

**Wechselwirkungen zwischen endolithischen Biofilmen und
Karbonatgesteinen in alpinen Gebieten Mitteleuropas**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Wolfhart Pohl
aus Wien (Österreich)

Göttingen 2000

D 7

Referent: Prof. Dr. Jürgen Schneider

Korreferent: Prof. Dr. Hans Ruppert

Tag der mündlichen Prüfung: 18. April 2000

Inhalt

1	Einführung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Stand der Forschung	2
1.2.1	Allgemeine Wechselwirkungen zwischen mineralischen Substraten und Mikroorganismen	2
1.2.2	Endolithische Biofilme auf Karbonatgesteins-Oberflächen	3
1.2.3	Endolithische Biofilme im Denkmalschutz	4
1.3	Zielsetzung	4
<hr/>		
2.	Methodik	6
2.1	Gewinnung und Präparation des Probenmaterials	6
2.2	Darstellungs- und Abbildungsmethoden	7
2.3	Bildanalyse	8
2.4	Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)	9
2.5	Taxonomische Bestimmung und physiologische Untersuchungen	10
2.6	Pauschale Multielementbestimmung, Anreicherungsfaktoren	11
2.6.1	Aufschlüsse	11
2.6.2	ICP-OES	12
2.6.3	ICP-MS	13
2.7	Örtlich hochauflösende Mikroanalytik	14
2.7.1	Laser-ICP-MS	14
2.7.2	Elektronenmikrosonde	15
2.8	Organisch-chemische Analytik (HPLC)	15
2.8.1	Anlage, Säule und Detektor	17
2.8.2	Trennsystem	17
2.8.3	Probenaufbereitung	17
2.8.4	Datenauswertung	18
2.9	Statistik	18
2.9.1	Korrelationen	18
2.9.2	Agglomerative Verfahren (Clusteranalyse)	19
<hr/>		
3.	Die endolithischen Biofilme auf Karbonatgesteins-Oberflächen	21
3.1	Physiologie und Ökologie	21
3.1.1	Die Lebensweise endolithischer Flechten	21
3.1.2	Ökologie und Verbreitung	22
3.1.3	Untersuchungen zum Stoffwechsel	24
3.2	Taxonomie	26
3.2.1	Die Nördlichen Kalkalpen	26
3.2.2	Die Südalpen, Provence und die Apulischen Alpen	26
3.2.3	Die Mittelmeerküste bei Marseille	27
3.3	Die Morphologische Ausbildung endolithischer Biofilme auf Karbonatgesteinen	33
3.3.1	Mesoskopische Erscheinungsbilder	33
3.3.2	Mikromorphologie	34
3.3.2.1	Krustenbildende Biofilme	34
3.3.2.2	Euendolithische Biofilme	35
3.3.2.3	Besiedlungssukzession	40
3.3.3	Die Ultrastruktur der Lithobionten	41
3.3.4	Bildanalyse	43
3.4	Zusammenfassung des Kapitels	48

4. Chemische Prozesse an natürlichen Karbonatgesteins-Oberflächen	49
4.1 Überlegungen zu einem geochemischen Modell	50
4.2 Elementanreicherungen und –verarmungen, ökophysiologische Grundlagen	53
4.2.1 Normierungen	54
4.2.2 Elementinhalt der Karbonatgesteine	55
4.2.3 Elementinhalt der detritischen Komponenten im Substrat	59
4.2.4 Elementinhalt der Biofilme	62
4.2.5 Ortsaufgelöste Elementanreicherungen und –verarmungen	67
4.2.5.1 ICP-MS mit Laserablation (LA-ICP-MS)	67
4.2.5.2 Analytik mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde	69
4.3 Bilanzierende Betrachtung der Elementanreicherungen und –verarmungen	74
4.3.1 Fallstudie Attersee	75
4.3.2 Fallstudie Untersberg	78
4.4 Zur Rolle organischer Säuren	83
4.5 Zusammenfassung des Kapitels	86
<hr/>	
5. Die Einflüsse von Umweltfaktoren	88
5.1 Die zeitliche Entwicklung endolithischer Biofilme	88
5.1.1 Gewinnung datierbarer Oberflächenproben	88
5.1.2 Messung der endolithischen Biomasseverteilung	89
5.1.3 Zeitliche Entwicklung der Biomasse	90
5.1.4 Zeitliche Entwicklung der geochemischen Eigenschaften	95
5.2 Die Rolle von Klima und Exposition	102
5.2.1 Biomasse-Verteilung	102
5.2.2 Geochemische Eigenschaften	103
5.3 Die Rolle umweltgeochemischer Einflüsse	104
5.4 Die Rolle des Oberflächentyps	107
5.5 Die Rolle der geochemischen Zusammensetzung des Substrates	109
5.6 Zusammenfassung des Kapitels	111
<hr/>	
6. Interpretation und Diskussion	113
6.1 Besiedlungs- und Lebensstrategien endolithischer Biofilme	113
6.2 Schutz von Oberflächen oder beschleunigter Abbau?	116
6.2.1 Morphologische Indizien	117
6.2.2 Chemische Indizien	118
6.3 Endolithische Biofilme als Bioindikatoren?	121
6.4 Euendolithische Biofilme an Karbonatgesteins-Oberflächen: Ein Modellvorschlag	124
6.5 Kritik der eigenen Arbeit, Vorschläge zur weiteren Forschung	129
<hr/>	
7. Zusammenfassung	131
<hr/>	
8. Literaturverzeichnis	136

*...so sind wohl manche Sachen
die wir getrost belachen
weil unsre Augen sie nicht sehn.*

Matthias Claudius

1 Einführung

1.1 Einleitung

Bei einer Wanderung in der klassischsten aller Hochgebirgslandschaften, den Alpen, gerät man mit zunehmender Höhe in einen Bereich, in dem Bodenbildungen und makro- und mesoskopisch sichtbare Phanerogamen-Vegetation zurücktreten und immer öfter bloß noch "nackter Fels" zu sehen ist. Die Landschaft wirkt felsig, kahl und lebensfeindlich. Bei genauerer Beobachtung ergibt sich allerdings ein völlig anderer Eindruck. Schon Otto Jaag schrieb 1945 im Vorwort zu seiner (bis heute beachtenswerten) Arbeit über die gesteinsbesiedelnden Algen der Schweiz: "...jene Teile unseres Landes, wo für den Menschen nichts mehr zu holen ist, die Felswände, bergen, scheinbar nackt und kahl, eine reiche Vegetation und Fauna, um so ursprünglicher, je steiler und unwegsamer sie sind."

Auch in dieser Arbeit wurden auf karbonatischen Substraten nahezu ubiquitär epilithische, crypto-, chasmo- und euendolithische Mikroorganismen beobachtet, die das Gestein als Flechten, Cyanobakterien, Chlorophyceen oder Pilze besiedeln. Sie werden im weiteren zusammenfassend als Lithobionten oder „endolithische Biofilme“ bezeichnet. Vor allem bei der euendolithischen Lebensweise (sensu Golubic et al. 1980; vgl. Abbildung 3.1) werden im mikroskopischen Maßstab sowohl qualitativ als auch quantitativ neue Oberflächen geschaffen, deren Komplexität und Flächenmaß weit über eine simple, mehr oder weniger ebene Felsoberfläche hinausgeht. Tatsächlich kann die Gesteinsoberfläche in drei morphologisch und funktional unterschiedliche Grenzflächen differenziert werden:

- die direkte, "anorganische" Oberfläche zwischen Karbonat-Gestein und Atmosphäre.
- die Grenzfläche zwischen Lithobionten (Flechten, Pilze, Cyanobakterien, Chlorophyceen) und Atmosphäre: Hierüber vollziehen sich die direkten Austauschprozesse zwischen Organismus und Atmosphärien (Atmung, Photosynthese, Wasseraufnahme).
- die Grenzfläche zwischen Lithobiont und Substrat, wo sich die wesentliche Interaktion des Organismus und seiner Stoffwechselprodukte mit dem Substrat vollzieht.

Die stofflichen Austauschprozesse an Karbonatgesteins-Oberflächen und deren zugrundeliegende chemischen Reaktionen werden durch die Anwesenheit von Mikroorganismen wesentlich geprägt, welche katalytische, aber auch hemmende Einflüsse ausüben können. Die Art und Geschwindigkeit der Prozesse und die Palette der entstehenden Produkte an mikrobiell besiedelten Gesteinsoberflächen können demnach deutlich von denen rein anorganischer Reaktionen abweichen (Banfield et al. 1998). Lithobionten spielen somit eine Schlüsselrolle bei der Entstehung und Umgestaltung äußerer und innerer Oberflächen terrestrischer subaerischer geologischer Substrate.

Eine Übertragung der Aktivitäten in wesentlich größere geochemische oder morphogenetische Maßstäbe liegt ebenfalls nahe: So ist es durchaus vorstellbar, daß die wenigen 100 µm dünnen, lebenden Schichten auf und in Karbonatgesteinen durch ihre vermittelnde Wirkung zwischen exogenen physikalischen und chemischen Faktoren und den Substraten die großräumige Morphologie, die regionalen geochemischen Bilanzen und die Ökologie europäischer Hochgebirgslandschaften mit Karbonatgesteinen entscheidend beeinflussen.

1.2 Stand der Forschung

1.2.1 Allgemeine Wechselwirkungen zwischen mineralischen Substraten und Mikroorganismen

Bestimmte Organismen, die wir in jenen von Jaag (1945) als "nackt, kahl, steil und unwirtlich" bezeichneten Nischen finden, könnten in der geologischen Vergangenheit eine wesentlich prominere Rolle gespielt haben. Isotopendaten (Mojzsis et al. 1996) und Spurenfossilien (Schopf & Packer 1987, Schopf 1994) liefern Hinweise auf einen Beginn des Lebens im Meer vor bereits 3,55 - 3,85 Ga. Das Leben auf dem Festland - und damit die Interaktion von Lebewesen und mineralischen Substraten im terrestrischen Milieu - könnte schon vor 1,2 Ga mit Cyanobakterien als Protagonisten begonnen haben (Campbell & Golubic 1979, Margulis & Sagan 1999). Trotz der rasanten Evolution des Lebens, die Mikroorganismen zumindest auf den ersten Blick eher in eine Nebenrolle verbannt hat, haben die biogeochemisch gesteuerten Prozesse zwischen mineralischen Substraten und Organismen nach wie vor einen hohen Stellenwert für das globale Ökosystem (Barker et al. 1997). Man denke nur an

- Bodenbildung und Pflanzenernährung
- Geochemie des Grundwassers und potentieller Kontaminanden
- Einflüsse der Mineralverwitterung auf das Klima (in geologischen Zeitmaßstäben).
- Haltbarkeit von Baumaterialien und Werkstoffen
- Langzeitstabilität geotechnischer Endlager für radioaktive und chemisch-toxische Abfälle

Geochemisch spielen Mikroorganismen eine wichtige, oft zentrale Rolle bei der Steuerung globaler Stoffkreisläufe. Der Fluß und die Verteilung der Elemente Kohlenstoff, Schwefel, Stickstoff, Phosphor und Eisen wurde und wird nicht nur durch höhere Lebewesen, sondern maßgeblich durch einzellige Organismen kontrolliert (z. B. Krumbein 1983). Die Effekte von Mikroorganismen auf mineralische Substrate sind dabei vielfältig:

- Die physikalische Degradation von Materialien führt zur drastischen Vergrößerung der reaktiven Oberflächen
- Die katalytische Wirkung der Metabolismen von Mikroorganismen kann Reaktionsgeschwindigkeiten vervielfachen (z. B. um den Faktor 10^6 bei der Oxidation von Fe^{2+}).
- pH-Veränderungen durch Organismen (etwa durch organische Säuren) können Mineral-Löslichkeiten deutlich erhöhen.
- Polysaccharide und Proteine können im direkten Kontakt chemisch mit Mineraloberflächen interagieren.
- Nährstoffelemente wie K, Fe und Mg können selektiv aus Mineralien gelaugt werden.

So konnte von Welch & Ullmann (1992) experimentell gezeigt werden, daß der Silizium-Verlust von Feldspäten proportional zur Konzentration organischer Säuren steigt. Polysaccharide, etwa die der extrazellulären Schleimhüllen (EPS = Extrazelluläre Polymere Substanzen), können mit Ionen aus Mineraloberflächen reagieren, was häufig zu zahlreichen Ätzgrübchen im Kontaktbereich der EPS zum Mineralkorn führt (z. B. Barker & Banfield 1996). Von Hinsinger & Jaillard (1993) konnte gezeigt werden, daß Mikroorganismen oft eine Senke für physiologisch benötigte Elemente darstellen, damit das reaktionskinetische Gleichgewicht verschieben und zu einer Erhöhung der Lösungsraten für diese spezifischen Elemente führen.

1.2.2 Endolithische Biofilme auf Karbonatgesteins-Oberflächen

Ein wesentlicher Schwerpunkt der Forschung über endolithische Mikroorganismen auf Karbonatgesteinen lag und liegt bei den marinen und limnischen Formen von Endolithen. Hierbei wurde besonders der Biokorrosion an Riffen und Küsten Beachtung zuteil (grundlegende Arbeiten von Le Campion-Alsumard 1969, 1979) und es wurden oft endolithische Organismen in ihrer Rolle als Antagonisten gegenüber der Biomineralisation untersucht (vgl. Le Campion et al. 1995, Thomas 1996, Che et al. 1996 und Schlichter et al. 1997). Die enge Bindung der Genese von Küstenkarstformen (Bioerosion, Biokarst) an die Aktivität auf und knapp unter der Gesteinsoberfläche lebender Mikroorganismen wie Cyanobakterien, Flechten und Pilzen ist schon seit längerem etabliert (Schneider 1976, 1977, Golubic & Schneider 1979, Torunski 1979, Schneider & Torunski 1982, Schneider & Le Campion-Alsumard 1999). Untersuchungen zu ähnlichen Formen im Bereich limnischer Systeme, bei denen eine engräumige Verzahnung korrodierender und mineralisierender Cyanobakterien (Schizothrix und Rivularia auf Krusten-/Furchensteinen), teils sogar beide Prozesse an einem Individuum beobachtet wurden, sind bei Schröder (1982), Schneider et al. (1983), Obenlünenschloss (1991) und Obenlünenschloss & Schneider (1991) untersucht.

Ein weiterer, in der Literatur vielfältig dokumentierter Schwerpunkt sind paläontologisch, paläoökologisch oder paläobotanisch gewichtete Fragestellungen, oft in Kombination mit sedimentologischen oder fazieskundlichen Problemstellungen. Beispiele aus der Milliarden Jahre (er)zählenden Geschichte endolithischer Mikroorganismen, ihrer historischen Nischen und Überlebensstrategien und ihrer erdgeschichtlichen Relevanz finden sich bei Golubic & Campbell (1979), Knoll et al. (1986), Zhang & Golubic (1987), Vogel et al. (1987), Green et al. (1988) und Radtke (1992).

Biologisch orientierte Arbeitsgruppen untersuchten Endolithen bislang häufig im Hinblick auf deren Phänomenologie, Taxonomie, Physiologie oder im Hinblick auf vegetationskundliche und ökologische Fragestellungen. Eine fundamentale Übersicht über zahlreiche taxonomische, vegetationskundliche und ökologische Aspekte der alpinen Kryptogamenflora wurde bereits 1945 von Jaag publiziert. Über den Aufbau endolithischer Biofilme, die beteiligten Taxa und deren Beziehungen untereinander und zum Substrat existieren Arbeiten von Matthes et al. (1997), Ferris & Lawson (1997), Wessels & Wessels (1995) und Wessels et al. (1995). Nach Ergebnissen von Tretiach & Geletti (1997), Tretiach & Pecciari (1995) und Büdel & Wessels (1991) sind die photosynthetisch aktiven gesteinsbewohnenden Mikroorganismen durch ihre flächendeckende Besiedlungsdichte und ihre Aktivität zudem eine bisher nicht beachtete, relevante CO₂-Senke sowohl in semiariden/ariden als auch feucht-gemäßigten Regionen. In umfassenden Darstellungen zur Ökologie kryptoendolithischer Organismen in bestimmten Regionen (z. B. der Antarktis) konnten Vorstellungen über die Struktur der Lebensgemeinschaften, ihre physiologischen Aktivitäten und ihre Auswirkung auf Verwitterungsprozesse gewonnen werden (Kappen 1993, Nienow & Friedmann 1993). Neben Flechten, Grünalgen und Cyanobakterien wird auch die Diversität von bakteriellen Lebensgemeinschaften auf Gesteinsoberflächen erfaßt (Eppard et al. 1996). Überlegungen zur mikrobiologischen Kolonisation von Gesteinsoberflächen und der dabei beobachteten Artensukzession werden bei Vestal (1993) angestellt.

