach GRUMMANN 1963.)

Die Anfangsstadien der Schlackenbesiedlung werden von Krustenflechten gebildet, und erst später gesellen sich die beiden strauchigen *Stereocaulon*-Arten hinzu, die dann aber unter Umständen als Dominierende das Bild bestimmen können. Haben sich die ersten, zumeist noch geringen Humusmengen über den Schlacken und in den Nischen dazwischen angesammelt, so stellen sich Arten der epigäischen Strauchflechtengesellschaft des *Cladonietum mitis* Krieger 1937 als nächstes Glied der Sukzessionsreihe ein. Unter ihnen herrschen — örtlich verschieden häufig — *Cladonia verticillata* (Hoffm.) Schaer., *Cladonia arbuscula* (Wallr.) Rabenh., *Cladonia furcata* (Huds.) Schrad. und *Cornicularia aculeata* (Schreb.) Ach. vor. Diese Strauchflechten durchsetzen auch noch die Bereiche des Armerietum halleri, das bei höherer Feinerdedecke in die Halde vordringt.

## Der Gehalt der Flechten an Eisen und Kupfer und die Lokalisierung des Eisens im Thallus

### I. Bisherige Angaben

Von einer Reihe Flechten verschiedener systematischer Stellung liegen in der Literatur bereits quantitative Aschenanalysen vor, bei denen auch der Schwermetallgehalt mit berücksichtigt wurde. Der Gesamtaschengehalt der Flechten variiert stark, nach TOBLER (1925) und DES ABBAYES (1951) werden Werte zwischen 0,74 und 17,55 % Asche pro Flechtentrockengewicht angegeben. Von dieser Asche sind nach den Analysen von ULOTH (1861) bei *Evernia prunastri* von Birkenrinde 5,513 %, von derselben Art auf Sandstein 6,625 % Eisenoxyd. BUCHNER (1889) fand bei *Cetraria islandica* 1,8446 % des Trockengewichtes Rohasche. Von der Reinasche sind bei dieser Art 2,30892 %  $Fe_2O_3$  und 2,03932 %  $MnO$ , das entspricht einem Gehalt von 364 ppM<sup>2)</sup>  $Fe_2O_3$  und 322 ppM  $MnO$ , bezogen auf das Trockengewicht der Flechte. KEGAN (1905) zitiert THOMPSON, der in der Asche von *Xanthoria parietina* 22 bis 34 % Eisenoxyd mit Eisen- und Calciumphosphat feststellte. *Parmelia*

<sup>2)</sup> ppM = parts per Million ( $\gamma/g$ ).

*saxatilis* hat (KEEGAN 1916) einen Aschengehalt von 5,4% des Trockengewichtes mit einem Anteil von 13,3% an löslichen Salzen; etwa 20% ihrer Asche bestehen aus Eisen- und Manganoxiden. Für die gleiche Art gibt KEEGAN (1907) 17,5% Eisenoxyd in der Asche an. Von RANKAMA (1940) wird über den hohen NiO-Gehalt von 1000 ppM der Asche bei *Cladonia alpestris* berichtet, die von einem Serpentinstandort gesammelt war. VOGT u. BRAADLIE (1942) erwähnen den Kupfergehalt von *Stereocaulon alpinum*, das auf kupferreichem Untergrund gewachsen war. Nach DUVIGNEAUD (1949), der ausführlich den Calciumgehalt epiphytischer und epigäischer Flechten untersucht, besitzt *Peltigera canina* — auf das Trockengewicht der Flechte bezogen — 150 ppM Mangan. Wie LLANO (1951) angibt, kann *Parmelia molliuscula* sogar Selensalze in so hoher Konzentration enthalten, daß Schafe und Rinder dadurch vergiftet werden können. Halbquantitative, spektrographisch gewonnene Bestimmungen von Spurenelementen an 16 verschiedenen Flechtenarten liegen von LOUNAMAA (1956) vor. Er stellt einen vergleichsweise hohen Gehalt der Aschen an Zink, Cadmium, Zinn und Blei (auch Gallium und Yttrium) fest, während der Mangangehalt der von ihm untersuchten Flechtenaschen gegenüber dem anderer Pflanzen gering ist. Der Kupferanteil in der Asche der Flechten liegt zwischen 30 ppM (eine Probe von *Stereocaulon paschale*) und 3000 ppM (*Cladonia sylvatica*, *Parmelia saxatilis*, andere Proben von *Stereocaulon paschale* u. a.). Dem Zinkgehalt von *Stereocaulon nanodes* f. *tyroliense* von einem belgischen Standort auf Hüttenschlacke widmen MAQUINAY, LAMB, LAMBINON u. RAMAUT (1961) eine Studie (polarographische Bestimmungen). Bei einem Zinkgehalt der Unterlage von 700 ppM kann die Flechte bis 3300 ppM ihres Trockengewichtes an Zink in den Thallus aufnehmen; Proben von einem anderen Standort enthielten sogar 5300 ppM Zink.

Qualitative Angaben über den Eisengehalt der Flechten liegen — vor allem in der taxonomischen Literatur — in großer Zahl vor. Seit langem ist bekannt, daß manche Flechtenarten Eisen aus ihrer Unterlage aufnehmen und äußerlich sichtbar als ockerbraune Kruste an ihrer Oberfläche ablagern. Bereits 1798 vermutet ACHARIUS für die Färbung von „*Lichen Oederi*“ und „*Lichen silaceus*“: „*An color crustae hujus etiam sequentis speciei propius, l. ex minera ferri proveniens?*“. 1856 stellte GÜMBEL wohl als erster analytisch Eisen in einer Reihe von Flechten fest, während TH. FRIES (1871) das Metall bei *Acarospora sinopica* durch Färbung mit Blutlaugensalz im mikroskopischen Bild nachwies. Ausführlich untersuchte dann MOLISCH (1892) diese „Eisenflechten“. Unter 150 Flechten kann er bei 32 Arten mikrochemisch Eisen nachweisen. Alle diese eisenhaltigen Formen waren Krustenflechten, die auf eisenreichem Urgestein vorkommen. In neuerer Zeit beschäftigte sich SCHADE (1932) mit Flechten aus dem *Acarosporium sinopicae* von sächsischen Bergwerkshalden und stellte in Stichproben durch Färbung den Eisengehalt der Thalli fest.

Für eine Reihe von Spezies scheint die Eigenschaft, Eisen in größerer Menge aufzunehmen und äußerlich sichtbar abzuscheiden, ein artspezifisches Merkmal zu sein. Innerhalb anderer Artengruppen findet man (oft nebeneinander wachsend) durch Eisen gebräunte und nicht „oxydierte“ Exemplare, was Anlaß zur Abgliederung besonderer Varietäten oder Formen gibt („*forma ochracea, oxydata, ferrosa, ferruginea*“). Der Wert der Färbung durch Eisen als taxonomisches Kriterium in den einzelnen Sippen ist aber noch umstritten (vgl. MAGNUSSON 1929, SCHADE 1932, POELT 1955, WEBER 1962).

## II. Eigene Analysen

### A. METHODEN

#### 1. Quantitative Eisen- und Kupferbestimmung

Vor der Präparation wurden die Flechten gründlich gewaschen, im fließenden Wasser von Staub befreit und anschließend mit destilliertem Wasser abgespült. Im feuchten Zustand wurden die Thalli der Krustenflechten dann unter dem Binokular in kleinsten Portionen von ihrem Substrat abgehoben und bei starker Vergrößerung sorgfältig möglichst vollständig von anhaftenden Gesteins- und Erdpartikeln gesäubert. Auch von den Strauchflechten wurden die Basisteile verworfen, die mit der Unterlage verwachsen waren. Für alle Präparationen kamen nur blanke Stahlgeräte (Messerchen, Nadeln) zur Verwendung. Die Proben wurden anschließend bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und entsprechende Mengen (0,03 bis 0,5 g) abgewogen. Jede Analysenprobe setzte sich aus Material von einer großen Anzahl verschiedener Flechtenexemplare einer Art zusammen. Die Ergebnisse stellen also Mittelwerte vieler Individuen dar, so daß sich Parallelbestimmungen im allgemeinen erübrigen. Die Metallangaben werden in ppm ( $\gamma$  pro g) gemacht und auf Flechtentrockengewicht bezogen.

Das Material wurde für den Aufschluß in einem Kjeldahl-Kölbchen mit 5 ml konz.  $\text{HNO}_3$  zum Kochen gebracht, dann mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die  $\text{HNO}_3$  weggekocht. Hierauf wurde ein Gemisch von 2 Teilen 72%iger  $\text{HClO}_4$  und 1 Teil konz.  $\text{HNO}_3$  tropfenweise zugegeben, bis die Lösung farblos geworden war. Nach dem Abkühlen wurden 10 ml aqua bidest. (stets aus Quarzgefäßen destilliert) zugegeben und das  $\text{SO}_2$  weggekocht. Ein evtl. verbleibender unlöslicher Rückstand wurde abzentrifugiert und mit konz.  $\text{HCl}$  ausgekocht. Der Auszug wurde mit dem Überstehenden des ersten Aufschlusses vereinigt.

Die Lösung wurde zur Entfernung der Salpetersäure mit 2 n  $\text{HCl}$  eingedampft und mit 2 n  $\text{HCl}$  wieder aufgenommen. Von einem evtl. entstandenen Niederschlag ( $\text{PbCl}_2$ ) wurde abfiltriert, die Lösung in der Hitze mit einigen Tropfen Äthanol gekocht und mit einer 2%igen Lösung von Thioacetamid versetzt. Es wurde über Nacht stehen gelassen, abfiltriert, mit dem doppelten Volumen aqua bidest. verdünnt, erhitzt und nochmals mit Thioacetamid versetzt.

Nachweis des Kupfers: Die vereinigten Niederschläge (enthaltend u. a.  $\text{CuS}$ ) wurden bei mäßiger Wärme mit einer Mischung von 1 Teil konz.  $\text{HNO}_3$  und 2 Teilen Wasser in Lösung gebracht, unter Zugabe von 1 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur völligen Entfernung der Salpetersäure eingedampft, und nach dem Erkalten wurde das gleiche Volumen verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugesetzt. Evtl. gebildeter Niederschlag ( $\text{PbSO}_4$ ) wurde abfiltriert, die schwefelsaure Lösung mit konz.  $\text{NH}_4\text{OH}$  (33%ig) alkalisch gemacht und mit dieser Lösung das Photometer (Zeiß-PMQ II, Wellenlänge 430 m $\mu$ ) auf 100% Durchlässigkeit eingestellt. Dann wurde zu jeder Probe 1 ml Na-Diäthylthiocarbamat (1%ige wässrige Lösung) zugesetzt, auf 25 ml aufgefüllt und nach 30 min photometriert (vgl. SNELL u. SNELL 1949, Bd. II, S. 110). Fiel bei der Zugabe des Reagenzes ein Niederschlag aus (bei hohen Kupferkonzentrationen), so wurde nach den Angaben von BARON (1954) mit Toluol extrahiert. Die Proben für die Eichkurve enthielten 5, 10, 15, 20, 25 und 30  $\gamma$  Kupfer pro Ansatz.

Nachweis des Eisens: Das Filtrat der Thioacetamid-Fällung wurde folgendermaßen weiterverarbeitet: Es wurde mit einigen Tropfen konz.  $\text{HNO}_3$  das  $\text{Fe}^{++}$  quantitativ zu  $\text{Fe}^{+++}$  oxydiert, eingengt und unter Umrühren

zuerst mit konz., dann mit verdünnter  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung versetzt, bis sich der entstehende Niederschlag eben nicht mehr löste. Mit wenig verd. HCl wurde er in Lösung gebracht und in die siedende Lösung etwa 10 ml 10%ige Urotropinlösung (mit verd. HCl auf pH 5 bis 6 eingestellt) zugegeben. Der Niederschlag (enthaltend Eisenhydroxyd) wurde heiß filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Dann wurde er mit 5 ml konz. warmer HCl quantitativ vom Filter gelöst, 5 ml aqua bident. und 1 ml einer 10%igen Hydroxylaminhydrochloridlösung zugegeben und 15 min stehen gelassen. Dann wurden 5 ml einer 0,5%igen Lösung von o-Phenanthrolin zugefügt und gut gemischt. Schließlich wurde der pH-Wert nach Pufferung mit einigen Tropfen 2 mol. Natriumacetat mit NaOH auf 3,5 bis 4 gebracht. Es wurde auf 25 ml aufgefüllt und nach 30 min bei 500 m $\mu$  photometriert. Die Proben für die Eichkurve enthielten 10, 50, 100, 150 und 200  $\gamma$  Eisen pro Ansatz (vgl. SNELL u. SNELL, l. c., S. 316).

Dieser umständliche Trennungsgang wurde gewählt, um auch andere Schwermetalle in einer Weise zu fraktionieren, daß ihr störungsfreier Nachweis möglich war; über diese soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

## 2. Der histochemische Nachweis des Eisens

Zur histochemischen Lokalisierung des Eisens in den Flechten wurde die Färbung mit Blutlaugensalz angewandt, die bereits MOLISCH (1892, 1923) näher beschrieb und die seither vielfach auch bei Flechten Verwendung fand. Gefriermikrotomschnitte durch die Flechtenthalli von etwa 10 bis 20  $\mu$  Dicke wurden in eine jeweils frisch bereitete Mischung aus gleichen Teilen 10%iger HCl und einer 2%igen Lösung von gelbem oder rotem Blutlaugensalz für 10 bis 20 min eingelegt, anschließend in Wasser gewaschen. Dreiwertiges Eisen ergibt mit Kaliumferrocyanid (gelbes Blutlaugensalz, g. B.) eine intensive Färbung von Berlinerblau, zweiwertiges Eisen färbt sich mit Kaliumferricyanid (rotes Blutlaugensalz, r. B.) unter Bildung von Turnbulls-Blau. Zum Nachweis des „maskierten“ Eisens, das in den Flechten in so fester, wahrscheinlich organischer Bindung vorliegt, daß es auch durch HCl nicht in lösliche Form überführt werden kann, wurden die Flechtenschnitte verascht. Über kleiner Flamme wurden sie auf einem Deckglas ausgeglüht und anschließend mit g. B. gefärbt. Bei vorsichtiger Präparation behielten die Aschereste die äußere Struktur der Schnitte bei, so daß nachträglich eine ungefähre Lokalisierung des maskierten Eisens möglich war. — Die histochemischen Untersuchungen wurden stets bei einer ganzen Anzahl verschiedener Exemplare einer Art wiederholt. Trotzdem dürfen die Ergebnisse nicht ohne weiteres verallgemeinert werden, sondern sie sind zunächst nur für das Material von den speziellen Standorten gültig.

Alle histochemischen Befunde wurden durch photographische Aufnahmen belegt, von denen ein Teil in den Tafeln I bis V reproduziert ist. Zur Herstellung der Aufnahmen diente ein Zeiß-Photomikroskop, als Filmmaterial wurden Agfacolor CT 18- und Adox KB 14-Filme verwendet. Um bei den Schwarzweiß-Photos die Blautöne der Objekte stärker zu kontrastieren, wurde ein Teil der Aufnahmen im Rotlicht ausgeführt. Trotzdem war aber die eindeutige Darstellung schwacher Blaufärbungen im Schwarzweiß-Bild kaum möglich<sup>3)</sup>.

<sup>3)</sup> Für ihre Mitarbeit bei der langwierigen Präparation der Flechten und bei den Analysen danken wir Fräulein G. DREIBUSCH, E. KILIAN und E. URBAN.



## B. ERGEBNISSE

Von den Schlackenhalden wurden acht Arten aus dem *Acarosporium sinopicae* und zwei des *Cladonietum mitis* näher untersucht. Um den besonderen Einfluß der schwermetallreichen Unterlage auf die Inhaltsstoffe der Flechten kennenzulernen, wurden zum Vergleich dieselben Arten auch von anderen, schwermetallarmen Standorten herangezogen. Zu den meisten Fundorten können Angaben über die chemische Zusammensetzung des Untergrundes gemacht werden<sup>4)</sup>.

### 1. *Acarospora sinopica*

Standort:

- a) Auf Erzschlacken von der Hüttenstättenhalde am nordöstl. Fuß des Sudmerberges nördl. Oker (Harz). Nach BODE (1928) handelt es sich mutmaßlich um Reste der Schmelztätigkeit aus dem 14. Jahrhundert. Der Metallgehalt der Schlacken beträgt (BODE): Fe: 28,76 bis 32,94 Gew.-%, Zn: 9 bis 18,00 %, Pb: 0,90 bis 2,20 %, Cu: 0,85 bis 1,25 %, außerdem werden neben Ba, Ca, Si und Al geringe Mengen Sb, As, Sn, Ag und Spuren von Cd angegeben.
- b) Auf Kahleberg-Sandstein (oberes Unter-Devon) vom Rammelsberg bei Goslar (Harz). Der Metallgehalt des Gesteins beträgt (analys. W. KILIAN): SiO<sub>2</sub>: 75,2 %, Ba: 5,6 %, Fe: 4,5 %, Al: 2,8 %, außerdem wurden durch Röntgen-Fluoreszenzanalyse geringe Mengen Zn (< 0,1 %) nachgewiesen.

Eisen- und Kupfergehalt:

		Fe (ppM)	Cu (ppM)
Auf Schlacke (a)	Probe 1	30 000	—
	Probe 2	55 000	1 100
	Probe 3	48 000	1 000
Auf Sandstein (b)	Probe 1	65 000	—
	Probe 2	60 000	940
	Probe 3	62 000	935

Die namengebende Charakterart des *Acarosporium sinopicae* bildet auf den Erzschlacken ockerbraune, schuppig-gefelderte Lager mit meist strahlig angeordneten, gelappten Randpartien (vgl. MAGNUSSON 1936). Die Analysen von drei Parallelproben auf Schlacke ergeben einen hohen Eisengehalt der Thalli bis 55 000 ppM. Das bedeutet, daß das Trockengewicht der Flechte zu 5,5 % aus Eisen besteht. Auch der Kupferanteil erreicht mit etwa 0,1 % des Trockengewichts eine für Pflanzen enorme Höhe. Fe- und Cu-Gehalt der Flechte ist nur um etwa eine Zehnerpotenz geringer als der der Schlackenunterlage. Noch überraschender ist aber das Verhalten von *A. sinopica* auf Kahleberg-Sandstein. Obwohl dieses Gestein mit 4,5 % bedeutend weniger Eisen als die Schlacke enthält, nimmt die Flechte die gleiche Menge oder sogar noch etwas mehr daraus auf, es ist bei diesen Exemplaren zu 6 bis 6,5 % in den Thalli enthalten. Unterlage und Flechte haben hier also etwa den gleichen Eisengehalt. Das ist um so beachtenswerter, als das Eisen in dem Gestein in unlöslicher Form vorliegt und vor der Aufnahme durch die Flechten aufgeschlossen werden muß. Allerdings dürfte es der

<sup>4)</sup> Für die Ausführung zweier Gesteinsanalysen sind wir Herrn Dipl.-Ing. W. KILIAN (Homberg, Niederrhein) zu großem Dank verpflichtet. Die übrigen Angaben sind der Literatur entnommen.

Flechte im Sandstein weitaus leichter zugänglich sein als in der verschmolzenen Erzschlacke. Der Kupfergehalt im Kahleberg-Sandstein ist so gering, daß er bei einer normalen Gesteinsanalyse nicht nachgewiesen werden konnte. Trotzdem hat die Flechte den gleichen Kupfergehalt wie auf der stark kupferhaltigen Schlacke. Das spricht für eine aktive Kupferaufnahme und -anreicherung bei dieser Art.