1.2.3 Endolithische Biofilme im Denkmalschutz

Unter konservatorischen Fragestellungen und „case studies“ finden sich zunehmend auch Untersuchungen zur Interaktion von epi- und endolithischen Mikroorganismen mit den mineralischen Substraten (z. B. Krumbein 1973, Seiz-Jiminez et al. 1990, Sterflinger 1997). Hierbei stehen meist die detaillierte Beschreibung der Schadensbilder (Seiz-Jiminez et al. 1990) bzw. eine genaue morphologische, taxonomische und physiologische Charakterisierung der beteiligten Organismen im Vordergrund (Ortega-Calvo et al. 1995, Krumbein & Urzi 1995). Der Effekt mikrobieller Besiedelung auf Bauten und Denkmäler wurde von Edwards et al. (1995), Ascaso & Wierzchos (1995, Übersicht) und Bock (1995) besonders unter bautechnischen und materialkundlichen Aspekten untersucht. Das mikrochemische Umfeld der Organismen, ihre Verteilung innerhalb der Substrate und ihr Impact auf die Oberfläche, insbesondere auf deren Mikrotopographie und Geochemie, wurden bislang jedoch nicht detailliert berücksichtigt.

1.3 Zielsetzung

Wie aus der o. g. Übersicht hervorgeht, wurden Untersuchungen zu den Effekten von Lithobionten auf mineralische Substrate bislang häufig unter deskriptiven, phänomenologischen Gesichtspunkten für jeweils spezifische Standort- und Klimaverhältnisse, Substrattypen und Lithobiontenformen durchgeführt (Walton 1995, Golubic 1975). Wenige Arbeiten existieren über die tatsächlichen geochemischen Veränderungen an/in der Substratoberfläche. Mikrochemische und bildanalytische Methoden wurden bislang kaum angewandt. Beispiele für Untersuchungen der geochemischen Veränderungen an der mikrobiell besiedelten Grenzfläche geben die Arbeitsgruppen Ferris & Lowson (1997) und Silva et al. (1999). Hierbei wurden mechanisch separierte Proben pauschal auf Hauptelemente und Akzessorien untersucht. Normierungen oder mikroanalytische, örtlich hochauflösende Verfahren zur Bestimmung der Verteilung spezifischer Elemente als Funktion der Entfernung von der Oberfläche und der Verteilung der Biomasse wurden bislang nicht angewandt. Die Dynamik an den Grenzflächen zwischen Mineralsubstrat, Organismen und Atmosphäre wurde ebenfalls kaum berücksichtigt. Die wenigen Beispiele für erste Ansätze in diese Richtung finden sich bei Garty (1992), Sun & Friedmann (1991) und Wessels & Schoeman (1988).

Diese Arbeit war in den von der DFG geförderten Sonderforschungsbereich 468 „Wechselwirkungen an geologischen Grenzflächen“ eingebettet. Speziell untersucht wurde die geologische Grenzfläche zwischen Gestein (hier mehr oder weniger monomineralische Karbonatgesteine) und der Atmosphäre. Vordergründig sollten Fragen stofflicher Transport- und Reaktionsprozesse bearbeitet werden. Ebenfalls einen wesentlichen Schwerpunkt sollten qualitative und quantitative Untersuchungen über die an den Lösungsprozessen beteiligten organischen Substanzen darstellen. Vergleichende Untersuchungen an Proben von klimatisch und geographisch deutlich unterschiedlichen Standorten zielten darauf hin, zumindest einige der steuernden Faktoren der Gesteinslösung näher zu charakterisieren. Über die bildanalytische Messungen sollten Rückschlüsse auf Menge und Verteilung der endolithischen Biomasse im Gestein möglich gemacht werden.

Eine *umweltrelevante* Fragestellung des Projektes war, in welcher Weise und in welchem Umfang Luftschadstoffe in unterschiedlichen Höhen- und Expositionslagen von Mikroorganismen aufgenommen und an der Grenzfläche Gestein/Luft angereichert werden. Dies ist für epiphytische und epilithische Flechten bereits seit längerer Zeit in Bezug auf verschiedene Schadstoffwirkungen (saurer Regen, Schwermetalle etc.) recht gut bekannt (z. B. Lawrey 1993, Kral et al. 1989, Masuch 1993).

Für die endolithischen Organismen war geplant, mittels geochemischer und mikroanalytischer Methoden Elementverteilungen darzustellen und mit der Biomasseverteilung im Substrat zu korrelieren.

Ziel von Untersuchungen an datierbaren Gesteinsoberflächen aus Steinbrüchen und Gletscher-Rückzugsgebieten war es, die an Karbonatoberflächen ablaufenden biogeochemischen und morphogenetischen Prozesse zeitlich aufgelöst zu beschreiben und somit Kenntnisse über deren Dynamik zu gewinnen.

Insgesamt konnte gezeigt werden, daß eine rein anorganische Betrachtung den in der Natur an der Grenzfläche Substrat/Atmosphäre ablaufenden Prozessen und deren Bedeutung bei der Morphogenese an natürlichen und künstlichen Oberflächen (Bauten) keinesfalls gerecht wird. Es ist eine immer noch offene Frage, welche Prozesse auf welche Weise wirksam sind bzw. welche Reaktionen sich an den Grenzflächen zwischen Gesteinsoberfläche, Mikroorganismus, Wasser und Luft abspielen und durch welche Faktoren sie in welcher Intensität gesteuert werden (Gesteinstyp/Mikrofazies, Gefüge, Korngröße, anorganische und biologische Faktoren, Insolation, Befeuchtung, Makro-/Mikroklima, weidende Organismen wie Gastropoden etc.). Weitgehend unbekannt sind nach wie vor bei den epilithischen, den chasmo- und euendolithischen Mikroorganismen die biochemischen Reaktionen, die spezifischen Bohrmechanismen (Lösungs-, Transport- und evtl. Ausscheidungsmechanismen) und die Austauschprozesse mit dem Substrat und dessen inneren Oberflächen. Auch die beteiligten Organismen im Biofilm (Algen, Cyanobakterien, Pilze, Flechten und Bakterien), deren Beziehungen untereinander und zum Substrat sind bislang nur skizzenhaft bekannt.

Es konnte weiterhin demonstriert werden, daß die Untersuchung *anorganischer* Parameter (d. h. von Elementkonzentrationen) durch entsprechende Korrektur- und Normierungsverfahren eine Fülle von Informationen über *biologisch* gesteuerte Prozesse an natürlichen Karbonatgesteins-Oberflächen liefern kann.

2 Methodik

2.1 Gewinnung und Präparation des Probenmaterials

Im Zuge dieser Arbeit wurden in den Jahren 1997 und 1998 ca. 65 Karbonatgesteins-Proben von Lokalitäten zwischen Nordalpenrand (Salzburg, Oberösterreich, Tirol) und Mittelmeer (Trentino, Carrara, Marseille) gewonnen (siehe Anhang 1.1). Die Probenahmegebiete sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Ziel dieser geographisch weitgefaßten Probengewinnung war die Berücksichtigung eines möglichst weiten Spektrums unterschiedlicher Standorte und daraus resultierender Expositionen, Höhenlagen, Arten und Klimaverhältnisse. An einigen Lokalitäten wurden gezielt Proben mit bekannten Expositionsaltern der Oberflächen entnommen, v. a. aus den Steinbrüchen bei Carrara (Italien) und in den Rückzugsgebieten zweier Gletscher am Dachstein (Österreich; vgl. Anhang 1.2). Eine genauere Beschreibung des letzteren Arbeitsgebietes sowie eine Erläuterung der Methode zur Probendatierung findet sich in Kapitel 5.1. Bei der Gewinnung der "datierten" Proben wurde bereits im Gelände versucht, sonstige Variable (Substrateigenschaften, Exposition) auf ein Minimum zu beschränken.



Abbildung 2.1: Probenahmegebiete (als Kreise dargestellt) mit Regionenbezeichnungen. Aus den umrandeten Gebieten (Dachstein, Carrara) konnten datierbare Oberflächenproben gewonnen werden.

Die Proben wurden Handstück-groß mittels Hammer und Meißel ohne Beschädigung des oberflächennahen Biofilms aus dem Gesteinsverband herausgebrochen. Material für die geochemischen Untersuchungen des Substrats (d. h. des unbesiedelten Gesteins) wurde sorgfältig manuell separiert. Hierbei wurde angestrebt, Probenmaterial aus mindestens 5 cm Tiefe unter der Gesteinsoberfläche zu gewinnen, um biologische, aber auch anorganische Einflüsse von der Oberfläche her auszuschließen.

Für lichtmikroskopische Untersuchungen wurden Dünnschliffe (Dicke ca. 30 μm), in hochpolierter Form für Mikrosonden- und Kathodolumineszenz-Untersuchungen hergestellt. Die Casting-Embedding Methode (Kunstharzeinbettung, vgl. Schneider 1976) diente der Herstellung von Präparaten für eine möglichst artefaktfreie, morphologische *in situ* Darstellung der Organismen.

Sowohl von reinen, unbesiedelten Gesteinen als auch mechanisch separierten Oberflächen mit den endolithischen Biofilmen wurden chemische Totalaufschlüsse (s. Kapitel 2.6.1) hergestellt, um die enthaltenen Elemente geoanalytischen Methoden zur Multielementbestimmung (ICP-OES, ICP-MS; siehe Kap. 2.6.2 und 2.6.3) verfügbar zu machen.

Um neben geochemischen Informationen über des Gesamtgestein auch Daten zu im Kalk enthaltenen detritischen Komponenten gewinnen zu können, wurde das mittels Achatkugelmühle gemahlene Substrat vorsichtig mit verdünnter Essigsäure aufgelöst. Die wurde in mehreren Schritten, bestehend aus

Lösen → Zentrifugieren → Spülen mit dreifach destilliertem Wasser → Zentrifugieren → Lösen

durchgeführt. Durch die wesentlich schlechtere Löslichkeit der detritischen Phasen konnte meistens eine weitgehend vollständige Entfernung der karbonatischen Phasen erreicht werden. Zuletzt wurde das Residuum auf einen Filter überführt und bei 110°C getrocknet. Durch Einwaage des Ausgangsmaterials, des frischen Filters und des Filters mit Material konnte der Massenanteil des Detritus im Substrat quantitativ ermittelt werden. Bei dieser Methode sind dennoch Fehler möglich, z. B. durch die unvollständige Lösung dolomitischer Phasen.

2.2 Darstellungs- und Abbildungsmethoden

Ziel der angewandten Abbildungsmethoden war die Beobachtung von Phäno- und Ökotyp der Biofilme und die Bestimmung der enthaltenen Arten. Hierzu wurden neben der Lichtmikroskopie vor allem elektronenmikroskopische Darstellungsmethoden herangezogen. Im Einzelnen waren dies die Rasterelektronenmikroskopie (REM), die Feldemissions- (FE-) REM und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, vgl. Kap. 2.4). Mittels der Darstellungsmethoden erfolgte die Charakterisierung der am Biofilm beteiligten Organismen, ihrer Beziehungen untereinander und zum Substrat. Ein ebenfalls wichtiger Aspekt war die Gewinnung von Bildmaterial für bildanalytische Untersuchungen, i. w. die Darstellung der Biomasse-Verteilung im Gestein, vereinzelt auch für die Erfassung des Mikroreliefs der Probenoberflächen. Mit den genannten Methoden wurden Dünnschliffe, Kunstharz-Casts und Ultradünnschnitte (Schnittrichtung senkrecht zur Probenoberfläche) sowie unveränderte Oberflächen in direkter Aufsicht untersucht.

Näher erläutert werden sollen hier v. a. REM und FE-REM, da mit diesen Methoden der Hauptanteil an qualitativ auswertbarem Bildmaterial gewonnen wurde. Eine detaillierte Zusammenstellung der Grundlagen der darstellenden und analytischen Techniken und Anwendungen der REM findet sich bei Reed (1996).

In einem Rasterelektronenmikroskop wird durch eine starke Kathode ein Elektronenstrahl generiert, mittels magnetischer Linsen fokussiert und auf die Probe gelenkt. Durch entsprechende Detektoren kann die räumliche oder kristallchemische/materialspezifische Darstellung gewählt werden.

- Ein exaktes räumliches Bild der Probe erhält man durch die Detektion der sog. sekundären Elektronen (SE). Sie werden vom Elektronenstrahl aus oberflächennahen Probenbereichen (wenige nm unter der Oberfläche) generiert, besitzen sehr niedrige Energie und liefern hochauflösende Informationen feinsten Oberflächenstrukturen. Die räumliche Auflösung eines REM beträgt im SE-Modus üblicherweise etwa 10 nm.
- Materialspezifische kristallchemische Unterschiede innerhalb der Probe werden durch refraktierte Elektronen (engl. backscattered electrons, BSE) geliefert, die tiefer in das Probenmaterial eindringen, interagieren und dieses mit spezifischen, u. a. materialabhängigen Energien wieder verlassen. Die Auflösung bei der Darstellung kristallchemischer Unterschiede beträgt ca. 100 nm.

Ein entscheidender Vorteil der REM ist neben der hohen Auflösung die gegenüber der optischen Mikroskopie um mindestens den Faktor 100 höhere Tiefenschärfe, die es ermöglicht, wesentlich mehr räumliche Information innerhalb eines Bildausschnittes darzustellen. Die scheinbare Dreidimensionalität von Sekundärelektronenbildern macht zudem die Interpretation zu einer visuell und intuitiv geprägten, somit für den phantasievollen Wissenschaftler ausgesprochen angenehmen Tätigkeit.

Die Besonderheiten moderner Feldemissions-Geräte gegenüber konventionellen REM sind

- eine andersartige Elektronenquelle (ein sog. Schottky-Emitter, vgl. Schmidt 1994)
- ein Strahlengang ohne Kreuzungspunkte der Elektronenbahnen
- eine bessere Manipulation und Kontrolle des Elektronenstrahls mittels elektrostatischer und magnetischer Linsensysteme
- eine Objektivlinse mit achromatischer Funktion
- ein innerhalb des Objektivs liegendes Detektorsystem (sog. in-lens detector)

Der wesentliche praxisrelevante Vorteil des FE-REM gegenüber den herkömmlichen Bauarten ist dessen hohe Auflösung bei geringsten Beschleunigungsspannungen (< 500 V!). Hierdurch wird die Beobachtung sensibelster Probenoberflächen in unbedampftem Zustand möglich, was die Qualität der Darstellung besonders für biologische Materialien erheblich verbessert. Eine Schilderung der praktischen Vorteile der Arbeit mit FE-REMs ist bei Jaksch (1996) nachzulesen.

In dieser Arbeit wurde die Rasterelektronenmikroskopie (konventionelle und FE) fast ausschließlich zur Darstellung von Probenstruktur und -morphologie verwendet. Die Proben wurden nach Abschnitt 2.1 als Kunstharz-casts vorbereitet. Nach partiellem Wegätzen des karbonatischen Substrats konnte demnach die tatsächliche räumliche Ausbildung der Lithobionten als „Positivbild“ weitgehend artefaktfrei (besonders bei unbedampften Proben) beobachtet werden. Die Bedampfung der Proben erfolgte mit Kohlenstoff oder Gold. Gold wurde z. T. auch durch „sputtering“ aufgebracht, was qualitativ keine Unterschiede zeigte. Zur Bedampfung und Besputterung wurden Geräte der Firma Cressington verwendet: der Carbon Coater 208 und der Auto Sputter Coater 108 in Kombination mit dem Schichtdickenmesser MTM 10.

Folgende Mikroskoptypen wurden verwendet:

REM: Hitachi S-2300 (Bj. 1990)

FE-REM: LEO 1530 (Bj. 1998)

Bei Arbeiten mit dem konventionellen REM wurden generell Beschleunigungsspannungen zwischen 7 und 15 kV gewählt; mit dem FE-REM wurde bei bedampften Proben mit 1.5 – 3.0 kV, bei unbedampften mit 0.3 – 1.0 kV gearbeitet.