Die Verteilung der Eisenmengen im Thallus von *Acarospora sinopica* (a) ist auf Mikrophotos der Taf. I und II dargestellt. Die Verhältnisse entsprechen ganz denen von *A. smaragdula* f. *subochracea*. Bei beiden Arten ist die gesamte Oberfläche der Thalli von einer braunen Schicht überzogen (Taf. I), deren Dicke 15 bis maximal 30  $\mu$  beträgt und die unregelmäßig körnig strukturiert ist (Taf. II, Abb. 1 u. 2). Diese Kruste überdeckt auch die jungen Apothecien (I, 3) und wird erst bei alten Hymenien durchbrochen (I, 4). Mit g. B. färbt sich diese Schicht blauschwarz, während sie mit r. B. kaum färbbar ist (V, 4). Sie besteht also in erster Linie aus  $Fe^{+++}$ , das von der darunterliegenden Rindenschicht ausgeschieden sein muß. Infolgedessen ist nicht nur die Auflagekruste eisenhaltig, sondern es färben sich im obersten Bereich der engzelligen Rinde auch die Zellwände der Pilzhyphen, und zwar sowohl mit g. B. als auch besonders mit r. B. (V, 4). Schon hier findet also eine Anreicherung von Eisen statt, innerhalb der Hyphen vor allem in zweiwertiger Form. Unter dieser Schicht ist dann bei *A. sinopica* und *A. smaragdula* f. *subochracea* ein breiter Bereich der Rinde oberhalb der Algenschicht frei von größeren Mengen an leicht löslichem Eisen (II, 1 u. 2). Stark eisenhaltig ( $Fe^{+++}$ ) ist bei beiden Arten der Hypothallus (I, 1 u. 3); in dessen Bereich ist das Lager mit der Unterlage verwachsen und mit feinsten Schlackepartikeln durchsetzt. (Diese Thalluspartien wurden bei der Präparation für die Analysen entfernt.) Ausgehend vom Hypothallus reicht die Blaufärbung mit g. B. auch bis in die Hyphen der untersten Teile des geschlossenen Marks hinein. Das Hypothecium ist schwach  $Fe^{++}$ -haltig. In Übereinstimmung mit den Befunden von SCHADE (1932) läßt sich im übrigen Mark und in der Algenschicht kein leicht lösliches Eisen nachweisen. Erwartungsgemäß sind diese Thalluspartien aber durchaus nicht eisenfrei. Abb. 2 (Taf. I) läßt erkennen, daß nach der Veraschung eines Thallus-Schnittes von *A. sinopica* durch die anschließende Färbung mit g. B. zunächst die stark eisenhaltige Rindenschicht und der Hypothallus hervortreten. Daneben zeigt aber auch der gesamte übrige Thallus färbbare Aschereste, evtl. mit Ausnahme der Hymenien. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei *A. smaragdula* f. *subochracea*. Mark und Algenschicht sind bei beiden Arten gleichermaßen mit maskiertem Eisen reichlich durchsetzt.

## 2. *Acarospora smaragdula* v. *lesdainii* f. *subochracea*

Standort: Auf Erzschlacke wie *A. sinopica* (a).

Eisen- und Kupfergehalt:

Fe (ppM)	Cu (ppM)
15 100	60

Die Form *subochracea* von *Acarospora smaragdula* v. *lesdainii* stellt eine Besonderheit der Harzer Schlackenhalde dar. Sie war zunächst nach MAGNUSSON (1929, 1936) nur aus den erzeichen Gebieten Schwedisch-Lapplands und der Arktis bekannt, bis sie H. ULLRICH im Harzvorland entdeckte und

ihr Vorkommen von LAMPE u. KLEMENT (1958) veröffentlicht wurde. Ihre ockergelben, im Farbton stark variierenden, einzeln oder gehäuft stehenden Thallusschuppen gehören zu den häufigsten Besiedlern der Erzschlacken. Der Eisengehalt der Lager dieser Form ist mit 15 100 ppM etwas niedriger als der der vorigen Art, mit der sie verwandt ist und mit der sie auch in der Lokalisierung des Eisens innerhalb des Thallus prinzipiell übereinstimmt (vgl. S. 164). Auffallend ist bei dieser *A. smaragdula* aber im Gegensatz zu *A. sinopica*, daß die Dicke ihrer Eisenkruste mit der Exposition stark variieren kann. Die beiden Arten unterscheiden sich weiterhin durch ihren Kupfergehalt voneinander. Obwohl das untersuchte Material beider Arten vom gleichen Standort und zum Teil von den gleichen Schlackebrocken stammt, hat *A. smaragdula* f. *subochracea* bedeutend weniger Kupfer daraus aufgenommen. Möglicherweise liegt hierin ein spezifischer Unterschied zwischen beiden Arten.

### 3. *Acarospora montana*

Standort:

- a) Auf Erzschlacke wie *A. sinopica* (a).
- b) Auf Schotter aus Kahleberg-Sandstein im Okertal am nordöstl. Fuß des Sudmerberges nördl. Oker (Harz). Gesteinsanalyse vgl. bei *A. sinopica* (b).

Eisen- und Kupfergehalt:

	Fe (ppM)	Cu (ppM)
Auf Schlacke (a)	15 400	89
Auf Schotter (b)	1 770	29

Die dunkel-graubraunen, gehäuft-schuppigen Lager von *Acarospora montana*<sup>5)</sup> weichen schon in ihrer Färbung deutlich von den anderen beiden *Acarospora*-Arten ab. Für diese Art gibt MAGNUSSON (1936, S. 110) als charakteristische Eigenschaft an, daß sie auf eisenhaltigem Substrat wachsen kann, „ohne eine Spur davon in sich aufzunehmen“. Damit steht scheinbar im Einklang, daß Schnitte durch das Lager von *A. montana* nur im Hypothallus mit g. B. anfärbares Eisen aufweisen, dort, wo das unterste Mark im unmittelbaren Kontakt mit der Schlacke steht (V, 1). Der gesamte übrige Thallus ist frei von leicht löslichem Eisen, und das mag MAGNUSSON zu seiner Feststellung bewegen haben. Ein anderes Ergebnis erbringt aber die quantitative Eisenbestimmung. Obwohl der Hypothallus der Flechte vor der Analyse entfernt worden war, betrug ihr Eisengehalt auf Erzschlacke 15 400 ppM, hat also die gleiche Größenordnung wie der von *A. smaragdula* f. *subochracea*. Im Gegensatz zu dieser Art liegt das Eisen bei *A. montana* aber vorwiegend in maskierter Form vor. Das zeigt der veraschte und anschließend mit g. B. gefärbte Schnitt in Abb. 2 (V). Man erkennt deutlich den Umriss der Flechte als blauen Aschestreifen, außerdem findet sich ursprünglich maskiertes Eisen im gesamten Thallusbereich verteilt. Eine detailliertere Lokalisierung ist nach dem Aschebild nicht möglich. Immerhin scheint sich der Hauptteil des maskierten Eisens im Rindenbereich zu befinden. — Auch der Kupfergehalt der *A. montana* von Erzschlacke entspricht mit 89 ppM etwa dem von *A. smaragdula* f. *subochracea*. Von diesen Metallgehalten der Flechte auf Erzschlacke unterscheiden sich deutlich die Werte der gleichen Art von schwermetallärmerer Schotter-Unterlage.

<sup>5)</sup> (rev. J. POELT)

#### 4. *Lecanora epanora*

Standort:

- a) Auf Erzschlacke wie *A. sinopica* (a).
- b) Auf Schotter verschiedener Herkunft im Tal der Innerste am Westfuß des Ecksberges südwestl. Langelsheim (Harz).

Eisen- und Kupfergehalt:

	Fe (ppM)	Cu (ppM)
Auf Schlacke (a)	5 832	220
Auf Schotter (b)	3 164	27

*Lecanora epanora* hat den höchsten mittleren Stetigkeitsgrad im *Acarosporium sinopicae* des Harzes (nach ULLRICH u. KLEMENT 1960). Ihre graugrünen, mit zitronengelben Randsoralen besetzten Lager überziehen oft weite Flächen der Schlackenhalde. Der Eisengehalt ihrer Thalli auf Erzschlacke (a) liegt bedeutend unter dem der *Acarospora*-Arten vom gleichen Standort; er beträgt nur etwa ein Zehntel desjenigen von *A. sinopica*. Immerhin ist er mit 5832 ppM doch noch beachtlich, und auch am schwermetallarmeren Schotterstandort (b) nimmt *L. epanora* noch erhebliche Eisenmengen in ihr Lager auf. Deutlicher zeigt sich der Unterschied der beiden Unterlagen im Kupfergehalt der Flechte, der auf Schlacke fast zehnmal so hoch ist wie auf Schotter und 220 ppM erreicht.

Nach SCHADE (1932) enthält *L. epanora* nur im Hypothallus Eisenoxyd. Diese Feststellung wird durch die eigenen histochemischen Untersuchungen (II, 3) insofern verständlich, als sich bei Material dieser Art vom Schlackenstandort ganz besonders der Hypothallus mit g. B. anfärbt (dieser, mit Schlackenpartikelchen durchsetzte Bereich wurde auch hier für die Analysen verworfen). Vielfach ergab sich aber auch eine Blaufärbung mit Blutlaugensalz bei Hyphensträngen, die von den untersten Thalluspartien ausgehen und sich bis ins obere Mark hinein fortsetzen. Dabei hat es den Anschein, als ob die Zellwände dieser Hyphen besonders dreiwertiges Eisen enthalten, während das Zellinnere sich mit r. B. schwach anfärbt, also  $Fe^{++}$  führt. Außerdem enthält bei *L. epanora* das Hypothecium dreiwertiges Eisen, dessen Farbreaktion in Abb. 3 (V) eindeutig zu erkennen ist. Darüber hinaus läßt sich im Thallus dieser Art kein leicht lösliches Eisen nachweisen. Reichlich ist es dagegen in maskierter Form enthalten. Abb. 4 (II) zeigt das Bild der gefärbten Asche einer Thallusschuppe im Ausschnitt. Es läßt erkennen, daß auch hier — ähnlich wie bei *Acarospora montana* — besonders die Rindenpartien reich an maskiertem Eisen sind. Außerdem sind im gesamten übrigen Thallusbereich die Aschereste blau angefärbt. Auch diese Art nimmt also aus der Schlackeunterlage Eisen auf, behält aber den größten Anteil davon in fester Bindung im Thallus.

#### 5. *Rhizocarpon oederi*

Standort:

Auf Erzschlacke von der Hüttenstättenhalde im Innerstetal südl. des Ottersberges südwestl. Langelsheim (Harz).

Eisen- und Kupfergehalt:

Fe (ppM)	Cu (ppM)
5 833 (?)	1 670 (?)

*Rhizocarpon oederi* gehört zu den altbekannten „Eisenflechten“ (vgl. ACHARIUS 1798). Schon die rostbraune Färbung seiner krustig-körnigen Thalli, die reichlich mit kleinen, angedrückten, schwarzen Apothecien bedeckt sind, weist auf hohen Eisengehalt hin. Die Art kommt in Deutschland vor allem in den Alpen und den höheren Mittelgebirgen auf Silikatgestein vor. Auf den Erzschlackenhalde des Harzvorlandes gehört sie im *Acarosporium sinopicae* zu den selteneren Arten (vgl. LAMPE u. KLEMENT 1958). Ähnlich wie bei *Acarospora sinopica* und *A. smaragdula* f. *subochracea* sind die Lagerschuppen von *R. oederi* mit einer zusammenhängenden braunen Kruste überdeckt, die sich mit g. B. stark blauschwarz färbt (III, 1 u. 2). Diese Schicht überzieht nicht nur die freiliegende Oberfläche der Flechte, sondern markiert auch die senkrechten Begrenzungsflächen der einzelnen, dicht aneinanderstoßenden, aber mit Rindenlagen versehenen Schuppen (vgl. besonders III, 1). Im Vergleich zu den *Acarospora*-Arten ist die Eisenkruste feinkörniger ausgebildet. Auch das gesamte Rindenplektenchym führt große Mengen Eisen, es färbt sich bis dicht an die Algenschicht mit g. B. tiefblau (III, 3), gibt aber mit r. B. keine Farbreaktion. Es sind hier die Zellwände der Rindenhyphen stark mit  $Fe^{+++}$  imprägniert; auch außen scheinen die Hyphen innerhalb des Plektenchyms zumindest teilweise von dünnen Krusten überzogen zu sein, die stark anfärbbar sind und deren Eisen wahrscheinlich von den Zellen ausgeschieden wurde. — Die Apothecien von *R. oederi* sind ebenfalls mit einer körnigen,  $Fe^{+++}$ -haltigen Kruste überzogen, außerdem führen die Spitzen der Paraphysen und Asci mit g. B. und r. B. färbbares Eisen.

Der Hypothallus von *R. oederi* ist außerordentlich eisenreich, was schon durch seine ockerbraune Farbe auffällt. Bei jüngeren Flechtenexemplaren ist etwa die untere Hälfte des Thallus stark mit  $Fe^{+++}$ -haltigen Einschlüssen durchsetzt (III, 1). Es handelt sich einerseits um unwachsene Schlackepartikel, andererseits aber um  $Fe^{+++}$ -reiche Körner und Krusten, die möglicherweise von den Hyphen ausgeschieden wurden. Die Markhyphen und die Hyphen der Algenschicht werden ebenfalls stellenweise mit g. B. blau gefärbt. In älteren Stadien (III, 2) zerklüftet der Thallus von *R. oederi* mehr und mehr und dringt keilförmig und nesterweise in die Unterlage vor. Er ist dann völlig von eisenhaltigem Material durchsetzt, das mit g. B. starke Farbreaktion ergibt.

Unter diesen Umständen ist die Säuberung des Flechtenmaterials von anhaftenden Brocken der Unterlage für die quantitative Metallgehaltsbestimmung praktisch unmöglich. Es wurde versucht, nur die oberste Lage der Thalli in der Algenschicht abzutrennen — trotzdem konnte nicht verhindert werden, daß Schlackepartikel mit erfaßt wurden. Weil diese Verunreinigungen das Trockengewicht der Flechte scheinbar erhöhen, andererseits aber das Eisen aus den Resten der Unterlage durch den verwendeten chemischen Aufschluß nicht vollständig mit erfaßt wurde, liegen die Resultate der Eisenbestimmung mit 5833 ppM sicher viel zu niedrig und sind mit denen der anderen Arten nicht vergleichbar. Der sehr hohe Kupfergehalt der Flechte wird möglicherweise durch das Kupfer der Schlackeverunreinigungen vorgetauscht, das im Gegensatz zum Eisen bei dem Trennungsgang mit aufgeschlossen wurde. Die angegebenen Metallgehalte von *Rhizocarpon oederi* dürften jedenfalls nicht die tatsächlichen Konzentrationen im Thallus wiedergeben.

## 6. *Lecidea macrocarpa*

Standort:

Auf Erzschlacke wie *Rhizocarpon oederi*.

Eisen- und Kupfergehalt:

Fe (ppM)	Cu (ppM)
14 580	160

Von der weitverbreiteten *Lecidea macrocarpa* ist eine ganze Reihe verschiedener Varietäten und Formen beschrieben, die zum Teil schwer gegeneinander abzugrenzen sind (vgl. VAINIO u. LYNGE 1934, MAGNUSSON 1952). Auf den Harzer Erzschlackenhalde tritt eine Form auf, die durch einen dicken, mehrfach wulstig übereinandergeschichteten und überwachsenen Thallus mit grauer Oberfläche gekennzeichnet ist (III, 4). Daneben wächst am gleichen Standort die forma *oxydata* (Koerb.) Stein, deren Thallus oberflächlich „oxydiert“, d. h. durch Eisen rotgelb bis gelbbraun gefärbt ist. Hier soll zunächst nur die äußerlich graue Form untersucht werden.

Die Analyse ergab bei dieser Flechte — obwohl äußerlich keine Bräunung sichtbar ist — einen recht hohen Eisengehalt von 14 580 ppM und einen ebenfalls hohen Kupferanteil von 160 ppM. Ein großer Teil dieses Eisens liegt bei *L. macrocarpa* in leicht löslicher Form im Thallus vor. Ausgehend vom stark Fe<sup>+++</sup>-haltigen Hypothallus ergibt das gesamte Mark der Flechte z. T. starke Blaufärbung mit g. B. Im wesentlichen ist das dreiwertige Eisen auf die äußeren Partien der Zellwände in den Markhyphen beschränkt, z. T. scheinen die Hyphen im Inneren des Thallus darüber hinaus mit eisenführenden Schichten inkrustiert zu sein, die ohne Färbung aber nicht in Erscheinung treten. Im Gegensatz zu den meisten der anderen untersuchten Arten führen die Markhyphen von *L. macrocarpa* auch zweiwertiges Eisen. Der gesamte Thallus erfährt mit r. B. eine fast durchgehende Bläue. — Die freiliegenden Rindenbereiche der Flechte zeigen eine körnig-schuppige, grau-gelbliche Auflage, die sich weder mit g. B. noch mit r. B. anfärbt (und die in Abb. 4, III, als äußerste, dunkle Linie in Erscheinung tritt). Darunter folgt zunächst eine Rindenschicht, die arm an löslichem Eisen ist. Unter dieser verläuft parallel zur Oberfläche ein Bereich des Rindenplektenchym, der sich sowohl mit g. B. als auch mit r. B. deutlich färbt (und der in Abb. 4, III, als dunkles Band unter der Flechtenoberfläche zu erkennen ist). Ähnlich liegen die Verhältnisse auch an offensichtlich später überwachsenen Thallusschollen und an den Begrenzungen von sich seitlich berührenden Schuppen, wo ebenfalls jeweils Rindenplektenchym ausgebildet ist. Auffallend ist nun, daß an diesen Stellen (Pfeile in Abb. 4, III) eine Eisenablagerung stattgefunden hat. Die Thallusbegrenzungen sind hier mit einer dünnen, körnigen, bräunlichen Kruste überzogen, die mit g. B. starke Blaufärbung ergibt. Diese nicht freiliegenden „inneren Rinden“ der äußerlich grauen Flechte tragen also das Merkmal der forma *oxydata* dieser Art. Warum es bei diesen Exemplaren nicht auch an der äußeren Oberfläche der Thalli zur Eisenabscheidung kommt, kann nicht entschieden werden. (Diese Befunde werden — auch unter taxonomischen Gesichtspunkten — weiter verfolgt; die Eisenablagerung innerhalb dieses Formenkreises soll an Vertretern von verschiedensten Standorten näher untersucht werden.)

7. *Stereocaulon dactylophyllum*, 8. *Stereocaulon vesuvianum*

Standort:

- a) Auf Erzsclacken von der Hüttenstättenhalde am Westfuß des Eckberges im Innerstetal südwestl. Langelsheim (Harz). Der Metallgehalt der Schlacken beträgt (analys. W. KILIAN): Fe: 34,4 %, SiO<sub>2</sub>: 24,0 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 11,0 %, Zn: 10,5 %, BaSO<sub>4</sub>: 1,7 %, Mn: 1,3 %, Pb: 1,1 %, Cu: 0,54 %, Sb: 0,28 %, As: in Spuren; außerdem wurden durch Röntgen-Fluoreszenzanalyse und durch UV-Spektrographie Spuren von Co nachgewiesen.
- b) Auf Basaltblockhalden des Meißners (Hessen) aus dem *Aspicilietum cinerea* Frey 1923. Der Metallgehalt des anstehenden Basaltgesteins beträgt hier (PFALZGRAF 1934): SiO<sub>2</sub>: 44,39 bis 48,75 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 13,12 bis 16,35 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeO: 11,14 bis 12,39 %, CaO: 9,55 bis 10,02 %, MgO: 8,75 bis 9,54 %, TiO<sub>2</sub>: 0 bis 2,40 %, außerdem K<sub>2</sub>O und Na<sub>2</sub>O.

Eisen- und Kupfergehalt:

	Fe (ppM)	Cu (ppM)
<i>St. dactylophyllum</i> , auf Schlacke (a)	6 000	80
auf Basalt (b)	250	35
<i>St. vesuvianum</i> , auf Schlacke (a)	8 300	100
auf Basalt (b)	450	15

Der Eisengehalt der beiden Strauchflechten unter den Arten des *Acarosporium sinopicae* liegt deutlich unter dem der Krustenflechten, beide Arten haben aber einen relativ hohen Kupfergehalt von 80 bzw. 100 ppM. Die Wirkung der Unterlage auf den Metallgehalt zeichnet sich sowohl bei *St. dactylophyllum* als auch bei *St. vesuvianum* deutlich ab: ihr Eisen- und Kupferanteil ist auf Basaltblöcken des Hohen Meißners bei weitem geringer als auf den schwermetallreicheren Schlacken.

Die Verteilung des Eisens im Thallus ergibt bei beiden *Stereocaulon*-Arten vom Schlackenstandort (a) ein im Prinzip übereinstimmendes Bild. Die Basisteile der Podetien tragen äußerlich eine Eisenimprägnierung, die wohl unmittelbar vom Substrat her stammt. In ihren unteren Teilen sind die Lagerstiele auch im Inneren (oft allerdings nur schwach) mit leicht färbbarem dreiwertigem Eisen durchsetzt. Etwa 2 mm oberhalb der Unterlage beginnt ein Bereich, in dem das leicht lösliche drei- und zweiwertige Eisen streng lokalisiert ist. Es findet sich, wie die Abb. 3 und 4 (IV) erkennen lassen, nur in den dickwandigen Hyphen des äußeren Zylinders (vgl. FREY 1933), während der innere Zylinder weder mit g. B. noch mit r. B. Blaufärbung ergibt. Bei beiden Arten ist das Eisen aber auf das Innere der Zellwände der englumigen äußeren Hyphen beschränkt, Eisenausscheidungen in Form von Krusten oder Körnern konnten nicht beobachtet werden (IV, 1). Nach Veraschen zeigt sich, daß auch der zentrale Zylinder in den höheren Abschnitten der *Stereocaulon*-Podetien nicht ganz eisenfrei ist. Er erweist sich als leicht durchsetzt mit Eisen in maskierter Form (IV, 2). — Bei *St. vesuvianum* treten geringe Mengen von mit g. B. färbbarem Eisen auch im Hypothecium auf.