2.3 Bildanalyse

Mittels bildanalytischer Methoden kann die Verteilung der Biomasse in geeigneten (klaren) Substraten mit einer Auflösung im Mikrometerbereich dargestellt werden. Hierzu wurden senkrecht zur Gesteinsoberfläche orientierte Dünnschliffe kunstharz-imprägnierter Proben *in situ* im Substrat befindlicher endolithischer Biofilme mittels Durchlichtmikroskop unter polarisiertem Licht mit einer digitalen Kamera (Megavision T2 Capture Station) mit einer Auflösung von ca. 1200 x 1200 Pixel fotografiert. Die hieraus gewonnenen Bilddateien zeigen das karbonatische Substrat in hellen Interferenzfarben, während das optisch isotrope Kunstharz das polarisierte Licht absorbiert und somit dunkel erscheint. Die digitalen Bilddateien konnten zur weiteren Bearbeitung direkt in das Bildanalyseprogramm Zeiss-Vision KS 400 eingelesen werden.

Die Entwicklung der Methode und Erstellung der Meßprogramme erfolgte in enger Zusammenarbeit mit *Dr. S. Eins*, Institut für Anatomie, Univ. Göttingen.

Mittels der bildanalytischen Software wurden die Bilder binarisiert, d. h. das Grautonbild unter Verwendung eines frei wählbaren Schwellenwertes (Trennwert) in Schwarz und Weiß umgewandelt. Im Bedarfsfall (etwa bei besonders feinen Strukturen) konnte das Bildmaterial vor der Binarisierung durch spezifische Filter aufbereitet und strukturell verbessert werden. Die Messung selbst erfolgte durch zeilenweises Abrastern des Bildes, wobei für jede Zeile das Verhältnis zwischen schwarzen und weißen Pixel bestimmt wurde. Zeilengröße und Schrittweite sind dabei in Pixel frei wählbar. Das Verhältnis von Pixeln zu Längeneinheit (hier μm) muß vor der Messung durch maßstäblich geeichte Bilder für die jeweilige Vergrößerung festgelegt werden.

Die Ergebnisdateien stellen das Verhältnis von schwarzen und weißen Pixeln, d. h. das Flächenverhältnis zwischen Biomasse und Substrat als Funktion der Tiefe dar. Sie wurden in Excel eingelesen und dort weiter bearbeitet. Für jede Probe ergab sich eine charakteristische Kurve, die über die eingestellte Meßtiefe (generell etwa 1 mm) den Biomassenanteil als Flächenverhältnis angibt (siehe z. B. Abbildung 3.28). Da Flächen- und Volumenanteil unter Annahme einer lateral isotropen Verteilung der Biomasse im Substrat proportional sind, kann das Flächenverhältnis ebenso in Volumenprozent ausgedrückt werden.

Neben der Messung des Biomasse-Volumensanteiles wurde eine weitere Auswertungsroutine zur Messung der Oberflächenvergrößerung in Bezug auf eine ideale Ebene entwickelt. Die Gewinnung und digitale Aufbereitung des Bildmaterials erfolgt ähnlich der geschilderten Methode zur Volumenmessung. Durch geeignete Algorithmen ("region-growing" zur Segmentierung) wird die Schnittspur der Gesteinsoberfläche mit einer senkrecht dazu verlaufenden Ebene (Voraussetzung hierfür ist die entsprechende Orientierung des für die Bildgewinnung verwendeten Dünnschliffes) dargestellt und deren Länge mittels unterschiedlicher Methoden gemessen. Die Länge der Schnittspur wird danach mit wiederum mehreren Bezugslängen verglichen. Das Quadrat der Längenverhältnisse ist proportional zu den Flächenverhältnissen, so daß für jede Probe eine spezifische Oberflächenvergrößerung ermittelt werden kann.

2.4 Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Untersuchungen für diese Arbeit wurden durch Dr. M. Hoppert im Institut für Mikrobiologie und Genetik (IMG), Abteilung für strukturelle Mikrobiologie der Universität Göttingen durchgeführt. Die nachfolgende Methodenbeschreibung ist im wesentlichen einer Diplomarbeit (Flies 1999) an auch in dieser Arbeit untersuchten endolithischen Biofilmen entnommen.

Die Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) ist ein Verfahren zur Strukturabbildung in dünnen Probenschnitten, das Informationen über Schichtmorphologie, Gefüge und Grenzflächenverlauf bei natürlichen Materialien, Werkstoffen oder Dünnschichtsystemen liefert. Die TEM erlaubt Untersuchungen von Dichte-, Material-, Strukturunterschieden, Ausscheidungen oder Texturen mit extrem hoher Ortsauflösung, wobei Kristallstrukturen mit atomarer Auflösung abgebildet werden können. Bei der TEM wird das Probenmaterial mit hochenergetischen Elektronen (bis zu 200 000 eV) durchstrahlt. Hierzu muß die Probe zunächst auf eine sehr geringe Dicke (Bereich weniger $1/10 \mu\text{m}$) gedünnt werden. In erster Linie erleidet der Elektronenstrahl beim Passieren der dünnen Probenschicht Intensitätsverluste durch Streuung der Elektronen an den Kernen der Probenatome (ohne Energieverlust), wodurch sie um kleine Winkel von dem geraden Strahlengang abgelenkt werden.

Die Anzahl der gestreuten Elektronen hängt u. a. ab von Dicke, Dichte, Phasenstruktur und chemischer Zusammensetzung verschiedener Probenbereiche. Elektronenoptische Linsensysteme erzeugen mit diesen Elektronen eine stark vergrößerte Abbildung auf einem Leuchtschirm (Hellfeld-Abbildung). Der Bildkontrast entsteht dadurch, daß die Intensität des durchgehenden Elektronenstrahls von differentiellen Streuverlusten durch Inhomogenitäten der Probe abhängen. Durch die hohe Beschleunigungsspannung und die entsprechend kleine Wellenlänge der Elektronen (2.8 milliardstel mm) können mit diesem Verfahren sogar einzelne Atome aufgelöst werden (siehe beispielsweise <http://www.uni-kl.de/IFOS/TEM.htm>).

Die Präparation der Proben für die Analyse im TEM und die TEM-Untersuchungen selbst wurden durch M. Hoppert und C. Flies vom Institut für Mikrobiologie und Genetik, Abteilung für strukturelle Mikrobiologie der Universität Göttingen durchgeführt. Eine detaillierte, auf mikrobiologische Fragestellungen zugeschnittene methodische Beschreibung der TEM und der zugehörigen Präparationsmethoden kann Hoppert & Holzenburg (1998) entnommen werden. Die für die untersuchten endolithischen Biofilme auf Karbonatgesteinen modifizierten Methoden finden sich bei Flies (1999).

Zur Präparation für das TEM werden die Proben chemisch fixiert und zur Stabilisierung der Struktur des Biofilms partiell in Kunstharz oder Gelatine eingebettet, bevor das Karbonatgestein in EDTA¹-Lösung aufgelöst wird. Die Proben werden danach entwässert und vollständig in Kunstharz eingebettet. Mittels Mikrotom werden Dünnschnitte (Dicke ca. 0,5 µm) für die TEM hergestellt und ggf. für die Immunelektronenmikroskopie präpariert (Hoppert & Mayer 1995; Hoppert & Holzenburg 1998). Das Verfahren konnte soweit optimiert werden, daß die Struktur der Biofilme durch die Art der Präparation weitgehend unbeeinflusst bleibt (Flies 1999).

Für die Herstellung der elektronenmikroskopischen Abbildungen wurde ein Transmissions-Elektronenmikroskop des Typs Philips EM 301 (Philips, Eindhoven, Niederlande) verwandt. Als Beschleunigungsspannung wurden 80 kV gewählt. Die Abbildungen wurden auf 6,5 cm x 9 cm Planfilmen (Agfa Gevaert, Belgien) aufgenommen.

2.5 Taxonomische Bestimmung und physiologische Untersuchungen

Ziel der Erfassung des Artenspektrums war dessen Vergleich mit geographischen, geologischen und klimatischen Standortfaktoren sowie geochemischen und bildanalytischen Daten. Proben mit klar entwickelten Flechtenthalli wurden durch Prof. Dr. Türk, Univ. Salzburg, B. Weber, Univ. Kaiserslautern und B. Guenzel, Univ. Göttingen hinsichtlich Gattung und - wenn möglich - Art bestimmt. Cyanobakterien wurden durch Dr. Le Campion-Alsumard, Centre d'Océanologie, Marseille (COM) hinsichtlich ihres Phäno- bzw. Ökotyps bestimmt. Pilze und Grünalgen wurden bislang nur teilweise durch M. Hoppert und C. Flies (IMG) bestimmt (vgl. Flies 1999).

Fragmente des endolithischen Biofilms wurden aus Gesteinsproben steril entnommen und auf Medien gebracht, die für die Anzucht von oligotrophen, heterotrophen bzw. phototrophen Organismen geeignet sind. Gegebenenfalls wurden die Medien mit Gesteinsmehl supplementiert. Diese Versuche wurden in der Abteilung für strukturelle Mikrobiologie (M. Hoppert) durchgeführt. Mazerierte Proben der endolithisch besiedelten Gesteinsoberflächen wurden mittels Perynscher Lösung² dekalzifiziert und die isolierten Organismen für lichtmikroskopische Untersuchungen (z. B. für Artbestimmung und morphologische Charakterisierung) zwischen Glasträgern montiert.

¹ Ethyl Diamin Tetra Acetic acid

² 4 Teile HNO₃ (10 %), 3 Teile Ethanol (96 %), 3 Teile CH₃COOH (30 %)

Mit der an dem Teilprojekt beteiligten Arbeitsgruppe des Institutes für Allgemeine Botanik der Universität Kaiserslautern (B. Büdel, B. Weber, C. Scherr) wurden bei einer gemeinsamen Geländebegehung am Untersberg (Österreich) mehrere Proben dreier Flechtenarten gewonnen. An diesen wurden systematische CO₂-Gaswechsellmessungen durchgeführt. Unter Variation der Parameter Lichtstärke und Wasserverfügbarkeit wurden für die Flechtenarten jeweils charakteristische, flächennormierte Photosynthese- und Atmungskurven bestimmt und die jeweils optimalen Bedingungen ermittelt. Die Gesamtchlorophyllgehalte der Flechten wurden nach doppelter Extraktion mit Dimethylsulfoxid (DMSO) photometrisch bestimmt.

2.6 Pauschale Multielementbestimmung, Anreicherungs-faktoren

Durch Multielementanalysen mittels ICP-OES und ICP-MS können pro Probe/Messung simultan ca. 20 – 25 Elemente mit Nachweisgrenzen im µg/g (ppm)- bzw. ng/g (ppb)-Bereich quantitativ bestimmt werden. Ziel war in dieser Arbeit die Ermittlung der Elementkonzentrationen in Substraten und Biofilmen. Hierzu wurden an nahezu allen Proben Multielementbestimmungen der mechanisch abgetrennten, mikrobiell besiedelten Oberflächenprobe und einer Vergleichsprobe des biologisch unbeeinflussten, zugehörigen Substrates (d. h. Gesteins) unmittelbar von der jeweiligen Probenahmelokalität durchgeführt.

Die geochemischen Aufschlüsse wurden nach Heinrichs & Herrmann (1990) und Ruppert (1994) hergestellt. Mit den Daten über die Elementkonzentrationen in Biofilm und Substrat wurden Anreicherungs-faktoren, Akkumulationsbilanzen und Verweilzeiten berechnet.

Da die Proben des Biofilmes durch mechanisches Abschaben (mittels Keramikmesser) gewonnen wurden, mußten die gemessenen Konzentrationen ($C_{\text{gesamt}}^{\text{Element}}$) um den mitabgeschabten Substratanteil der Biofilmprobe korrigiert werden, um die anteilige Elementkonzentration im Biofilm zu erhalten. Das wurde über das Verhältnis von Ca + Mg im Substrat (Ca_{Substrat}) und Ca + Mg in der abgeschabten Probe (Ca_{gesamt}) berechnet. Zuletzt wurde die Probenverdünnung durch das Substrat wieder über die Ca-Verhältnisse in Substrat- und Gesamtprobe korrigiert. Die effektive Konzentration eines Elementes im Biofilm ($C_{\text{Biofilm}}^{\text{Element}}$) wurde demnach nach folgender Formel berechnet:

$$\text{(Formel 2.1)} \quad C_{\text{Biofilm}}^{\text{Element}} = \left\{ C_{\text{gesamt}}^{\text{Element}} - \left[\left(\frac{Ca_{\text{gesamt}}}{Ca_{\text{Substrat}}} \right) \times C_{\text{Substrat}}^{\text{Element}} \right] \times \left(\frac{Ca_{\text{Substrat}}}{Ca_{\text{Substrat}} - Ca_{\text{gesamt}}} \right) \right\}$$

Um Elementanreicherungen oder –verarmungen in ihrer Relation zu ihrer Verteilung in geogenen Materialien beurteilen zu können, wurden die Elementkonzentrationen im Biofilm durch ein geeignetes Normierungselement (hier Al) geteilt und dieses Verhältnis mit dem eines mittleren Tonsteines (nach Turekian & Wedepohl 1961, Wedepohl 1991) verglichen. Die Formel zur Berechnung dieser Anreicherungs-faktoren (EF = engl. enrichment factor) lautet somit:

$$\text{(Formel 2.2)} \quad EF = \frac{C_{\text{Biofilm}}^{\text{Element}} / C_{\text{Biofilm}}^{\text{Al}}}{C_{\text{Tonstein}}^{\text{Element}} / C_{\text{Tonstein}}^{\text{Al}}}$$

2.6.1 Aufschlüsse

Um die enthaltenen Elemente für eine Messung mittels ICP-OES oder -MS verfügbar zu machen, müssen feste Phasen vollkommen aufgeschlossen werden, d. h. komplett gelöst vorliegen. Das wird mittels seriellem Druckaufschluß nach Ruppert (1994) bewerkstelligt. Im folgenden eine Übersicht über die Arbeitsschritte:

- Mahlen der Substratproben mit einer Achatkugelmühle bzw. Zerkleinern der Biofilmproben im Keramikmörser
- Einwaage der Probensubstanz (ca. 100 mg, ggf. weniger für Biofilme)
- Für *Substrat*proben Zugabe von 4 ml HF, 2 ml HNO₃ und 4 ml HClO₄.
- Für *Biofilm*proben Zugabe von 2 ml HF, 4 ml HNO₃ und 4 ml HClO₄.
- Vorreagieren bei Zimmertemperatur für 2 h (Vermeidung überheftiger Reaktionen)
- Erhitzen der geschlossenen PTFE-Gefäße in der Druckaufschlußapparatur über 10 bis 12 Stunden bei 150°C.
- Abrauchen der Säuren bei 170°C unter Absaugen und Neutralisieren der Säuredämpfe.
- Zugabe von 1 ml 65%iger HNO₃, 0,3 ml 37%iger HCl und 10 ml Wasser zu den Abbrauchrückständen
- Nochmaliges Erhitzen der geschlossenen Gefäße bei 150°C
- Nach Abkühlung Aufnahme der Flüssigkeit mit vierfach destilliertem Wasser, Auffüllen auf exakt 100 ml (für Biofilmproben ggf. 50/25 ml) mittels geeichter Meßkolben
- Aufbewahrung der Lösung nach Konditionieren in PE-Fläschchen.

Im Druckaufschluß werden durch Salpetersäure und Perchlorsäure organische Substanzen oxidiert, Karbonate und oxidische Phasen gelöst. Die Flußsäure dissoziiert Silikate zu Siliziumtetrafluorid. Beim Abrauchen verflüchtigen sich organische Restsubstanzen, überschüssige Säuren und ggf. vorhandenes Siliziumtetrafluorid. Der Abbrauchrückstand besteht im wesentlichen aus gut löslichen Perchloraten und Oxidhydroxiden, die in der zweiten Druckphase mit Salzsäure und Salpetersäure vollständig gelöst werden (Ruppert 1994).

2.6.2 ICP-OES

Es wurden mit zwei unterschiedlichen Geräten Messungen durchgeführt:

- Maxim 1109 der Firma ARL Fisons, inzwischen Thermo Instruments (IGDL)
- Optima 3300 der Firma Perkin Elmer (Geochemisches Institut)

Grundlage für die Elementbestimmung mit der ICP-OES ist die Anregung von Elektronen in Atomen auf höhere Energieniveaus (Schalen). Bei der spontanen Rückkehr eines Elektrons auf das ursprüngliche Energieniveau wird eine Strahlungsenergie charakteristischer Wellenlänge ausgesendet.

Die Anregung erfolgt mittels eines etwa 5000-8000 °C heißen Argonplasmas, in das die Proben als Aerosole eingebracht werden. Beim Rücksprung der Elektronen in ihre energetisch günstigeren Ausgangspositionen wird spezifisches Licht bei genau definierten Wellenlängen im ultravioletten und/oder im sichtbaren UV/VIS-Bereich ausgesendet. Mit Hilfe eines Gitters oder Prismas kann dieses Licht spektral zerlegt und mittels Detektoren die Intensität der charakteristischen Wellenlängen (sog. Spektrallinie) gemessen werden. Die Emissionsintensität eines Elementes ist proportional zu der Konzentration des Elementes im Plasma und damit auch proportional zum Gehalt in der Probe (Skoog & Leary 1996).

Für die am Maxim 1109 durchgeführten Messungen wurde ein Meßprogramm (sog. Task) für die Erfassung der Hauptelemente Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P und Ti, sowie der Spurenelemente Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mo, Ni, Pb, Sc, Sr, V, Y, Zn und Zr erstellt. Kalibriert wurde die ICP-OES mit aus kommerziellen Referenzlösungen hergestellten Multielement-Standards. Als Referenzproben dienten die hausinternen Standards GD 60 (Grauwacke), KK 61 (Kalk) und TW 59 (Tonstein). Blindproben wurden als unbekannte Proben mitgemessen und anschließend von den Meßwerten abgezogen.

In die Messung der Proben wurde in regelmäßigen Abständen ($n=20$) eine Kalibrationsprobe eingeschaltet, um daraus die Drift des Gerätes zu erfassen und zu korrigieren. Die Nachweisgrenzen des Gerätes wurden als $3 \times \sigma$ (σ = Standardabweichung zahlreicher Blindprobenmessungen nach der Formel 2.3) definiert:

$$(Formel\ 2.3) \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

Hierbei ist N die Anzahl der Einzelbestimmungen, x_i der Wert der jeweiligen Einzelbestimmung und \bar{x} der arithmetische Mittelwert aus allen Einzelbestimmungen. Die Nachweisgrenze wurde als $3 \times \sigma$ definiert. Aus den Messungen der Referenzproben wurden die relativen Fehler (RF) für die verschiedenen Elemente nach

$$(Formel\ 2.4) \quad RF[\%] = \frac{(\bar{x} - l)}{l} \times 100$$

berechnet. Die Konstante l stellt hierbei den als „wahr“ betrachteten Literaturwert dar. Nachweisgrenzen und relative Fehler sind für die einzelnen Elemente aufgeschlüsselt in Anhang 2.1 dargestellt. Entsprechend der relativen Fehler werden die Analysedaten der Elemente Al, Ba, Ca, Fe, K, Li, Mg, Na, Ni, Sc, Sr, Ti und Zn als zuverlässig erachtet. Die Daten der Elemente Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Nb, Pb, P, Y und Zr wurden wegen Störungen, Nachweisgrenzen und Kontaminationen als sehr kritisch betrachtet und - wenn möglich - verworfen und Daten aus ICP-MS-Bestimmungen verwendet.

Weitere, detailliertere Informationen zu Meßprinzip, Funktionsweise, Datengewinnung und -auswertung mittels ICP-OES können bei Skoog & Leary (1996) nachgelesen werden.

2.6.3 ICP-MS

Für die ICP-MS-Messungen stand im Geochemischen Institut der Universität Göttingen eine VG Plasmaquad PQ2 zur Verfügung. Die Ionisierung des Probenmaterials erfolgt bei der ICP-MS analog zur ICP-OES in einem Argonplasma. Die Ionen der Probe werden durch ein Hochvakuum in das Quadrupol-Massenspektrometer gesaugt und durch Blenden ("Cone, Skimmer") und ionenoptische Linsen zu einem Ionenstrahl fokussiert. Im folgenden Quadrupol-Massenfilter erfolgt die Trennung der Ionen: nur Ionen mit gleicher Massenzahl pro Ladung (M/z) können jeweils bei einer spezifischen Einstellung das Feld passieren und gelangen dann zum Detektor ("Channeltron-Multiplier"). Dieser gibt dann die elektrischen Impulse des Ionenstroms an die Auswertelektronik weiter. Als Analysedaten liefert das Massenspektrometer dem PC Massen und Intensitäten der auftretenden Ionen/Isotope.

Das Massenspektrometer mißt im Bereich von 0 - 300 amu³. Im Bereich von ⁷Li bis ²³⁸U können 210 Massenspektren der natürlichen Elemente verwendet werden. Die Elemente H, C, N, O, F, S, Cl und die Edelgase sind kaum bestimmbar. Die *Nachweisgrenzen* liegen für die meisten Elemente im ppb- (ng/g) -Bereich, für einige Elemente aber auch deutlich höher (vgl. Anhang 2.2). Bei steigender Atommasse des Elements nimmt die Empfindlichkeit der ICP-MS zu. Die Geräteempfindlichkeit liegt für die Messung von Lösungen bei 500 000 cps/ppb, bei der Verwendung der Laser-Ablationseinheit (vgl. Kap.2.7.1) bei 10 cps/ppb).

Bei der ICP-MS können *Störungen* auftreten, etwa durch zweite Ionisationen, verschiedene Molekül-Cluster und Ar-Verbindungen mit O, OH, Cl, N und S und Massen-Koinzidenzen ("Interferenzen") im Massenspektrum, die die Messung bestimmter Elemente erschweren.

In dieser Arbeit wurden mittels ICP-MS die in Anhang 2.2 aufgelisteten Elemente bestimmt, von welchen vor allem Cd, Co, Cu, Mo, Nb, Pb und Sn ausgewertet wurden (vgl. Anhang 3.1).

2.7 Örtlich hochauflösende Mikroanalytik

2.7.1 Laser-ICP-MS

Zur örtlich hochauflösenden Gewinnung geochemischer Informationen mineralischer und nicht-mineralischer (z. B. biogener) Phasen wurde die gleiche ICP-MS benutzt, wie zur Messung von Aufschlüssen. (VG Plasmaquad PQ2 mit UV Laser-Ablations-System). Zur Gewinnung des Probenmaterials wurde ein Nd:YAG-Laser (beruhend auf einem Nd-dotierten Yttrium-Aluminium-Granat-Kristall) eingesetzt. Dieser erzeugt einen gepulsten, sehr energiereichen IR-Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 1064 nm, der durch eine Vervierfachung der Frequenz mit einer Wellenlänge von nur 266 nm (UV-Bereich) auf die Probenoberfläche fokussiert wird, wo die Photonen durch einen Quantenstoß (od. -impuls) die Molekülbindungen der Atome zerschlagen. Das freigesetzte Material wird über einen Ar-Strom abtransportiert. Je nach Material kann die Energiedichte im Fokus des Laserstrahls und der Durchmesser des Fokuspunktes durch drei Blenden im Strahldurchgang variiert werden. So lassen sich regelmäßige Löcher von 10 – 100 µm Durchmesser und beliebiger Tiefe bohren, deren Form beim Nd:YAG-Laser einer Gauß-Glocke entspricht.

Der Laserpuls wird durch das optische System eines CCD-Kamera-Mikroskops auf die Oberfläche der Probe fokussiert. Mit der programmierbaren (oder manuellen) Steuerung des Objektisches in xy-Richtung kann die Probe oder der Standard angefahren oder in z-Richtung der Fokus des Laserstrahls immer auf die jeweilige Oberfläche eingestellt werden.

Mit dieser analytischen Ausrüstung konnten an den nur wenige hundert µm dicken Biofilmen Verhältnisse von Elementen bestimmt werden, die in der Probe in Konzentrationen von 10 – 100 µg/g vorlagen. Die Durchmesser der Meßbereiche und damit die Ortsauflösung betragen hierbei ca. 30-50 µm. Ziel der hochortsauflösenden Mikroanalytik war, die örtliche Verteilung ausgewählter Elemente (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Pb und Zn) in Relation zur Gesteinsoberfläche und der morphologischen Ausbildung des endolithischen Biofilms zu untersuchen.

³ atomic mass units

Wegen der schwierigen Kalibrierung wurden die Ergebnisse der LA-ICP-MS-Messungen (cps_{sample}) als Element/Al-Verhältnisse ausgedrückt und nach der Formel

$$(Formel 2.5) \quad EF = \frac{\left(\frac{C_{std}^{element}}{C_{std}^{Al}} \right) \times \left(\frac{cps_{std}^{Al}}{cps_{std}^{element}} \right) \times \left(\frac{cps_{sample}^{element}}{cps_{sample}^{Al}} \right)}{\left(\frac{C_{Tonstein}^{Element}}{C_{Tonstein}^{Al}} \right)}$$

nach Meßsensibilität korrigiert, über einen mittleren Tonstein (nach Turekian & Wedepohl 1961, Wedepohl 1991) normiert und so direkt der Anreicherungsfaktor berechnet. Die relative Kalibrierung erfolgte mittels der Referenzprobe NIST SRM 610 (*in der Formel als „std“ bezeichnet; cps = counts per second, C = Konzentration, EF = Anreicherungsfaktor*). Die zur Beurteilung der geochemischen Prozesse verwendeten Daten sind also relative Anreicherungen gegenüber einem mittleren geogenen Hintergrund (d. h. mittlerer Tonstein).

Zum besseren Erkennen von Trends, auch bei unterschiedlichen Gesteinszusammensetzungen, wurden die EF auf den distalsten (von der Oberfläche am weitesten entfernten) Punkt der jeweiligen Meßreihe normiert.

Die Messungen wurden durch Dr. K. Simon maßgeblich technisch und fachlich unterstützt und am Geochemischen Institut der Univ. Göttingen durchgeführt. Genauere Informationen zu allen praktischen Aspekten der LA-ICP-MS können Simon et al. (1997) entnommen werden.

2.7.2 Elektronenmikrosonde

Die Messungen mittels Elektronenmikrosonde (EMS) wurden im Rahmen dieser Arbeit am Geochemischen Institut der Universität Göttingen am Gerät Jeol JXA 8900 R durchgeführt. Die exzellente technische Konzeption und Betreuung der Messungen erfolgte durch Dr. A. Kronz.

Die Funktionsweise einer EMS ist der des REM nicht unähnlich: Mittels einer Wolframkathode thermisch erzeugte Elektronen werden durch ein Hochspannungsfeld beschleunigt und – durch elektromagnetische Linsen und Blenden – zu einem feinen Strahl mit einem Durchmesser weit unter einem μm gebündelt. Beim Auftreffen des Strahls auf eine feste Probe treten an diesem Meßpunkt mehrere Arten von materialspezifischen Wechselwirkungen auf. Es entstehen u. a. Sekundär- und Rückstreuielektronen (vgl. Kapitel 2.2) sowie Röntgenstrahlung. Letztere ist spezifisch für jedes in der Probe enthaltene chemische Element. Mittels verschiedener Detektorsysteme kann die Intensität der einzelnen elementspezifischen Signale gemessen werden. Der Vergleich mit Standardproben liefert (nach mathematischer Korrektur diverser physikalischer Einflußgrößen) für Meßbereiche im μm^2 -Bereich die Konzentrationen ausgewählter Elemente. Durch Belegung einer größeren Fläche mit einem Raster an Meßpunkten läßt sich mit diesem sog. „element map“ die flächenhafte Konzentrationsverteilung bestimmter Elemente darstellen.

Für Untersuchungen mittels EMS kommen grundsätzlich nur thermo- und vakuumstabile Festkörper in Frage. Die Oberflächen müssen vollkommen plan sein und eine hochwertige Politur aufweisen. In dieser Arbeit wurden nur die mineralischen Phasen in Substraten und Krusten untersucht, Messungen an der Biomasse selbst waren mit der EMS nicht möglich. Weiterführende Informationen zu dieser analytischen Methode findet sich z. B. bei Potts (1995) und Reed (1996).

2.8 Organisch-chemische Analytik (HPLC)

Zur quantitativen Bestimmung saurer organischer Verbindungen in Biofilmen kann die HPLC (High Performance Liquid Chromatography) prinzipiell als geeignete Methode angesehen werden (Mangels 1990). Chromatographie ist ein Prozeß, bei dem eine Probe durch Interaktionen zweier Phasen in ihre Bestandteile aufgetrennt werden kann. Eine der Phasen ist stationär und besteht entweder aus einem festen, porösen, oberflächenaktiven Material oder aus einem festen Trägermaterial mit einem dünnen, aktiven Flüssigkeitsfilm. Die andere, mobile Phase ist generell flüssig (HPLC) oder gasförmig (Gaschromatographie). Die minimale Konfiguration einer HPLC sieht demnach wie folgt aus:

- Flußmittelvorratsgefäß (Eluent)
- Hochdruckpumpen- / –mischkammersystem
- Einspritzventil
- Vorsäule
- Trennsäule
- Säulenofen
- Detektor
- Steuerungs- und Auswerterechner

Die Probe befindet sich vorerst im Extraktionsmittel gelöst, mit dem die Säule beschickt wird. Dort lagern sich die gesuchten Substanzen an die Säule an, wobei die Spezifikation der Säule hier für den Erfolg der Analytik eine entscheidende Rolle spielt. Anschließend wird das an der Säule adsorbierte Substanzgemisch mit der mobilen Phase, dem sogenannten Flußmittel oder Eluenten, wieder entfernt und damit aus die Säule transportiert. Durch das unterschiedlich starke Bindungsverhalten an die Säule erfolgt die zeitliche Trennung der in der Probe enthaltenen Komponenten. Der Trennprozess wird dabei um so sensibler, je länger die Probe mit der stationären Phase, der Innenbeschichtung der Säule, reagieren kann. Die HPLC kann für alle Proben genutzt werden, die sich, mit oder ohne Probenvorbereitung, unzerstört in einem spezifischen Lösungsmittel lösen lassen. Durch Auswahl und Anpassung von stationärer und mobiler Phase läßt sich das Trennsystem auch an schwierige Trennprobleme anpassen.

Die in der Säule getrennten Substanzen werden im Detektor erfaßt, wobei vor allem zwei Parameter bestimmt werden:

- die Retentionszeit, d. h. die Zeitspanne, die zwischen der Injektion der Probe und der Detektion des substanzspezifischen Signals liegt
- die Intensität des Signals, die sich in dessen relativer Höhe zum Untergrund (angegeben in AU, „absorption units“) ausdrückt und dessen Fläche

Die Retentionszeiten einer Substanz sind in hohem Maße systemspezifisch, d. h. eine Funktion des Zusammenwirkens von Flußmittel, Flußrate, Injektionsvolumen, Säulentyp (auch Säulenalter) und Extraktionsmethode. Angestrebt wird ein Chromatogramm mit klaren Signalen für die gesuchten Substanzen ohne Störsignale und mit niedriger, ebener Basislinie. Diese Bedingungen konnten für die vorliegende Fragestellung erreicht werden, wie das Chromatogramm des Standardgemisches in Abbildung 2.2 zeigt. Für qualitative und quantitative Untersuchungen muß auf die exakte Einhaltung der Versuchsbedingungen geachtet werden, wenn eine Vergleichbarkeit der Proben gewährleistet sein soll.