9. *Cladonia arbuscula*

Standort:

- a) Auf Humusansammlungen im *Cladonietum mitis* innerhalb der Erzsclackenhalde der Verhüttungsstätte im Granetal östl. des Grotenberges südwestl. Goslar (Harz). Metallgehalt der Schlacken (2 Proben

nach BODE): u. a. Zn: 13,1 (14,23) %, Pb: 0,7 (2,56) %, Cu: 1,0 (0,70) %, Spuren von Ag und Au; außerdem ist der hohe Eisengehalt der Schlacken offensichtlich.

- b) Aus der *Cladina-Sphagnum nemoreum*-Gesellschaft (vgl. JENSEN 1961) in Stillstandskomplexen eines ombrogenen Hochmoores südl. der Straße Sonnenberg—Oderteich (Harz).

Eisen- und Kupfergehalt:

	Fe (ppM)	Cu (ppM)
Auf Schlackenhalde (a)	1 070	80
Im Hochmoor (b)	558	15

Die Strauchflechten der Gesellschaft des *Cladonietum mitis* von den Randpartien der Halden stehen nicht in direktem Kontakt mit den Erzschlacken, sondern besiedeln oft dezimeterhohe Humuslagen. Entsprechend nimmt *Cladonia arbuscula* weniger Eisen in ihren Thallus auf als die Strauchflechten des *Acarosporium sinopicae*. Ihr Kupfergehalt liegt dagegen mit 80 ppM in der gleichen Höhe wie der der *Stereocaulon*-Arten. — Mit dem Material vom Schlackenstandort wurde *Cl. arbuscula* von einem Harzer Hochmoor verglichen, einem der mineralärmsten Standorte des einheimischen Vegetationsgebietes (vgl. z. B. FIRBAS 1952). Deutlich ist der Unterschied im Metallgehalt der Flechten von den beiden verschiedenen Herkünften. Mit 558 ppM liegt der Eisenanteil der Hochmoorpflanze aber noch relativ hoch. Trotz der Eisenarmut des Hochmoorstandortes gelingt es *Cl. arbuscula* also, hier noch etwa halb soviel Eisen aufzunehmen wie auf der Schlackenhalde. Sicherlich fördert in diesem Falle auch das langsame Wachstum der Flechte die Mineralanreicherung.

Eine Anfärbung des Eisens mit g. B. oder r. B. ist im Thallus von *Cl. arbuscula* (a) nicht möglich. Es scheint ausschließlich in maskierter Form vorzuliegen. Nach dem Ausglühen färben sich Schnitte durch ein *Podetium* (IV, 5) ringförmig blau, was für die Anreicherung des maskierten Eisens vor allem in den äußeren Partien spricht.

#### 10. *Cornicularia aculeata*

Standort:

- Auf Humusansammlungen im *Cladonietum mitis* wie *Cl. arbuscula* (a).
- Auf Kalkstein-Verwitterungsboden (oberer Muschelkalk) aus dem *Fulgensietum fulgens* Gams 1938 innerhalb eines Halbtrockenrasens auf dem Fritzeberg bei Reiffenhausen südl. Göttingen.

Eisen- und Kupfergehalt:

	Fe (ppM)	Cu (ppM)
Auf Schlackenhalde (a)	424	37
Auf Kalksteinverwitterung (b)	270	25

Bei der strauchigen *Cornicularia aculeata* liegen die Verhältnisse sowohl bezüglich des Metallgehalts als auch hinsichtlich der Lokalisierung des Eisens im Thallus ähnlich wie bei *Cladonia arbuscula*. Auch hier zeigt sich ein deutlicher Unterschied im Eisen- und Kupfergehalt zwischen der Flechte vom Schlackenhalde-Standort und aus einem Halbtrockenrasen auf Muschelkalk. Innerhalb der Thallusäste läßt sich das Eisen ebenfalls nur in maskierter Form in den äußeren Partien nachweisen.



### III. Diskussion

Wie die durchgeführten Analysen ergeben haben, enthalten die untersuchten Flechtenarten aus dem *Acarosporium sinopicae*, die auf Schlacken gewachsen waren, sehr beträchtliche Eisen- und Kupfermengen. Die Eisenkonzentrationen bewegen sich im allgemeinen zwischen 6000 und 16000 ppM (bei Bezug auf das Trockengewicht), mit Höchstwerten bei 55000 ppM (*Acarospora sinopica*). Dieselben Arten von eisenärmeren Standorten hatten (mit Ausnahme von *Acarospora sinopica*, vgl. S. 163) beträchtlich geringere Mengen des Metalls im Thallus, wenn sie auch hier noch durchwegs anscheinlich waren.

Die untersuchten Arten des *Cladonietum mitis*, der Flechtengesellschaft auf humoser Unterlage, hatten wesentlich geringere Eisenkonzentrationen (424 bis 1070 ppM) im Thallus als die Schlackenarten.

Beim Kupfer ergab sich prinzipiell das gleiche Bild: Auch hier wird der Metallgehalt wesentlich von der Menge des Elements in der Unterlage bedingt, und auch hier spiegelt sich die Gesellschaftszugehörigkeit in der Höhe des Metallgehaltes wider.

Es wäre interessant zu wissen, welche Metallkonzentrationen im Medium und im Thallus für das Wachstum der einzelnen Arten optimal und welche begrenzend sind. Aus verständlichen Gründen liegen hierüber für die langsam wachsenden und kaum kultivierbaren Flechten keine experimentellen Daten vor. Mit der Bestimmung der Gesamtmenge von Eisen und Kupfer im Substrat wurde ja ebensowenig der Gehalt an aufnehmbarem Eisen und Kupfer erfaßt wie durch die Ermittlung der Eisen- und Kupferkonzentration im Gesamthallus (mit den evtl. auftretenden Ausscheidungskrusten an der Oberfläche der Lager) die Menge der Schwermetalle im Innern der Hyphen bzw. der Algenzellen, den eigentlichen Stätten des Stoffwechsels. Es ist deshalb schwer zu sagen, mit welchen Eisen- und Kupferkonzentrationen wir hier zu rechnen haben.

Berücksichtigt man die Erfahrungen über den Schwermetalleinfluß auf das Wachstum der Algen und Pilze in Reinkulturen, wie sie von anderen Autoren früher gesammelt wurden, so gewinnt man den Eindruck, daß hier die optimalen Eisen- und Kupferkonzentrationen sehr niedrig liegen; sie werden bei unseren Schlackenflechten vermutlich weit überschritten.

So wird z. B. das Wachstum von *Ancistrodesmus falcatus* schon durch Erhöhen der Eisenkonzentration im Medium über 2 ppM gehemmt (RODHE 1948); die meisten synthetischen Kulturmedien für Algen (vgl. PRINGSHEIM 1954) enthalten zwischen 0,0005 und 0,0001 %  $\text{FeCl}_3$  (etwa 0,2 bis 0,3 ppM Fe).

Die optimale Kupferkonzentration für die meisten Algen liegt bei 0,00001 %  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (vgl. BAUMEISTER 1952), d. h. bei etwa 0,025 ppM Kupfer. Manche Algen haben aber eine außerordentlich geringe Kupferresistenz. So gibt KREBS (1951) an, daß Desmidiaceen bereits getötet werden, wenn sie sich für nur 10 Minuten in einer  $\text{CuSO}_4$ -Lösung von 0,000001 % (entsprechend etwa 0,0025 ppM Cu) befunden haben. Nach URL (1955) ist eine Reihe von Zygnemales etwas widerstandsfähiger, die resistenteste der von ihm untersuchten Arten wird bei 2,5 ppM Cu im Medium und einer Einwirkungszeit von 48 Stunden getötet. Die Moose *Trichocolea tomentella*

und *Calypogeia neesiana* erreichen bei 0,25 ppM Kupfer ihre Resistenzgrenze, und bei der gleichen Konzentration werden nach den Bestimmungen von PRIBIK (1947, zit. nach URL 1955) auch bereits die Zellen der meisten höheren Pflanzen tödlich geschädigt.

Bei Pilzen liegt der Eisengehalt im Myzel nach MAYER u. GORHAM (1951) sehr tief (zwischen 0,005 und 0,012 % des Trockengewichtes), also um mehrere Zehnerpotenzen unter unseren Flechtenwerten. Die synthetischen Nährmedien für Pilze enthalten das Element im allgemeinen in derselben Größenordnung wie diejenigen für Algen.

Die optimalen Kupferkonzentrationen für Arten der Gattungen *Aspergillus* und *Penicillium* lagen in den Versuchen von ONO zwischen 0,0015% und 0,012 % (zitiert nach SCHARRER 1955), das entspricht etwa 15 bis 120 ppM. Diese Arten sind aber als ausgesprochen „cuprophil“ zu bezeichnen; andere Pilze haben einen wesentlich geringeren Kupferbedarf und eine viel geringere Kupferverträglichkeit.

Zweifellos sind die schlackenbesiedelnden Flechtenarten also Spezialisten in bezug auf die Schwermetalltoleranz, und es erhebt sich die Frage, welchen spezifischen Eigenschaften sie diese Anpassungsfähigkeit verdanken. Es sind, soweit wir sehen, vor allem drei Möglichkeiten, die den Flechten die hohen Schwermetallkonzentrationen erträglich machen könnten:

1. Eine entsprechende plasmatische Resistenz. Sie könnte den Pilz- und Algenpartnern an sich oder auch nur im Flechtenverband zukommen. Vorläufig kann über diese Verhältnisse noch nichts ausgesagt werden, doch sind Versuche im Gange, die beiden Komponenten der Flechten aus dem *Acarosporium sinopicae* zu isolieren und auf ihre Schwermetallverträglichkeit zu untersuchen.

2. Eine Entgiftung durch Bindung der Metallionen an Komplexbildner. Dieser Weg scheint bei den Schlackenflechten in beträchtlichem Ausmaß beschritten zu sein: Wir haben gesehen, daß sehr häufig im Thallus „maskiertes“ Eisen nachzuweisen war, das erst nach der Veraschung des Thallus die Reaktionen freier Eisenionen gab. Die Natur der metallbindenden Substanzen ist noch unbekannt.

3. Ein Fernhalten der Metallionen von den empfindlichen Bezirken, d. h. ein Transport der Ionen im Thallus außerhalb des Plasmas (vor allem in den Zellwänden und interzellulär) und evtl. eine Abscheidung an der Oberfläche. Diese dritte Art der Anpassung spielt bei den meisten unserer Flechten (zumindest für das Eisen) nach den geschilderten Ergebnissen der Eisenlokalisierung vermutlich eine bedeutende Rolle. Das Eisen fand sich in der Regel in größter Konzentration in den Zellwänden und wird bei *Acarospora sinopica*, *A. smaragdula* f. *subochracea* und bei *Rhizocarpon oederi* sogar als Kruste an der Thallusoberfläche ausgeschieden.