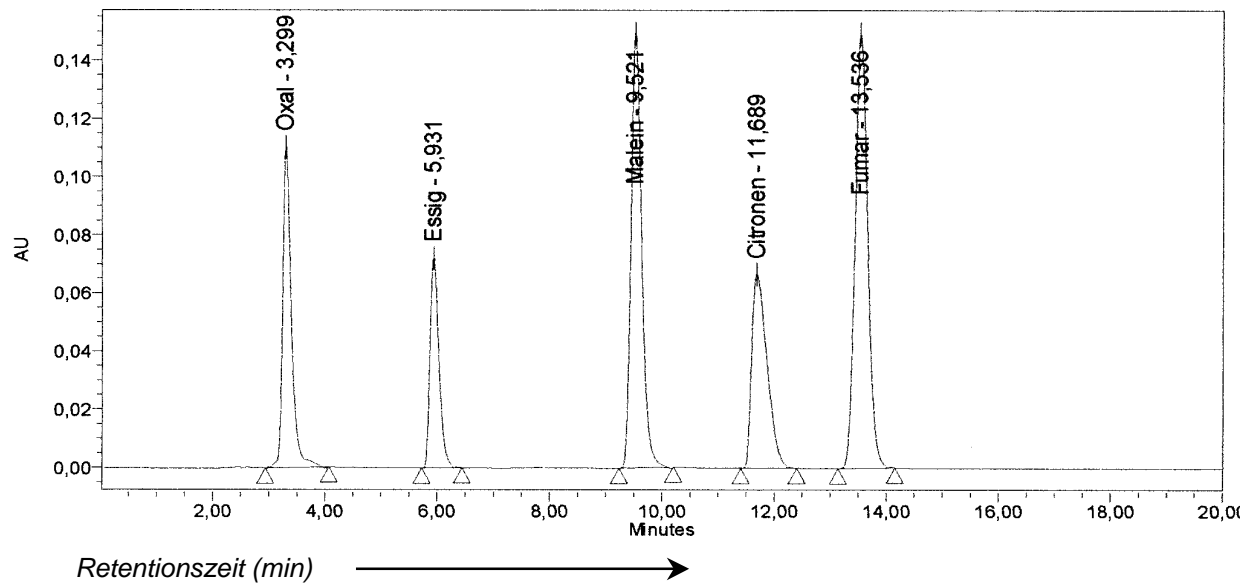


Abbildung 2.2: HPLC-Chromatogramm für das verwendete Standardgemisch aus Oxal-, Essig-, Malein-, Citronen- und Fumarsäure. Die Signale („peaks“) zeigen deutliche Abstände hinsichtlich ihrer Retentionszeiten, es treten keine nennenswerten Störsignale auf. Auf der x-Achse sind die Retentionszeiten in Minuten, auf der y-Achse relative Absorptionseinheiten (AU = absorption units) aufgetragen.

Hinsichtlich einer allgemeinen Methodenbeschreibung sei hier nochmals auf Skoog & Leary (1996) verwiesen. Detailinformationen zur Problematik der organischen Säuren finden sich in der Dissertation von Mangels (1990). Nachfolgend werden die für die hier bearbeitete Fragestellung verwendeten Geräte, Chemikalien und Methoden dargestellt:

2.8.1. Anlage, Säule und Detektor

Anlage:	Waters™ 600 S Controller Waters™ 616 Pumpe
Säule:	ProntoSIL™ 120-3-C18AQ, 250 x 3.1 mm, Fa. Bischoff Chromatography
Detektor:	Waters™ 486 Tunable Absorbance Detector, eingestellt auf 210 nm
Auswertung:	Waters™ Millenium 32 Software

2.8.2. Trennsystem

Eluent:	Phosphorsäure (50 mM)
Flußrate:	0.5 ml/min
Injektionsvolumen:	20 µl
Laufzeit:	15 min

2.8.3. Probenaufbereitung

Tests wurden mit drei unterschiedlichen Extraktionsmethoden durchgeführt, von denen zwei wieder verworfen wurden. Die Prämisse war dabei, die Bildung relativ schwerlöslicher Oxalate (Salze der Oxalsäure) zu vermeiden, um für diese quantitativ wichtige Säure keine Minderbefunde zu verursachen.

- Extraktion mit 0.1 M EDTA: Diese Methode wurde verworfen, da das Extraktionsmittel zahlreiche Signale im Meßbereich der gesuchten organischen Säuren zeigte und eine Auswertung der Chromatogramme nicht möglich war.
- Extraktion mit Zeolith (Fluka, Best. Nr. 96096): Diese Extraktionsmethode erzeugte besonders im Retentionsbereich der Oxalsäure ein deutliches und störendes Signal und wurde somit verworfen.
- Extraktion mit Ammoniumpuffer: Mittels 0.015 M $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ -Lösung wurde bei der Extraktion ein schonender pH-Wert von 9.25 eingestellt. Im Retentionsbereich der gesuchten Substanzen wurden nur geringste Störsignale bei guter Detektion der organischen Säuren beobachtet, so daß diese Methode als Standardverfahren eingesetzt wurde.

Eine Testreihe mit unterschiedlichen Extraktionszeiten bis zu 8 h erbrachte (für die gewählte Ammoniumpuffer-Methode) optimale Ausbeuten bei 2 h, wobei die Proben mit einer Frequenz von 7 Hz geschüttelt wurden. Die Extrakte der Biofilmprouben wurden mit ca. 100 mg Probenmaterial pro 1 ml Extraktionsmittel, die der Gesteinsproben mit ca. 1 g Probe pro 1 ml Extraktionsmittel hergestellt

Als homogene Bezugsprobe für die Testreihen zur Methodenerstellung wurde ein natürlicher Biofilm auf einer ca. 0.25 m² großen Platte aus Carrara-Marmor verwendet, in dem die genannten organischen Säuren nachgewiesen werden konnten.

2.8.4. Datenauswertung

Die Chromatogramme wurden mittels der Software Waters™ Millennium 32 ausgewertet. Diese bietet die Möglichkeit zur semiquantitativen Berechnung der Signalintensitäten über die Flächen der für die gesuchten Retentionszeiten ermittelten Signale. Hierbei wurde davon ausgegangen daß die Flächenverhältnisse ($A^{\text{sample}}/A^{\text{std}}$) der gemessenen Proben (*unbekannter* Masse) und der ebenfalls unter gleichen Bedingungen gemessenen Standards (*bekannter* Masse) proportional den Massenverhältnissen ($M^{\text{sample}}/M^{\text{std}}$) von Proben und Standards seien, also

$$\text{(Formel 2.7)} \quad \frac{A^{\text{sample}}}{A^{\text{std}}} = \frac{M^{\text{sample}}}{M^{\text{std}}}$$

Daraus kann mittels einfachem Dreisatz die dem spezifischen Probensignal entsprechende Konzentration abgeschätzt werden:

$$\text{(Formel 2.8)} \quad M^{\text{sample}} (\mu\text{g}) = \frac{A^{\text{sample}}}{A^{\text{std}}} \times M^{\text{std}} (\mu\text{g})$$

Nun wäre die bei der Messung in das System eingebrachte Masse einer spezifischen Substanz ($M^{\text{sample}}_{\text{Messung}}$) bekannt. Die Konzentration (C^{sample}) pro Einheit Biofilm oder Substrat im Ausgangsmaterial vor der Extraktion (hier die abgeschabten Biofilme) kann über Einwaage ($M^{\text{sample}}_{\text{Einwaage}}$) und Injektionsvolumen ermittelt werden. Auf 1 ml Extrakt normiert lautet die hier verwendete Formel:

$$\text{(Formel 2.9)} \quad C^{\text{sample}} (\mu\text{g} / \text{mg}) = \frac{M^{\text{sample}}_{\text{Messung}} (\mu\text{g} / \text{ml})}{M^{\text{sample}}_{\text{Einwaage}} (\text{mg} / \text{ml})}$$

2.9. Statistik

2.9.1. Korrelationen

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Korrelationsuntersuchungen handelt es sich um empirische Untersuchungen, bei denen keine Variablen beeinflusst wurden. Variablen wurden lediglich gemessen und es wurde nach Korrelationen zwischen Variablen, wie z. B. Biomasse und Elementkonzentrationen gesucht. Im Gegensatz zu experimentell erhobenen Daten können Daten aus Korrelationsuntersuchungen nur bei Vorliegen theoretischer Anhaltspunkte kausal interpretiert werden, eine Kausalität beweisen können sie letztendlich nicht.

Folgende Grundbegriffe sind für statistische Auswertungen und deren Interpretation erforderlich:

- Die *statistische Signifikanz (p-Niveau)* ist ein geschätztes Maß dafür, inwieweit ein gefundenes Ergebnis repräsentativ für die Grundgesamtheit ist. Je höher das p-Niveau ist, desto geringer die Beziehung zwischen den Variablen in der Stichprobe und der Grundgesamtheit. Das p-Niveau mißt demnach die Wahrscheinlichkeit für einen Fehler bei der Akzeptanz eines beobachteten Ergebnisses als repräsentativ für die Grundgesamtheit. Ein p-Niveau von 0,05 (wie in dieser Arbeit verwendet) besagt, daß die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines "scheinbaren" Zusammenhangs in einer Stichprobe 5% beträgt.
- *Stärke (oder "Größe")*: Die Stärke beschreibt den Grad des Zusammenhangs zwischen Variablen in der Stichprobe. Ist die Stärke sehr groß, kann man die Werte der einen aufgrund der Werte der anderen Variable vorhersagen (zumindest für die Stichprobe).
- *Statistische Signifikanz und Anzahl durchgeführter Analysen*: Je mehr Analysen mit einem Datensatz durchgeführt werden, desto mehr Ergebnisse werden das vorgeschriebene Signifikanzniveau "zufällig" einhalten. Bei der Berechnung von Korrelationen zwischen 10 Variablen (d.h. 45 verschiedene Korrelationskoeffizienten) werden ca. 2 (d.h. einer von 20) Korrelationskoeffizienten für $p < 0,05$ durch Zufall signifikant sein. Dies passiert selbst dann, wenn die Werte dieser Variablen völlig zufällig ausgewählt wurden und diese Variablen in der Grundgesamtheit unkorreliert sind.
- *Zuverlässigkeit (oder "Wahrhaftigkeit")*. Der Begriff der Zuverlässigkeit beschreibt die "Repräsentativität" der Ergebnisse in einer Stichprobe für die Grundgesamtheit. Die Zuverlässigkeit mißt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein ähnlicher Zusammenhang gefunden würde, wenn der Versuch mit weiteren Stichproben aus der gleichen Grundgesamtheit durchgeführt würde. Die Zuverlässigkeit des Zusammenhangs wird quantitativ abgeschätzt und mittels einer Kennziffer dargestellt (sog. p-Niveau oder statistisches Signifikanzniveau, s. oben).

Bei der Interpretation von Korrelationen, d. h. der Entscheidung über die Bewertung einer korrelativen Beziehung als „signifikant“, sind zwei maßgebliche Punkte zu beachten:

- Die Auswahl des konkreten Signifikanzniveaus, bis zu dem man die Ergebnisse als ungültig ablehnt, ist also willkürlich. In dieser Arbeit werden Korrelationen mit $p < 0,05$ als "statistisch signifikant" akzeptiert. Dieser Grenzwert schließt eine ziemlich hohe Fehlerwahrscheinlichkeit von 5% ein

- Schwache Zusammenhänge sind nur in großen Stichproben als signifikant beweisbar: Ein in der Grundgesamtheit schwacher Zusammenhang zwischen zwei Variablen kann in einer Untersuchung *nur* durch eine entsprechend große Stichprobe aufgezeigt werden. Selbst wenn die Stichprobe "völlig repräsentativ" wäre, würde der Effekt statistisch nicht als signifikant erkannt, wenn die Stichprobe zu klein wäre.

2.9.2. Agglomerative Verfahren (Clusteranalyse)

Der Begriff Clusteranalyse umfaßt eine Vielzahl verschiedener Klassifikationsalgorithmen. Dies sind mathematische Werkzeuge zur Einteilung von beobachteten Daten in aussagekräftige Strukturen (Gattungen oder Klassen). Über den Aggregationsgrad kann der Grad der Übereinstimmung innerhalb einer Klasse festgelegt werden: Je höher er ist, desto weniger ähnlich sind sich die Angehörigen der entsprechenden Klasse.

Eine Clusteranalyse veranschaulicht man sich am besten mittels eines *Baumdiagrammes* (*Dendrogramm* bzw. *tree-plot*; z. B. Abbildung 4.10): An einer Achse dieses Plots werden alle Variablen abgetragen, wobei sie zunächst jeweils eine eigene Klasse bilden. Im weiteren Verlauf wird die Schwelle, ab der zwei oder mehr Objekte in den gleichen Cluster zusammengefaßt werden, immer niedriger. Als Ergebnis werden mehr und mehr Objekte zu immer größeren Clustern von immer unähnlicher werdenden Objekten aggregiert. In Baumdiagrammen wird an der horizontalen Achse die sogenannte *linkage-distance* (Distanz, bei der Cluster fusioniert werden) abgetragen. Für jede Verzweigung kann der Wert für die *Distanz*, bei dem die entsprechenden Elemente in einen neuen Cluster fusioniert wurden, abgelesen werden. In dieser Arbeit wurden *euklidische Distanzen* als Maß der (Un-) Ähnlichkeit verwendet. Sie stellen den einfachsten Weg zur Berechnung von Distanzen in einem multidimensionalen Raum dar. In einem zwei- oder dreidimensionalen Raum wäre dieses Maß die räumliche (z. B. mit einem Lineal gemessene) geometrische Distanz zwischen Objekten.

Zur Erstellung von Clustern wird eine *Fusionsregel* benötigt, um zu bestimmen, wie die Distanzen zwischen neuen und bereits bestehenden Clustern bestimmt werden. In dieser Arbeit wurde die *Ward-Methode* gewählt. Diese Methode zeichnet sich durch einen varianzanalytischen Ansatz zur Berechnung der Distanzen zwischen Clustern aus. Es wird versucht, die Summe der Quadrate für je zwei beliebige (hypothetische) Cluster, die bei jedem Fusionsschritt erzeugt werden, zu minimieren. Im allgemeinen wird diese Methode als sehr effizient betrachtet, obwohl sie zur Bildung von Clustern kleiner Größe neigt.

Um Werte sehr unterschiedlicher Größenordnung (z. B. Cd-Konzentrationen im sub- $\mu\text{g/g}$ -Bereich mit Al im %-Bereich) miteinander vergleichbar zu machen und nicht hohe mit hohen, niedrige mit niedrigen Werten zu korrelieren, wurden alle Variablen (Elementkonzentrationen, Biomassen etc.) auf die Standardabweichung normiert. Die hierfür verwendete Formel lautet:

$$\text{(Formel 2.10)} \quad x_{\text{normiert}} = \frac{(x - \bar{x})}{\sigma}$$

x ist hierbei der Wert der jeweiligen Variable, \bar{x} das arithmetische Mittel und σ die Standardabweichung innerhalb des Wertekollektivs.

Das Ergebnis einer erfolgreichen Analyse mit Hilfe von agglomerativen Verfahren ist die Aufdeckung von einzelnen Clustern und deren Interpretation.

Die Berechnungen wurden mittels STATISTICA (Version 5, 1997) durchgeführt.

3. Die endolithischen Biofilme auf Karbonatgesteins-Oberflächen

3.1. *Physiologie und Ökologie*

Als Protagonisten der endolithischen Lebensweise wurden auf den untersuchten Standorten im Alpenraum Arten aus drei systematisch weit voneinander entfernten Gruppen beobachtet: Grünalgen (Chlorophyceen) als Vertreter der Eukaryoten, Cyanobakterien als Prokaryoten und Pilze (Ascomyceten und hefeartige Pilze). Eine sehr häufige Erscheinungsform auf Gesteinsoberflächen, die bereits auf ein ökologisches Gleichgewicht oder eine Form eines "Klimax-Stadiums" der endolithischen Besiedlung hindeutet, sind endolithische Flechten. Ihnen ist deshalb ein Schwerpunkt der nachfolgenden Betrachtungen gewidmet.

3.1.1. *Die Lebensweise endolithischer Flechten*

Flechten bestehen definitionsgemäß aus einer symbiontischen Lebensgemeinschaft zwischen einem Pilz (Mycobiont) und einem oder mehreren Photosynthese betreibenden Partnern (Photobiont; der Begriff Symbiose wurde erstmals 1866 vom Frankfurter Arzt und Mykologen H. A. de Bary eingeführt). Allerdings ist die Flechte keine simple Mischung aus den Partnern, sondern der Mycobiont baut mit einem spezifischen Photobionten einen Körper auf, der sich in seiner Morphologie deutlich von dem des freilebenden Pilzes unterscheidet und produziert häufig sekundäre, flechtenspezifische Stoffwechselprodukte. In diesem Flechtenthallus bilden die Symbiosepartner somit meist eine morphologisch-physiologische Einheit.

Spezialisten unter den Flechten haben mit einem System von Mikrokavitäten unterhalb von Gesteinsoberflächen eine originelle Nische erschlossen, welche ihnen das Prosperieren in extremen Klimagebieten, heißen und kalten Wüsten und Hochgebirgslandschaften ermöglicht. Sie werden sowohl in den Wüsten Südafrikas (Namib), Mexikos (Baja California), Zentralaustraliens, Nordamerikas (Arizona) und Israels (Negev) angetroffen (Büdel & Wessels 1991, Danin & Garty 1983) als auch im extrem kalten Dry Valley der Antarktis (Friedmann & Ocampo 1976, Friedmann et al. 1981, Friedmann 1982). Gefördert durch die Ausscheidung organischer Säuren entwickeln sie ihr Lager bis in eine Tiefe von mehreren mm bevorzugt auf Kalk und Sandsteinen (siehe Schöller 1997, 137ff). Die Fruchtkörper öffnen sich nach außen und erscheinen mesoskopisch als kleine Köpfcchen oder Knötchen im Thallus. Das nicht durch Biomasse verdrängte, vom Thallus umschlossene oder auf dem Thallus repräzipitierte Substrat fungiert hierbei als Schutzschicht gegenüber schädlichen Temperatureinflüssen, Strahlung, Dehydration und mechanischem Abrieb. Zusätzlich vermögen bestimmte Lithobionten, z. B. einige Gattungen der Cyanobakterien, spezifische Pigmente zum Schutz vor schädlicher UV-Strahlung zu synthetisieren. (Buckley & Houghton 1976, Le Campion & Golubic 1985) und so zusätzlich zur akzeptablen Strahlungsdosierung innerhalb des Biofilmes beizutragen.

Eine Besonderheit der endolithischen Flechten auf karbonatischen Substraten ist die Schaffung einer inneren Morphologie, die durch biochemische Prozesse geschaffen wird. Die Morphologie der „Wohnhöhlen“ entspricht dabei der Gestalt der Lithobionten.

Die Platznahme der endolithischen Flechten in Silikatgesteinen (Sandsteine, saure und intermediäre Magmatite) wird meist durch die selektive Entfernung entweder der Matrix oder der Körner des Substrates bewerkstelligt. Das führt meist zu einer stratiformen Entfestigungszone 1-2 mm unter der Oberfläche (Friedmann 1982) und in weiterer Folge zum Abplatzen (Desquamation) ganzer Oberflächenbereiche (Wessels & Schoemann 1988).

Hingegen treffen Lithobionten auf karbonatischen Substraten kaum lithologische Differenzierungen. Hier wird nur soviel Substrat entfernt, wie die Organismen benötigen. Eine Entfestigung der Substratoberfläche oder eine Desquamation der obersten Substratschichten konnte im gesamten Pobenkollektiv an Karbonaten nicht beobachtet werden. Bislang ist eine exfoliative Aktivität auf Kalksteinen und Dolomiten lediglich von chasmoendolithischen Cyanobakterien der Wüste Negev in offenbar oberflächen-parallel, präexistierenden Rissen beschrieben (Danin & Garty, 1983).

Nur unter bestimmten morphologischen Voraussetzungen, etwa bei der Besiedlung senkrechter bis überhängender Felswände, wird von der euendolithischen Lebensstrategie (sensu Golubic et al. 1980; vgl. Abbildung 3.1) abgewichen. Hier werden karbonatische Knötchen und Krusten auf dem Substrat gebildet, welche dann endolithisch besiedelt werden (vgl. Kapitel 3.3.2.1). Steht immer genügend Wasser zu Verfügung, etwa durch ständige Überrieselung einer Oberfläche, bilden sich epilithische Biofilme aus Chlorophyceen und Cyanobakterien (z. B. die sog. "Tintenstriche", Jaag 1945).

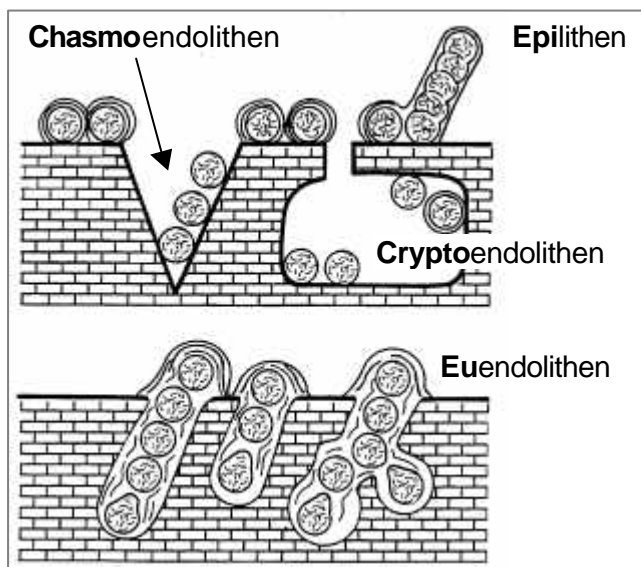


Abbildung 3.1: Klassifikationsschema unterschiedlicher ökologischer Nischen endolithischer Mikroorganismen. Während Chasmo- und Cryptoendolithen opportunistisch präexistierende Risse und Hohlräume im Substrat nutzen, schaffen sich Euendolithen ihre Wohnhöhlen durch aktive Substratlösung selbst (nach Golubic et al. 1980)

3.1.2. Ökologie und Verbreitung

Die Ökologie endolithischer Flechten liegt in einem äußerst komplexen Spannungsfeld aus klimatischen, topographischen, vegetationsbestimmten und umweltgeochemischen Faktoren. Diese in ihrer gesamten Tragweite zu untersuchen war im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich. Bereits im Gelände differenzierbar war aber immerhin die Standortspezifität genereller und dominanter Besiedlungstypen. Hierbei scheinen die Exposition, die Richtung des größten Einfallens und die Neigung der Fläche eine prävalente Rolle zu spielen: Endolithische Flechten dominieren auf nordöstlich bis westlich exponierten Flächen, während generell die südlichen Expositionen von nicht lichenisierten Cyanobakterien und Pilzen dominiert sind. Abhängig von Insolation, Wasserverfügbarkeit oder der chemischen Korrosion der Gesteinsoberflächen durch (saurer) Regen wurden bei der Intensität der Besiedlung deutliche Unterschiede festgestellt (vgl. Kapitel 3.3.2.2).

Einige generelle Beobachtungen über die Ökologie endolithischer Biofilme auf Karbonatgesteinen sind nachfolgend dargestellt:

- Grundsätzlich sind nahezu alle natürlichen Karbonatgesteins-Oberflächen im Alpenraum flächendeckend endolithisch besiedelt. Eine epilithische Besiedlung wird nur auf ökologisch gestörten Standorten entwickelt (z. B. durch *Xanthoria elegans* im Bereich von durch Müll und Vogeldung verunreinigten Ausflugsgipfeln, vgl. Abbildung 3.8).
- Endolithische Flechten überwiegen auf NE- bis NW-exponierten Standorten mit Neigungen zwischen 10° und 80°.
- Südexponierte, stark besonnte, trockene Standorte mit Neigungen zwischen 10° und 90° werden von Cyanobakterien, Grünalgen und Pilzen dominiert, die keine Lichenisierungsercheinungen zeigen. Der augenfälligste mesoskopische Unterschied zu lichenisierten Lithobionten ist das Fehlen von klaren Thallusgrenzen und Fruchtkörpern.
- Auf senkrechten und überhängenden Flächen mit NE bis NW-Exposition bilden sich knötchenförmige Mikrostromatolithen oder geschlossene Krusten. Diese werden vereinzelt auch chasmo- und kryptoendolithisch (vgl. Abb. 3.1) auf südexponierten Oberflächen beobachtet.
- Auf senkrechten und überhängenden Flächen nahezu aller Expositionen werden in Bereichen mit regelmäßiger oder ständiger Wasserzufuhr epilithische Cyanobakterienrasen (sog. "Tintenstriche") beobachtet.
- Auf flachen Felsoberflächen (auf denen oft rock pools ausgebildet werden) bilden sich Cyanobakteriengemeinschaften ähnlich einer typischen Süßwasserfazies.
- Besonders exponierte Felsköpfe, die sowohl Niederschlägen als auch Licht bzw. elektromagnetischer Strahlung ausgesetzt sind, zeigen oft ein Mikrokarstrelief und gehören zu den wenigen Karbonatgesteins-Oberflächen, welche nur schwach oder teilweise sogar unbesiedelt sind.

Zum Vergleich zwischen terrestrischen und marinen Endolithen wurde das Litoral an der französischen Mittelmeerküste bei Marseille (vor allem im Bereich der Calanques) in die Untersuchungen einbezogen. Entgegen den terrestrischen Ausbildungen wird die endolithische ökologische Nische an der Küste so gut wie nicht durch endolithische Flechten, sondern durch nahezu reine Cyanobakterien-Biozönosen dominiert. Pilze werden relativ häufig, endolithische Flechten im Bereich des marinen Einflusses selten, erst mit zunehmender Entfernung vom Wasserspiegel häufiger beobachtet. Die Küste zeigt eine klare Gliederung nach Farbzonen, die mit spezifischen biologischen und morphologischen Zonen korrelieren (Abbildung 3.2).

Die hier dominanten Arten sind *Mastigocoleus testarum*, *Hyella caespitosa*, *Hormatonema paucocellulare* und *Kyrtuthrix dalmatica* die durch ihre biokorrosiven Aktivitäten im Zusammenwirken mit weidenden Gastropoden (Bioabrasion) eine charakteristische Küstenmorphologie gestalten. Die dynamisierende Wirkung von Gastropoden, die durch kontinuierliches Beweiden der endolithischen Cyanobakterien für eine relativ rasche Bioabrasion des Substrates sorgen, ist ein prägender Unterschied zum terrestrischen System. Bioerosion, das Zusammenwirken von Bioerosion und Bioabrasion ist somit nur an Karbonatoberflächen im marinen/litoral Milieu, nicht aber an terrestrischen Karbonatoberflächen relevant.

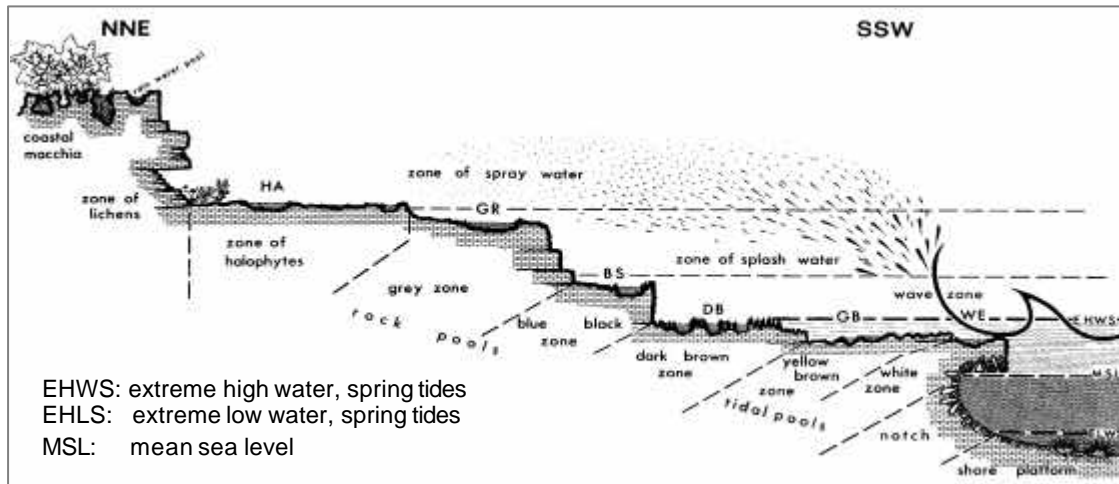


Abbildung 3.2: Schematische, nach biologischen und morphologischen Kriterien erarbeitete Standardzonierung karbonatischer Küstenlandschaften am Mittelmeer (aus Schneider 1976).

3.1.3. Untersuchungen zum Stoffwechsel

Die endolithischen Flechten werden aus zwei Organismengruppen aufgebaut, die sich hinsichtlich ihres Stoffwechsels grundlegend unterscheiden: die autotrophen Photobionten, welche entweder Chlorophyceen oder Cyanobakterien sein können und die heterotrophen Mycobionten, welche immer Pilze sind. Hinsichtlich des gemeinsamen Stoffwechsels innerhalb des Flechtenorganismus übernehmen die Symbiosepartner antagonistische Aufgaben: Mycobionten benötigen die von den Photobionten produzierten Kohlenhydrate, da sie selbst nicht zur primären Energieproduktion imstande sind. Im Gegenzug produzieren sie spezifische Flechtenstoffe (organische Säuren), die Photosyntheseaktivität und Wasserhaushalt der Photobionten regeln und unterstützen können

Beispiel: Flechtensäuren können die Photosyntheserate der Alge *Trebouxia* fördern und die Durchlässigkeit ihrer Zellwände für organische Stoffe erhöhen (Schöller 1997).

Manche Cyanobakterien sind in der Lage, Luftstickstoff zu binden, Chlorophyceen benötigen hingegen anorganische (z. B. Ammoniumsalze) oder organische (z. B. Aminosäuren) Stickstoffverbindungen.

Eine der wesentlichen, ökologisch bestimmenden Eigenschaften endolithischer Flechten ist die Poikilohydrie (Wechselfeuchtigkeit). Da sie weder über Organe zur Wasseraufnahme aus dem Substrat (welches im Fall endolithischer Flechten ohnehin so gut wie keine Wasserspeicherkapazität hat) noch über eine Cuticula als Schutz vor der Austrocknung des Thallus verfügen, müssen sie physiologische oder strategische Schutzmechanismen entwickeln. Die physiologische Methode ist die Anabiose, die Fähigkeit, nach langen Perioden (Wochen bis Jahre) des latenten Lebens bei Trockenheit rasch wieder aufzuleben. Der strategische Schutzmechanismus vor Austrocknung ist die Nutzung des Substrates als Schutzschicht zwischen Lithobionten und Atmosphärien. Eine detailliertere Schilderung folgt in den Kapiteln 3.3.2.2 und 3.3.3. Aufgrund dieser Fähigkeiten, der Anabiose und der Fähigkeit zur Erschließung der endolithischen ökologischen Nische, finden endolithische Flechten ihre Domäne in lichtreichen, nährstoff- und wasserarmen Lebensräumen, in denen Krusten- und Strauchflechten sowie höhere Pflanzen keine Existenzgrundlage mehr finden.

Noch genügsamer und toleranter gegenüber Matrixstress und Nährstoffknappheit sind endolithische Cyanobakterien und Pilze geringerer Lichenisierungsgrade, die bei ihrer Standortwahl unter den Euendolithen die geringsten Ansprüche stellen (vgl. Abbildungen 3.16 und 3.17).

Hinsichtlich ihrer Stoffwechselaktivität näher untersucht wurden drei am Untersberg bei Salzburg (Österreich) gewonnene Flechtenarten: *Hymenelia coerulea*, *Hymenelia prevostii* und *Rhizocarpon umbilicatum*. Die Untersuchungen wurden durch C. Scherr, B. Weber und B. Büdel am Institut für allgemeine Botanik der Universität Kaiserslautern durchgeführt, wobei das Hauptaugenmerk v. a. auf den CO₂-Gaswechselfmessungen lag. Die bisherigen Ergebnisse (Scherr et al. 1998, Scherr 1999) belegen eine hohe Meßgenauigkeit der CO₂-Gaswechselfmessungen für endolithische Biofilme und eine gute Differenzierbarkeit zwischen den unterschiedlichen Flechtenarten. Für die Abhängigkeit der Photosynthese vom Wassergehalt ergaben sich für alle untersuchten Arten asymmetrische Optimumskurven, deren genereller Verlauf vier charakteristische Phasen zeigt:

- Bei hohen Thalluswassergehalten (0.4 bis 1,0 mm H₂O) ist die Photosynthese beträchtlich gehemmt. Bei zunehmender Austrocknung steigen die Photosyntheseraten allmählich an.
- Im mittleren bis unteren Wassergehaltsbereich (0.1 bis 0.2 mm H₂O) erreichen die Gaswechselraten und damit die Photosyntheseaktivität ein Maximum. Die gemessenen Photosyntheseraten lagen im Bereich des Feuchteoptimums bei 1.2 bis 2.1 µmol CO₂ m⁻²s⁻¹ (vgl. Tabelle 3).
- Nach Unterschreiten des optimalen Wassergehaltes kommt es zu einer schnellen Abnahme der Photosyntheserate bis zum Erreichen des Feuchtekompensationspunktes (FKP), an dem gerade noch soviel CO₂ aufgenommen werden kann, wie durch die Atmung abgegeben wird.
- Darunter ist nur noch Atmung festzustellen, bis die Flechten ihre Gaswechselaktivität nach Unterschreiten des Feuchtebegrenzungspunktes (FBP) einstellen (Ruhezustand; Anabiosis).