Man könnte zunächst vermuten, daß diese Schwermetallverteilung und -abscheidung einfach die passive Verfrachtung im bewegten Wasser widerspiegelt: Die Krustenflechte wird im Laufe ihres langsamen langjährigen Wachstums zwangsläufig mit anderen (evtl. lebenswichtigen) Ionen auch die Schwermetalle nach Maßgabe ihrer Verfügbarkeit in der Unterlage aufnehmen und zu Zeiten einer zur Thallusoberseite gerichteten Wasserbewegung nach

dort verlagern. Ein Rücktransport in umgekehrter Richtung ist durchaus nicht auszuschließen, doch wird in der Bilanz zumeist eine Anreicherung an der Thallusoberseite erfolgen, da hier nicht nur die Wasserabgabe am größten sein wird, sondern auch das Eisen fast vollständig in dreiwertiger (weniger leicht löslicher) Form vorliegt. Auch der pH-Wert könnte bei dem bevorzugten Aufwärtstransport eine Rolle spielen: Bei steigendem pH-Wert ist das Eisen zunehmend weniger aufnehmbar und transportierbar (REDISKE u. BIDDULPH 1953).

Es ist kaum zweifelhaft, daß dieser Weg bei vielen unserer Schlackenflechten beschritten wird. Vermutlich ist aber daneben — zumindest bei einzelnen Arten — auch noch eine von der Wasserbewegung unabhängige Eisenverschiebung und -abscheidung möglich. So haben wir z. B. bei *Rhizocarpon oederi* und *Lecidea macrocarpa* auch eine Eisenanreicherung an der Oberfläche von Rindenteilen (Abb. III, 1 u. 4), die nicht nach außen gerichtet sind und daher nicht als bevorzugt transpirierende Orte gelten können. Der Mechanismus dieses Transportes bleibt zu klären.

Aus den geschilderten Ergebnissen geht unzweifelhaft hervor, daß die Schlackenhalde nicht nur absolut reich an Eisen und Kupfer (neben anderen Metallen) sind, sondern daß diese Elemente auch in relativ großen Mengen von den Flechten mobilisiert und aufgenommen werden.

Ob es gerade diese beiden Metalle sind, die im Bereich der Schlackenhalde das Aufkommen von höheren Pflanzen erschweren bzw. verhindern, oder ob die übrigen Schwermetalle der Schlacken hierbei entscheidend beteiligt sind, soll erst nach der Bestimmung dieser Elemente in den Pflanzen diskutiert werden. Es sei hier nur darauf hingewiesen, daß auch höhere Pflanzen auf Böden mit 40 bis 50 % Fe-Gehalt wachsen können und hier ansehnliche Eisengehalte, auch in den oberirdischen Organen, aufweisen (BOLLMANN u. SCHWANITZ 1957).

Besonders aufschlußreich wäre eine vergleichende Analyse des Schwermetallgehaltes von Thallophyten und Kormophyten in einer Gesellschaft auf schwermetallreichen Böden. Vermutlich würde sich hier die verschiedene Organisation mit unterschiedlicher Fähigkeit zur selektiven Ionenabsorption und abweichendem Ausschließungsvermögen deutlich abzeichnen.

Eine interessante, ebenfalls noch ungeklärte Frage ist die nach dem „physiologischen“ Schwermetalloptimum (vgl. ELLENBERG 1953) derjenigen Flechtenarten, die sowohl auf den Schlacken als auch auf relativ schwermetallarmen Standorten gedeihen. Natürlich ist für die ökologische Valenz dieser Arten nicht nur die Abweichung der edaphischen Faktoren vom Optimum, sondern vor allem auch das Ausmaß der Konkurrenz anderer Arten bedeutsam. Mit anderen Worten: Selbst wenn die Arten des *Acarosporium sinopicae* in Einzelkultur bei niedrigeren Schwermetallgehalten des Untergrundes schneller wachsen, könnten sie doch in der Natur auf den Schlacken zu üppigerer Entfaltung kommen, weil hier andere Pflanzen mit geringerer Schwermetalltoleranz nicht mehr lebensfähig sind.

### Zusammenfassung der Ergebnisse

Die schwermetallreichen Schlacken auf den Halden mittelalterlicher Verhüttungsstätten des Harzes sind vom *Acarosporium sinopicae* (Hilitzer 1923) Schade 1932 bewachsen, einer Lichenengesellschaft, die hauptsächlich

von Krusten- und zwei Strauchflechten gebildet wird. Die Humusansammlungen innerhalb der Schlackenhalde und in deren Randbezirken sind von Strauchflechten aus dem *Cladonietum mitis* Krieger 1937 besiedelt. Von acht Arten aus dem *Acarosporium* und zwei Arten aus dem *Cladonietum* wird der Eisen- und Kupfergehalt analysiert und das Eisen im Thallus histochemisch lokalisiert. Zum Vergleich werden die meisten dieser Arten auch von schwermetallarmen Standorten untersucht. Die Ergebnisse der Flechtenanalysen werden mit Angaben über den Metallgehalt der verschiedenen Unterlagen verglichen.

Der Eisengehalt der Arten aus dem *Acarosporium sinopicae* ist beträchtlich, er liegt — bezogen auf das Flechten-Trockengewicht — zwischen 55 000 ppM (*Acarospora sinopica*) und 5 832 ppM (*Lecanora epanora*). Der Kupferanteil beträgt zwischen 1 100 ppM (*Acarospora sinopica*) und 60 ppM (*Acarospora smaragdula* f. *subochracea*). Davon heben sich *Cladonia arbuscula* und *Cornicularia aculeata* aus dem *Cladonietum mitis* mit 1 070 ppM bzw. 424 ppM Eisen und 80 ppM bzw. 37 ppM Kupfer deutlich ab. Die Gesellschaftszugehörigkeit spiegelt sich also deutlich im Metallgehalt der Flechten, vor allem in ihrer Eisenkonzentration, wider.

Bedeutend geringere Metallmengen befinden sich meist im Thallus derselben Flechtenarten von schwermetallärmerer Unterlage. Nur *Acarospora sinopica* nimmt auch auf Kahleberg-Sandstein sowohl Eisen als auch Kupfer in etwa gleicher oder sogar noch etwas größerer Menge als auf den Schlacken auf.

Im einzelnen bestehen zwischen den verschiedenen Arten des *Acarosporium sinopicae* nicht nur hinsichtlich des Metallgehalts, sondern auch bezüglich Ort und Form der Eisenablagerung innerhalb des Thallus bezeichnende Unterschiede. Ein großer Teil des Eisens ist bei *Acarospora sinopica*, *A. smaragdula* f. *subochracea* und *Rhizocarpon oederi* in dreiwertiger, leicht anfärbbarer Form als Kruste auf der Rinde abgelagert. Auch die äußerste Schicht des Rindenplektenchym ist stark eisenhaltig. Bei den beiden *Acarospora*-Arten besitzt das übrige Lager mit Ausnahme des Hypothallus nur wenig leicht lösliches Eisen. Es führt aber „maskiertes“ Eisen, das sich erst nach Veraschen der Flechte mit Blutlaugensalz anfärben läßt. Der gesamte Thallus von *Rhizocarpon oederi* ist reichlich auch mit unmaskiertem Eisen durchsetzt. Die untersuchten Exemplare von *Lecidea macrocarpa* lassen auf den freiliegenden Rindenoberflächen keine Eisenausscheidungen erkennen, wohl aber auf dem Rindenplektenchym, das sich an überwachsenen und gefalteten Thallusschollen innerhalb des Lagers befindet. Die gesamte Flechte ist stark mit leicht löslichem drei- und zweiwertigem Eisen durchsetzt. Auch *Acarospora montana* enthält mit 15 400 ppM erhebliche Eisenmengen. Bei dieser Art liegt das Metall aber fast ausschließlich in maskierter Form vor. Ähnlich verhält sich *Lecanora epanora*, die den geringsten Eisengehalt der Schlackenflechten aufweist. Bei den Strauchflechten *Stereocaulon dactylophyllum* und *St. vesuvianum* ist das leicht lösliche Eisen im oberen Bereich der Podetien streng auf die englumigen Hyphen des äußeren Zylinders beschränkt. Hier zeigt sich besonders deutlich, wie dieses Metall vor allem in den Zellwänden angereichert wird. Bei *Cladonia arbuscula* und *Cornicularia aculeata* läßt sich Eisen nur in maskierter Form im Thallus nachweisen.

Die möglichen besonderen Anpassungen der Arten aus dem *Acarosporium sinopicae* an die hohen Schwermetallkonzentrationen in ihrem Thallus werden diskutiert.