Tabelle 3.1 faßt die wichtigsten Meßergebnisse zusammen. Den alpinen Flechten vergleichend gegenübergestellt ist die endolithische Flechte *Bagliettoa parmigera* aus der schwäbischen Alb.

Tabelle 3.1: Ergebnisse (Auszüge) der CO₂-Gaswechselfmessungen (Scherr et al. 1998)

Flechtenart (Herkunft)	Opt. Wassergehalt (mm H ₂ O)	Max. CO₂-Netto-Prod. bei H ₂ O _{opt} (µmol CO ₂ m ⁻² s ⁻¹)	Chlorophyllgehalt (mg/m ²)
<i>Bagliettoa parmigera</i> (Schwäbische Alb)	0.22	0.5	96
<i>Hymenelia coerulea</i> (Untersberg)	0.13	1.2	187
<i>Hymenelia prevostii</i> (Untersberg)	0.20	1.6	233
<i>Rhizocarpon umbilicatum</i> (Untersberg)	0.53	2.1	285

Interessant sind die gegenüber der *Bagliettoa parmigera* deutlich höheren maximalen CO₂-Nettoproduktionsraten und Chlorophyllgehalte der alpinen Flechten vom Untersberg. Die Gaswechselraten scheinen demnach eine hohe Standort- und Artspezifität aufzuweisen und wären, eine entsprechend größere Datenmenge vorausgesetzt, zur näheren Charakterisierung endolithischer Biofilme geeignet. Auch könnte die quantitative Beschreibung der CO₂-Bilanz einen wichtigen Beitrag zur Erfassung der Substrat-Umsatzraten durch die endolithischen Biofilme leisten, sofern die C-Quellen (CO₂ oder HCO₃⁻) klar differenziert werden könnten (etwa mittels radioaktiv markiertem CO₂).

3.2. Taxonomie

3.2.1. Die Nördlichen Kalkalpen

Die taxonomischen Untersuchungen an Karbonatoberflächen der Nördlichen Kalkalpen konzentrierten sich auf Flechten, die eine hohe ökologische Amplitude und eine möglichst weite überregionale Verbreitung aufweisen und gleichzeitig einen signifikanten Anteil der Flächendeckung stellen (jeweils am artspezifischen, ökologisch-morphologischen Standorttyp). Die Bestimmungen der endolithischen (und vereinzelt epilithischen) Flechten wurden von Prof. Dr. Roman Türk, Institut für Pflanzenphysiologie der Universität Salzburg, anlässlich mehrerer gemeinsamer Exkursionen und Laborsitzungen durchgeführt. Folgende Arten sind typische, verbreitete Vertreter endolithischer Flechten in den Nordalpen:

Caloplaca rubigena (Abb. 3.3), *Clauzadea immersa*, *Hymenelia coerulea* (Abb. 3.4), *Hymenelia prevostii* (Abb. 3.5), *Protoblastenia incrustans* (Abb. 3.6), *Rhizocarpon umbilicatum* (Abb. 3.7), *Thelidium decipiens*, *Verrucaria calciseda*, *Verrucaria dufourii*, *Verrucaria muralis*. Als seltener epilithischer Vertreter wurde *Xanthoria elegans* (Abb. 3.8) bestimmt

Als initiale Besiedler im Gletschervorland des Dachsteingebietes wurden die nachfolgenden endolithischen Flechten identifiziert:

Polyblastia albida, *Verrucaria hochstetteri*, *Staurothele rupifraga*, *Sarcogyne regularis*, *Thelidium decipiens*, *Thelidium minusculum* und *Verrucaria foveolata*.

An nicht lichenisierten Photobionten wurden Grünalgen aus dem Formenkreis der Gattungen *Chlorococcum*, *Stichococcus bacillarus* und *Monodus unipapilla* und Cyanobakterien der Gattungen *Aphanocapsa* (Abb. 3.11) *Gloeocapsa* (*Gloeocapsa alpina* und *sanguinea*, Abbildungen 3.10, 3.11, 3.13 und 3.15), *Scytonema* (Abb. 3.12), *Schizothrix* und *Calothrix* beobachtet, wobei *Gloeocapsa* sowohl im Sinne der Verbreitung, als auch bezogen auf den Einzelstandort hinsichtlich der Individuenzahl, die häufigste Gattung war.

3.2.2. Die Südalpen, Provence und die Apulischen Alpen

In den arideren Südalpen (Norditalien), der Provence (Frankreich) und den Apulischen Alpen (Carrara, Italien) wurde ein deutlich engeres Artenspektrum endolithischer Flechten identifiziert (in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Roman Türk, Institut für Pflanzenphysiologie, Salzburg):

Lempholema sp., *Verrucaria marmorea* (Abb. 3.9), *Verrucaria nigrescens*, div. *Verrucaria sp.*

Aus dem Probenkollektiv aus dem Raum südlich des Alpenhauptkammes konnten folgende Cyanobakterienarten bestimmt werden (durch Dr. Therese Le Campion-Alsumard, Centre d'Océanologie Marseille, Frankreich):

Calothrix sp., *Gloeocapsa alpina* (Abb. 3.10, 3.11 und 3.13), *Gloeocapsa sanguinea*, *Plectonema sp.*, *Schizothrix sp.* und *Scytonema sp.* (Abb. 3.12).

Auch hier waren die *Gloeocapsa*-Arten dominant, besonders auf stark besonnten, trockenen Standorten. Coccale Grünalgen wurden gegenüber dem Nordalpenraum deutlich seltener beobachtet. Demgegenüber wurden Standorte untersucht, auf denen endolithische Pilze gegenüber allen anderen Arten dominierten (Probe 110, Höllengebirge, Oberösterreich und Probe 116, Rovereto, Trentino, Italien: Abb. 3.10, 3.14 und 3.16).

3.2.3. Die Mittelmeerküste bei Marseille

An der Mittelmeerküste zwischen Marseille und Cassis (Frankreich), den sog. Calanques (vgl. Anhang 1.1) wurde das Litoral im Bereich zwischen Mittlerem Meeresspiegelstand (MSL, mean sea level) und Sprühwasserzone (zone of spray water, s. Abb. 3.2) untersucht und die vorgefundenen Arten - fast ausschließlich Cyanobakterien - durch Dr. Therese Le Campion-Alsumard, Centre d'Océanologie Marseille - bestimmt. Folgende Arten konnten gesammelt werden:

Hyella balani, *Hyella caespitosa*, *Hormathonema paulocellulare*, *Kyrtuthrix dalmatica*, *Mastigocoleus testarum*, *Plectonema terebrans*.

Das beobachtete Artenspektrum entspricht der mit morphologischen und farblichen Kriterien korrelierenden Biozonierung, die von Schneider (1976) für eine Typlokalität an der Adriaküste in Istrien aufgestellt wurde.

Neben den genannten Cyanobakterien spielen endolithische marine Flechten und Grünalgen nur eine untergeordnete Rolle. Bestimmungen wurden nicht durchgeführt. Pilze wurden fast immer als Begleiter beobachtet und scheinen, obwohl keine echte Lichenisierung vorliegt, mit vielen Cyanobakterienarten eine lose, u. U. parasitäre Lebensgemeinschaft zu bilden.

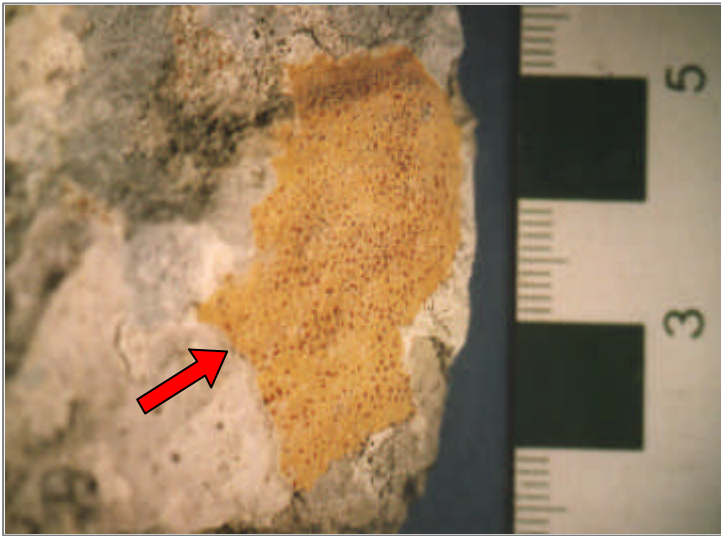


Abbildung 3.3: Handstück mit der endolithischen Flechte *Caloplaca rubigena* (roter Pfeil) aus etwa 2500 m. ü. M., Hochkalter, Berchtesgaden (Maßstab: cm-Balken rechts im Bild)



Abbildung 3.4: Handstück mit den endolithischen Flechten *Hymenelia coerulea* (blaue Farbe, indiziert durch rote Pfeile) und *Hymenelia prevostii* (weiß) aus etwa 1800 m. ü. M., Untersberg, Österreich (Maßstab: Hammer mit 5-cm-Intervall am Schaft)



Abbildung 3.5: Handstück mit der endolithischen Flechte *Hymenelia prevostii* (typische, weiße, napfartige Vertiefungen, indiziert durch rote Pfeile) aus etwa 1800 m. ü. M., Untersberg, Österreich (Maßstab: Schilling rechts im Bild)

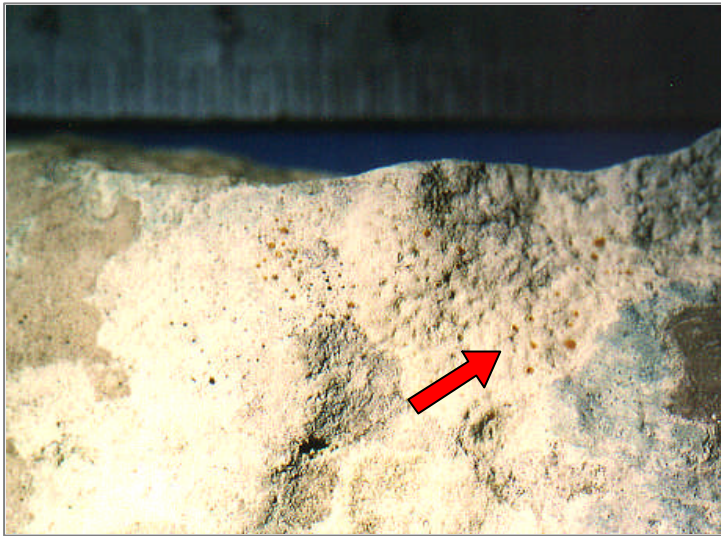


Abbildung 3.6: Die endolithische Flechte *Proto-blastenia incrustans* (weißer Thallus mit orangefarbenen Perithezien; roter Pfeil) aus etwa 2100 m. ü. M, Hochkalter, Berchtesgaden (Maßstab: mm-Intervall oben im Bild)



Abbildung 3.7: Die teils epi-, teils endolithische Flechte *Rhizocarpon umbilicatum* (weiß mit blaugrauen Perithezien, indiziert durch roten Pfeil) aus etwa 1800 m. ü. M., Untersberg, Österreich (Maßstab: Schilling links oben im Bild)



Abbildung 3.8: Handstück mit der epilithischen Flechte *Xanthoria elegans* (gold-orangefarbene, wulstig-krustige Thalli, indiziert durch rote Pfeile) aus etwa 2600 m. ü. M, Gipfelbereich des Hochkalter, Berchtesgaden (Maßstab: cm-Balken rechts im Bild)

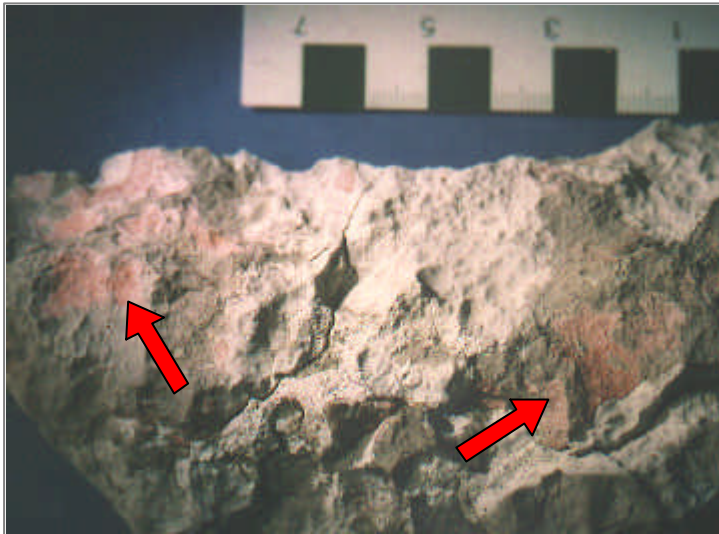


Abbildung 3.9: Handstück der endolithischen Flechte *Verrucaria marmorea* (rosa Thallus; rote Pfeile) aus dem Valle Adige bei Rovereto, Nord-Italien. Die weißen Thalli sind eine nicht näher bestimmbare *Verrucaria*-Art (Maßstab: cm-Balken oben im Bild)

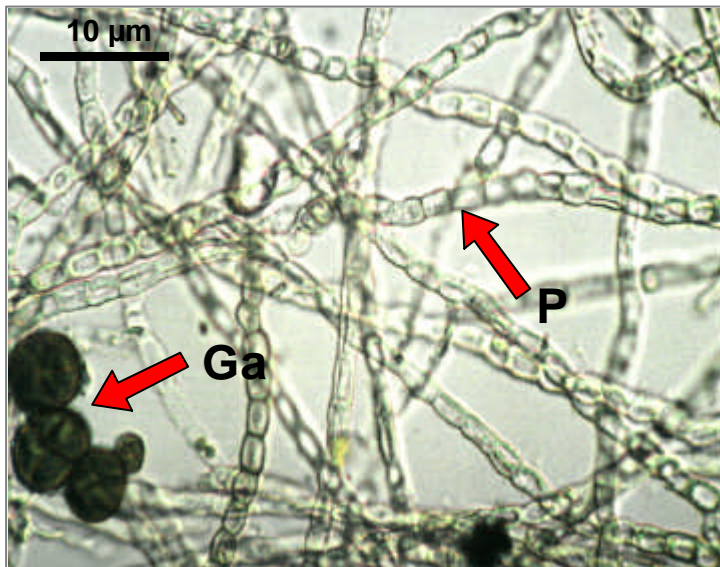


Abbildung 3.10: Mikroskopisches Präparat einer von Pilzen dominierten Probe (Pfeil, P). Begleitend kommen vereinzelte Kolonien des Cyanobacteriums *Gloeocapsa alpina* (Pfeil, Ga), vor. Probe 116, Rovereto, Italien.