## Literatur

- Abbeyes, H. Des: *Traité de Lichénologie*. — Paris 1951.
- Acharius, E.: *Lichenographiae Svecicae Prodrumus*. — Lincopiae 1798.
- Baron, H.: Die kolorimetrische Bestimmung der Mikronährstoffe Kobalt, Molybdän, Eisen, Zink, Mangan und Kupfer nebeneinander im Rauhfutter. — *Landw. Forsch.* **6**, 1954.
- Baumeister, W.: *Mineralstoffe und Pflanzenwachstum*. — Jena 1952.
- Bode, A.: Reste alter Hüttenbetriebe im West- und Mittelharze. — *Jb. geogr. Ges. Hannover*, 1928.
- Bollmann, A. u. Schwanitz, O.: Über den Eisengehalt in Pflanzen eines eisenreichen Standortes. — *Z. Bot.* **45**, 1957.
- Buchner, O.: Über die Bestandtheile des Isländischen Moooses (*Cetraria Islandica*). — *Diss. Erlangen*. Berlin 1889.
- Duvigneaud, P.: Sur la teneur en calcium de quelques lichens épiphytes et terricoles. — *Bull. Soc. roy. Bot. Belg.* **81**, 1949.
- Ellenberg, H.: Physiologisches und ökologisches Verhalten derselben Pflanzenarten. — *Ber. dtsh. bot. Ges.* **65**, 1953.
- Firbas, F.: Einige Berechnungen über die Ernährung der Hochmoore. — *Veröff. geobot. Inst. Rübel, Zürich*, **25**, 1952.
- — , Losert, H. u. Broihan, F.: Untersuchungen zur jüngeren Vegetationsgeschichte im Oberharz. — *Planta* **30**, 1939.
- Frey, E.: Cladoniaceae (unter Ausschluß der Gattung *Cladonia*), Umbilicariaceae. — In: RABENHORST's Kryptogamenflora von Deutschland, Österreich und der Schweiz, Bd. IX, IV/1. Leipzig 1933.
- Fries, Th.: *Lichenographia Scandinavica I*. — Upsaliae 1871.
- Grumann, V.: *Catalogus Lichenum Germaniae*. — Stuttgart 1963.
- Gümbel, C. W.: Mittheilungen über die neue Färberflechte *Lecanora ventosa* Ach. — *Denkschr. Akad. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl.* **11**, 1856.
- Hilitzer, A.: Příspěvky k lišejníkům Šumavy a Pošumavy. — *Čas. nár. Mus. Praha* **97**, 1923.
- Jensen, U.: Die Vegetation des Sonnenberger Moores im Oberharz und ihre ökologischen Bedingungen. — *Naturschutz u. Landschaftspflege in Niedersachsen* **1**, 1961.
- Keegan, P. Q.: The chemistry of some common plants. — *Naturalist* 1905.
- — The chemistry of some common plants. — *Naturalist* 1907.
- — Notes on plant chemistry. — *Chem. News* **114**, 1916.
- Klement, O.: *Prodrum der mitteleuropäischen Flechtengesellschaften*. — *Feddes Repert., Beih.* **135**, 1955.
- Kraume, E.: *Das Erzbergwerk Rammelsberg*. — Goslar 1949.
- Krause, W.: Die Bedeutung der Mineralstoffe für die pflanzliche Besiedlung des Bodens: Andere Bodenspezialisten. — In: *Handb. Pflanzenphys.* IV. Berlin - Göttingen - Heidelberg 1958.
- Krebs, I.: Beiträge zur Kenntnis des Desmidiaceen-Protoplasten. — *S.B. Akad. Wiss. Wien, math.-nat. Kl., Abt. I*, **160**, 1951.
- Lampe, W. u. Klement, O.: Die Flechtenvegetation zwischen Oker und Leine im Raume von Hildesheim bis zum Harzrand. — *Z. Mus. Hildesheim, N. F.* **12**, 1958.
- Llano, G. A.: Economic uses of lichens. — *Smithsonian Report for 1950*, Publ. No. 4040. Washington 1951.
- Lounamaa, J.: Trace elements in plants growing wild on different rocks in Finland. — *Ann. bot. Soc. „Vanamo“* **29** (4), 1956.

- Magnusson, A. H.: A monograph of the genus *Acarospora*. — Kungl. Sv. Vet. Akad. Handl. **7**, 1929.
- — *Acarosporaceae, Thelocarpaceae*. — In: RABENHORST's Kryptogamenflora von Deutschland, Österreich und der Schweiz, Bd. IX, V/1. Leipzig 1936.
- — Lichens from Torne Lappmark. — Ark. Bot., Ser. 2, **2**, 1952.
- Maquinay, A., Lamb, I. M., Lambinon, J. u. Ramaut, J. L.: Dosage du zinc chez un lichen calaminaire belge: *Stereocaulon nanodes* Tuck. f. *tyroliense* (Nyl.) M. Lamb. — *Physiol. Plant.* **14**, 1961.
- Mayer, A. M. u. Gorham, E.: The iron and manganese content of plants present in the natural vegetation of the English lake district. — *Ann. Bot. (London)* **15**, 1951.
- Molisch, H.: Die Pflanze in ihrer Beziehung zum Eisen. — Jena 1892.
- — *Mikrochemie der Pflanze*. 3. Aufl. — Jena 1923.
- Pfalzgraf, H.: Die Vegetation des Meißners und seine Waldgeschichte. — *Rep. Spec. nov. Reg. veget., Beih.* **75**, 1934.
- Poelt, J.: Flechten der Schwarzen Wand in der Großarl. — *Verh. zool.-bot. Ges. Wien* **95**, 1955.
- Pringsheim, E. G.: *Algenreinkulturen, ihre Herstellung und Erhaltung*. — Jena 1954.
- Rankama, K.: On the use of the trace elements in some problems of practical geology. — *Bull. Comm. Géol. Finl.* **126**, 1940.
- Rediske, J. H. u. Biddulph, O.: The absorption and translocation of iron. — *Plant Physiol.* **28**, 1953.
- Rodhe, W.: Environmental requirements of fresh-water plankton algae. — *Symbolae Botan. Upsaliensis* **10** (1), 1948.
- Schade, A.: Das *Acarosporium sinopicae* als Charaktermerkmal der Flechtenflora sächsischer Bergwerkshalden. — *S.B. u. Abh. naturw. Ges. Isis Dresden*, Jg. 1932.
- — Ergänzende Beobachtungen über das *Acarosporium sinopicae* der sächsischen Bergwerkshalden. — *S.B. u. Abh. naturw. Ges. Isis Dresden*, Jg. 1933/34.
- Scharrer, K.: *Biochemie der Spurenelemente*. 3. Aufl. — Berlin - Hamburg 1955.
- Schubert, R.: Die Schwermetallpflanzengesellschaften des östlichen Harzvorlandes. — *Wiss. Z. Univ. Halle, math.-nat. R.* **3** (1), 1953.
- — Zur Systematik und Pflanzengeographie der Charakterpflanzen der Mitteldeutschen Schwermetallpflanzengesellschaften. — *Wiss. Z. Univ. Halle, math.-nat. R.* **3** (4), 1954.
- Snell, F. D. u. Snell, C. T.: *Colorimetric methods of analysis*. II. 3. Edit. — Princeton - Toronto - New York - London 1949.
- Tobler, F.: *Biologie der Flechten*. — Berlin 1925.
- Tüxen, R.: Die Pflanzengesellschaften Nordwestdeutschlands. — *Mitt. flor.-soz. ArbGemeinsch. Niedersachsen* **3**, 1937.
- Ullrich, H. u. Klement, O.: *Icones Lichenum Hercyniae*. Fasz. 1. — Langelshelm 1960.
- Uloth, W.: Beiträge zur Flora der Laubmoose und Flechten von Kurhessen. — *Flora* **44**, 1861.
- Url, W.: Resistenz von Desmidiaceen gegen Schwermetallsalze. — *S. B. Akad. Wiss. Wien, math.-nat. Kl., Abt. I*, **164**, 1955.
- — Über Schwermetall-, zumal Kupferresistenz einiger Moose. — *Proto-plasma* **46**, 1956.

- Vainio, E. A. u. Lynge, B.: Lichenographia Fennica IV. Lecideales II. — Acta Soc. F. Fl. fenn. 57, 1934.
- Vogt, T. u. Braadlie: Geokjemisk og geobotanisk malmleting. IV. Plantevekst of jordbunn ved Rørosmalmene. — K. norske vidensk. Selsk. Forh. 15, 1942.
- Weber, W. A.: Environmental modification and the taxonomy of the crustose lichens. — Sv. bot. Tidskr. 56, 1962.

#### Erläuterungen zu den Tafeln

##### Tafel I

###### Abb. 1.

*Acarospora sinopica* (a), Querschnitt durch den Teil einer Thallusschuppe (Färbung mit g. B., Vergr. etwa 130 ×). Lager einschließlich eines jungen Apothecium (links) von einer blauschwarz gefärbten Kruste überzogen. Blaufärbung außerdem links unten im Hypothallus.

###### Abb. 2.

*Acarospora sinopica* (a), veraschter Querschnitt durch eine Thallusschuppe (Färbung mit g. B., Vergr. etwa 55 ×). Umriß der Thallusoberseite an blauschwarz gefärbtem Aschestreifen erkennbar, unten Reste des Hypothallus. Aschereste im Inneren des Thallus ebenfalls blau gefärbt.

###### Abb. 3.

*Acarospora smaragdula* v. *lesdainii* f. *subochracea*, Querschnitt durch eine Thallusschuppe (Färbung mit g. B., Vergr. etwa 75 ×). Lager einschließlich eines jungen Apothecium (Pfeil) von blauschwarz gefärbter Kruste überzogen, unten gefärbter Hypothallus.

###### Abb. 4.

*Acarospora smaragdula* v. *lesdainii* f. *subochracea*, Querschnitt durch eine Thallusschuppe (Färbung mit g. B., Vergr. etwa 80 ×). Gefärbte Kruste über älterem Apothecium unterbrochen.

##### Tafel II

###### Abb. 1.

*Acarospora sinopica* (a), Querschnitt durch die obere Rinde (Färbung mit g. B., Vergr. etwa 800 ×). Körnige Auflagekruste schwarzblau, darunter ebenfalls die obersten Hyphen des Rindenplektenchym gefärbt, die übrige Rinde nicht gefärbt. Unten links eine Alge erkennbar.

###### Abb. 2.

*Acarospora smaragdula* v. *lesdainii* f. *subochracea*, Querschnitt durch die obere Rinde und den obersten Teil der Algenschicht (Färbung mit g. B., Vergr. etwa 320 ×). Körnige Auflagekruste schwarzblau gefärbt, der größte Teil des Rindenparenchym nicht gefärbt.

###### Abb. 3.

*Lecanora epanora* (a), Querschnitt durch eine Thallusschuppe (Färbung mit g. B., Vergr. etwa 65 ×). Unten stark blau gefärbter Hypothallus, sonst Blaufärbung nur in den Hyphen des daran anschließenden unteren Marks (teilweise dunkel erscheinende obere Rinde gelblich getönt).

###### Abb. 4.

*Lecanora epanora* (a), veraschter Querschnitt durch den Teil einer Thallusschuppe (Färbung mit g. B., Vergr. etwa 215 ×). Umriß der Thallusoberseite an blauschwarz gefärbtem Aschestreifen erkennbar, Aschereste im Inneren des Thallus ebenfalls blau gefärbt.

##### Tafel III

###### Abb. 1.

*Rhizocarpon oederi*, Querschnitt durch das Lager eines jüngeren Exemplares (Färbung mit g. B., Vergr. etwa 130 ×). Lager von einer blauschwarz gefärbten Kruste überzogen, die auch die einzelnen Thallusschuppen seitlich begrenzt. Hypothallus und unterer Teil des Lagers mit stark gefärbten Einschlüssen durchsetzt, Hyphen von Mark und Algenschicht teilweise blau gefärbt.

###### Abb. 2.

*Rhizocarpon oederi*, Querschnitt durch das Lager eines älteren Exemplares (Färbung mit g. B., Vergr. etwa 135 ×). Hypothallus und übriges Lager stark von blauschwarz gefärbten Einschlüssen durchsetzt, sonst wie Abb. 1.

Abb. 3.

*Rhizocarpon oederi*, Querschnitt durch die obere Rinde und den obersten Teil der Algenschicht (Färbung mit g. B., Vergr. etwa 510 ×). Feinkörnige Auflagekruste und Rindenplektenchym stark blau, Hyphen der Algenschicht teilweise blau gefärbt. Rechts unten stark gefärbter Einschluß.

Abb. 4.

*Lecidea macrocarpa*, Querschnitt durch das Lager (Färbung mit g. B., Vergr. etwa 30 ×). Starke Blaufärbung im Hypothallus, außerdem die Markhyphen des übrigen Thallus blau gefärbt. Freiliegende äußere Rinde von graugelblicher (dunkel erscheinender) Schicht überzogen, darunter parallellaufend blaugefärbtes Band im Rindenplektenchym. Nicht freiliegende Bereiche der Rinde (Pfeile) mit blaugefärbter Schicht überzogen.

**Tafel IV**

Abb. 1.

*Stereocaulon vesuvianum* (a), Querschnitt durch ein Podetium etwa 10 mm über dem Substrat, Ausschnitt (Färbung mit g. B., Vergr. etwa 340 ×). Wände der englumigen Hyphen des äußeren Zylinders blau gefärbt.

Abb. 2.

*Stereocaulon vesuvianum* (a), veraschter Querschnitt durch ein Podetium etwa 10 mm über dem Substrat (Färbung mit g. B., Vergr. etwa 150 ×). Asche des äußeren Zylinders stark blau gefärbt, Aschereste im Inneren des Podetiums ebenfalls blau.

Abb. 3.

*Stereocaulon vesuvianum* (a), Querschnitt durch ein Podetium etwa 10 mm über dem Substrat (Färbung mit g. B., Vergr. etwa 55 ×). Äußerer Zylinder blau gefärbt, Inneres ungefärbt.

Abb. 4.

*Stereocaulon dactylophyllum* (a), Querschnitt durch ein Podetium etwa 10 mm über dem Substrat (Färbung mit g. B., Vergr. etwa 35 ×). Äußerer Zylinder stark blau gefärbt, Inneres ungefärbt.

Abb. 5.

*Cladonia arbuscula* (a), veraschter Querschnitt durch ein Podetium (Färbung mit g. B., Vergr. etwa 40 ×). Asche des äußeren Bereiches des Podetiums blau gefärbt.

**Farbtafel: Tafel V**

Abb. 1.

*Acarospora montana* (a), Querschnitt durch eine Thallusschuppe mit jungem Apothecium (Färbung mit g. B., Vergr. etwa 80 ×).

Abb. 2.

*Acarospora montana* (a), veraschter Querschnitt durch das gleiche Objekt wie Abb. 1 (Färbung mit g. B., Vergr. etwa 80 ×).

Abb. 3.

*Lecanora epanora* (a), Querschnitt durch ein Apothecium (Färbung mit g. B., Vergr. etwa 80 ×).

Abb. 4.

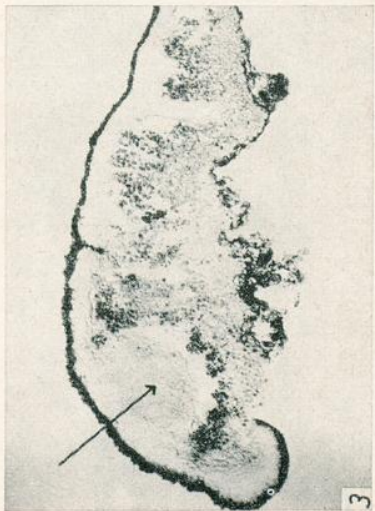
*Acarospora smaragdula* v. *lesdainii* f. *subochracea*, Querschnitt durch die obere Rinde (Färbung mit r. B., Vergr. etwa 1280 ×).

Manuskript eingeg. am 2. 5. 1963.

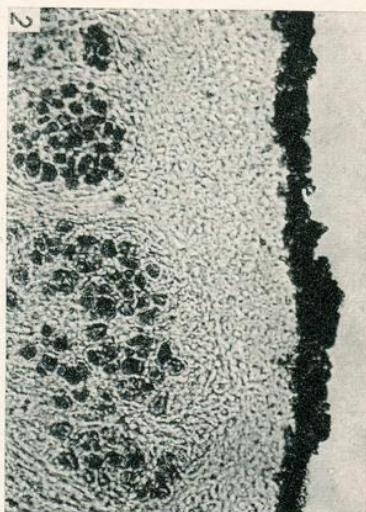
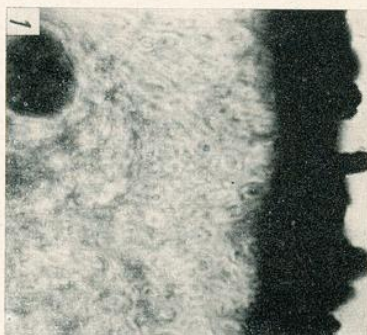
Anschriften der Verfasser: Prof. Dr. Otto L. Lange, Institut f. Forstbotanik und Forstgenetik der Universität Göttingen, 351 Hann. Münden, Werraweg 1, und Prof. Dr. Hubert Ziegler, Botanisches Institut der Technischen Hochschule, 61 Darmstadt, Roßdörfer Straße 140.



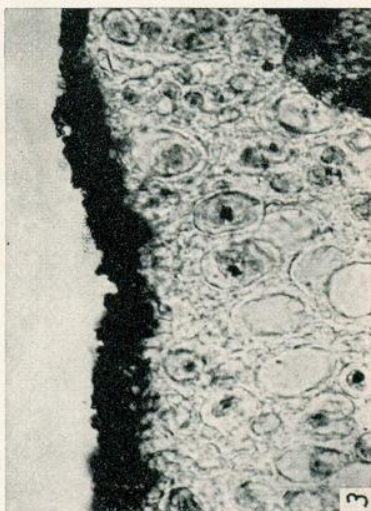
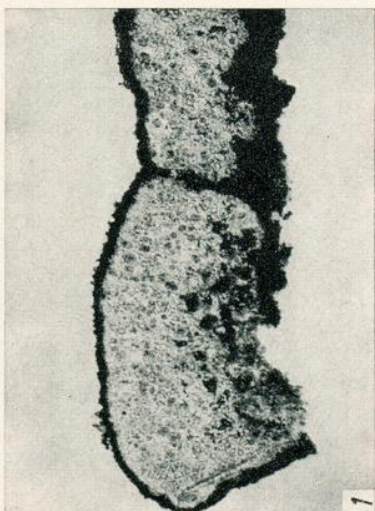
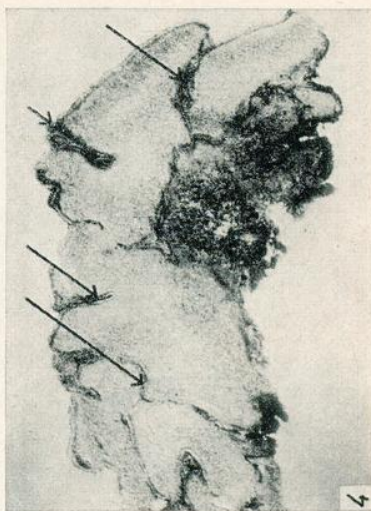
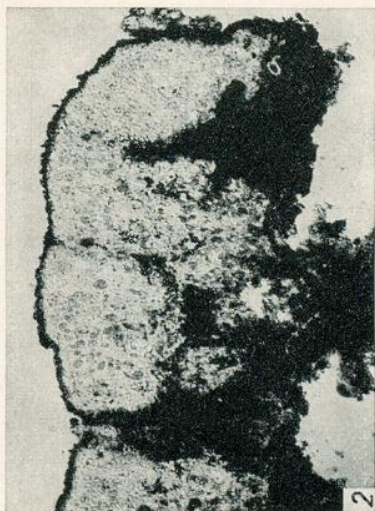
Tafel I



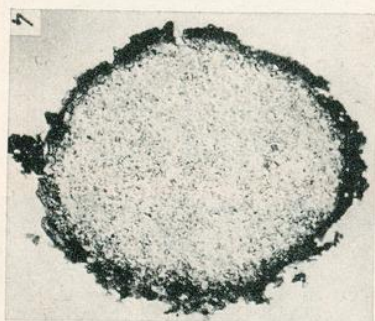
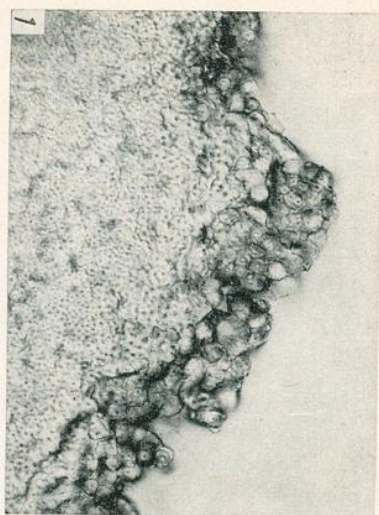
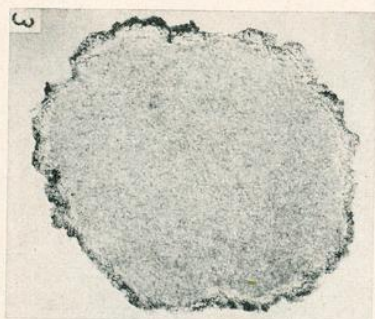
Tafel II



Tafel III



Tafel IV

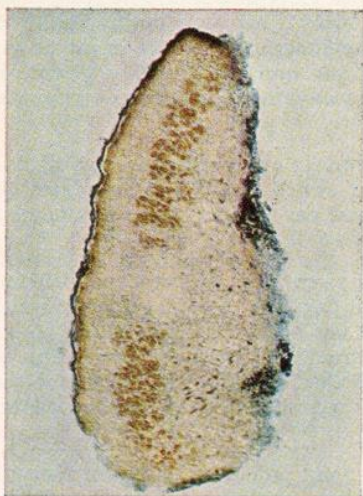
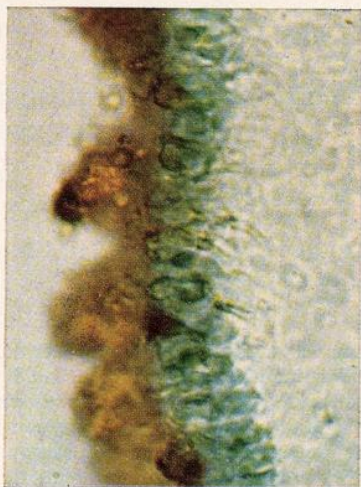


Tafel V

2



4



1

3