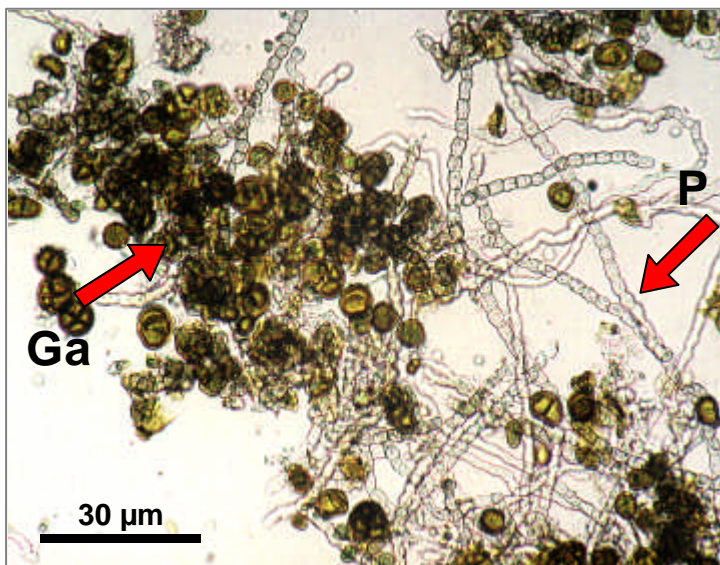


Abbildung 3.11: Mikroskopisches Präparat des hier dominierenden Cyanobacteriums *Gloeocapsa alpina* (Pfeil, Ga), die zusammen mit Pilzen (Pfeil, P) auftritt. Probe 155, Provence, Frankreich.



Abbildung 3.12: Beispiele endolithischer Cyanobakterien (Probe 63, rock pool, Untersberg, Österreich)

Ga: *Gloeocapsa alpina*

Scy: *Scytonema*

Aph: *Aphanocapsa*

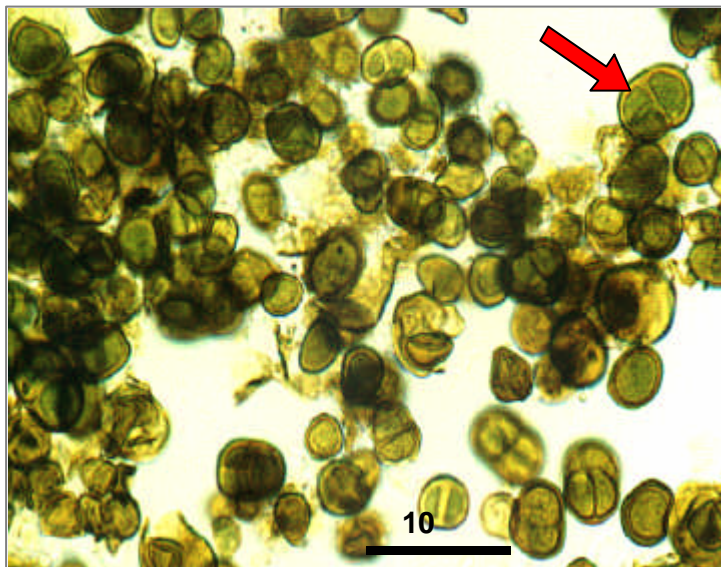


Abbildung 3.13: Beispiel einer (seltenen) endolithischen Besiedlung fast ausschließlich durch das Cyanobakterium *Gloeocapsa alpina* (Probe 156, Provence, Frankreich)

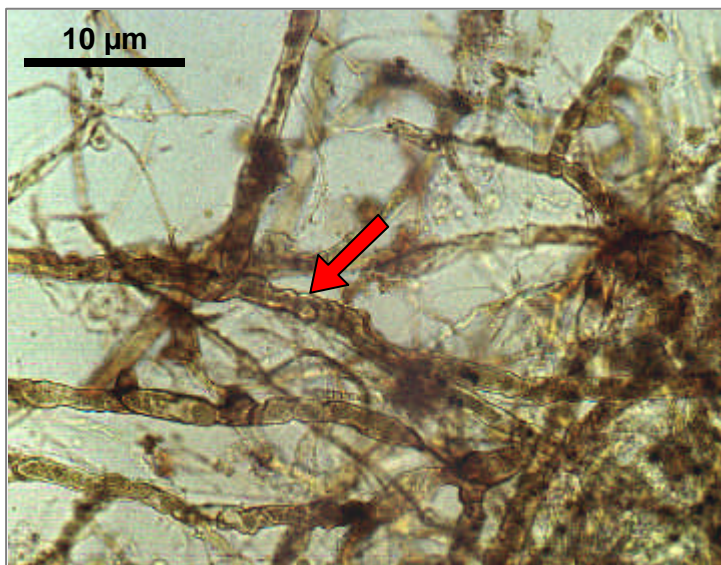


Abbildung 3.14: Beispiel einer endolithischen Besiedlung nahezu ausschließlich durch Pilze (Ascomyceten). Auffällig ist die durch hohe Strahlungsintensität braune Pigmentierung (Probe 110, Höllengebirge, Oberösterreich)

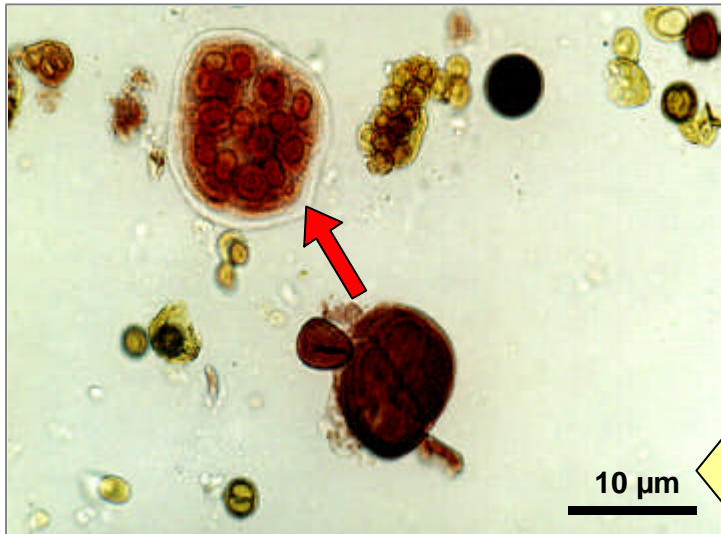


Abbildung 3.15: Beispiele des häufig beobachteten Cyanobacteriums *Gloeocapsa sanguinea*. Deutlich ist im Vergleich der Abbildungen A und B die von der Position innerhalb des Biofilmes und der subsequenten Strahlungsintensität abhängige, unterschiedliche Pigmentierung der Zellkolonien erkennbar.

A: *Gloeocapsa sanguinea* mit starker Pigmentierung infolge höherer Strahlungsintensität



B: *Gloeocapsa sanguinea* mit geringer Pigmentierung infolge niedrigerer Strahlungsintensität

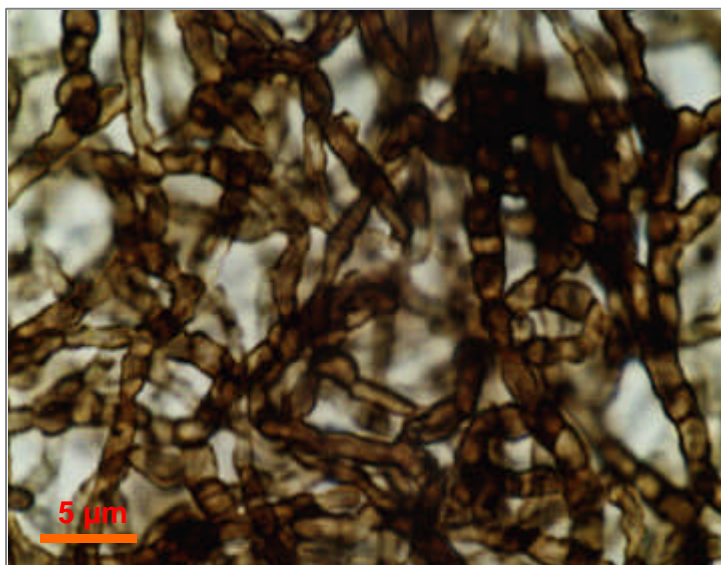


Abbildung 3.16: Mikroskopisches Präparat eines fast ausschließlich aus dunkel pigmentierten Pilzen bestehenden endolithischen Biofilms. Probe 51, Südostseite des Untersberges, Salzburg, Österreich.

3.3 Die Morphologische Ausbildung endolithischer Biofilme auf Karbonatgesteinen

Alle untersuchten und beprobten Karbonatgesteins-Oberflächen sind mehr oder weniger dicht epilithisch, vor allem aber endolithisch von Flechten, Cyanobakterien, Algen und Bakterien besiedelt. Selbst auf Oberflächen, die gegenüber anorganisch-chemischer Korrosion stark exponiert sind (kenntlich an einem deutlichen Mikrokarstrelief), schaffen sich euendolithische Mikroorganismen (*sensu* Golubic et al. 1980) aktiv Kavitäten, in denen sie trotz der extremen Umweltbedingungen und der hohen Oberflächendynamik überleben können (vgl. Abbildung 3.17). Der Begriff "nackter Fels", wie er in romantisch beeinflusster Bergliteratur gerne gebraucht wird, ist also zumindest auf karbonatischen Gesteinen eher eine seltene Ausnahme.

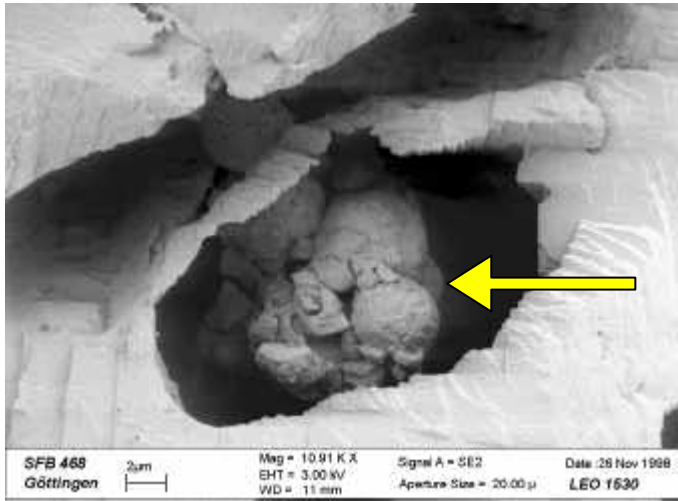


Abbildung 3.17: FE-REM-Aufnahme eines durch coccale Cyanobakterien aus dem Substrat herausgelösten micropit. Die Lithobionten (Pfeil) befinden sich geschützt *in situ* am Boden des pit. Probe von einem exponierten Felskopf an der SE-Seite des Untersberges, Österreich.

3.3.1. Mesoskopische Erscheinungsbilder

Die besiedelten Oberflächen weisen bei mesoskopischer Betrachtung ein weites Spektrum von Umgestaltungen auf, die vor allem biogene, selten anorganische Ursachen haben. Die veränderte Farbe des Gesteines ist die offensichtlichste Veränderung und reicht von schwachen weißen und hellgrauen Anflügen über abgegrenzte, auffällig bunt gefärbte Flechtenthalli und Perithezien bis hin zu flächenhaften, dunklen Tönungen des Gesteins. Die Beeinflussung der Oberflächenmorphologie, bzw. Mikrotopographie ist ein weiterer Faktor, der prägend auf das Erscheinungsbild von Kalkoberflächen wirkt. Einen Überblick über die häufigsten, mesoskopisch differenzierbaren Oberflächentypen gibt Tabelle 3.2.

Die marinen bzw. litoralen Cyanobakterien wurden nicht mit der gleichen Intensität untersucht, wie die terrestrischen Lithobionten. Jedoch kann eine Gegenüberstellung dazu dienen, wesentliche Aspekte der terrestrischen Biofilme besser zu verstehen. Illustrationen der in Tabelle 3.2 aufgelisteten Oberflächen- und Biofilmtypen finden sich als Abbildungen 3.5 bis 3.8.

Tabelle 3.2: Mesoskopische Charakterisierung untersuchter Karbonat-Gesteinsoberflächen

Typ/Art	Farbe/Aussehen	Topographie der Oberfläche
Chemische Korrosion	Entspricht in etwa der Gesteinsfarbe	Unruhiges, von Mikrokarren und Graten dominiertes Relief. ("Mikrokarst")
Nicht lichenisierte endolithische Biofilme	Graue bis blaugraue Tönung des Gesteins. Die Intensität der Färbung ist von der Besiedlungsdichte abhängig	Meist relativ glatte, reliefarme Oberflächen.
Initiale Besiedlung, Micropits	Dunkle, oft tiefschwarze Pünktchen. In deren Umfeld bleibt die ursprüngliche Gesteinsfarbe erhalten	Punktuelle Korrosion des Substrates. Zwischen den Grübchen ("pits") oft Bereiche, die ein Mikrokarstrelief zeigen
<i>Caloplaca rubigena</i>	Leuchtend gelb-orange Thalli mit orange-roten Perithezien	Glatte bis schwach reliefierte Oberfläche.
<i>Hymenelia coerulea</i>	Hellblaue Thalli mit schwarzen Perithezien	Glatte bis schwach reliefierte Oberfläche. Präexistierende Unebenheiten in der Substratoberfläche werden nivelliert
<i>Hymenelia prevostii</i>	Weißer Thalli mit weißen, eingesenkten Perithezien	Im Bereich der Thalli wird die Oberfläche deutlich (bis cm) napfartig vertieft. Präexistierende Reliefunterschiede werden vollkommen nivelliert.
<i>Protoblastenia incrustans</i>	Weißer Thalli mit großen, orangenen Perithezien	Perithezien tief eingesenkt (punktuelle Korrosion). Keine flächenhafte Beeinflussung des Oberflächenreliefs.
<i>Rhizocarpon umbilicatum</i>	Weißer Thalli mit hellblauen Perithezien und z. T. netzartigen Rissen	Bildung mm-dicker Krusten auf der Substratoberfläche. Unter den Krusten wird das Substrat korrodiert.
<i>Verrucaria dufourii</i>	Helle grau-braune Thalli mit großen schwarzen Perithezien	Glatte bis schwach reliefierte Oberfläche. Präexistierende Unebenheiten in der Substratoberfläche werden etwas nivelliert
<i>Verrucaria marmorea</i>	Rosa-rote Thalli mit schwarzen Perithezien	Glatte bis schwach reliefierte Oberfläche. Punktuelle Korrosion durch die tief eingesenkten Perithezien.
Mikrostromatolithen	Blaßgrün, oft bläulich-grau geflecktes Aussehen der Substratoberfläche	Ausbildung isolierter Knötchen und lokaler Beläge bis hin zu flächendeckenden Krusten. Dadurch starkes "konstruktives" Oberflächenrelief
marine Cyanobakterien des Litorals	Je nach Zone weiße, gelbbraune, dunkelbraune, blauschwarze oder graue Tönung der Gesteinsoberfläche	Intensivste Reliefierung der Substratoberfläche. Ausbildung zahlreicher, kleinräumiger Löcher, die durch scharfe Grate getrennt sind.

3.3.2. Mikromorphologie

3.3.2.1. Krustenbildende Biofilme

Allen vorgefundenen, dem Substrat aufsitzenden, endolithisch besiedelten Krusten ist gemeinsam, daß sie an lichtarmen, eher feuchten, wahrscheinlich periodisch überrieselten, jedoch vor direktem Niederschlag geschützten Standorten mit mäßigen Temperaturdifferenzen vorkommen. Es wurden drei unterschiedlichen Formen beobachtet:

- Flächendeckende, sinterartige auf dem Substrat liegende Krusten von einigen 100 µm bis wenige mm Dicke. Sie wurden an größeren, konstant überhängenden Felswänden angetroffen. (Abb. 3.18)

- Kleinräumige, als isolierte "Inseln" auf dem Substrat sitzende Knötchen, sog. Mikrostromatolithen. Sie kommen meist an nur wenigen cm² umfassenden Höhlungen oder geschützten Stellen an Karbonatoberflächen vor. (Abb. 3.19)
- Chasmoendolithische, stark porös wirkende Krusten, die oft aus lose gewachsenen, von einer organischen Matrix umhüllten langprismatischen Kalzitkristallen bestehen. (Abb. 3.20)

Es gibt deutliche Hinweise darauf, daß die Krusten nicht nur opportunistisch von Endolithen besiedelt werden, sondern diese konstruktiv an ihrer Bildung beteiligt sind. Das hierfür herangezogene Material ist mit Sicherheit nicht ausschließlich autochthon, sondern stammt zum Teil aus den überrieselnden Lösungen und/oder atmosphärischen Partikeln (vgl. Kapitel 4.2.2).

Beispiel: Eine Probe aus dem Höllengebirge, Oberösterreich (P 111, vgl. Anhang 3.1) zeigt eine ca. 2 mm dicke Kruste mit endolithischen Photobionten (vgl. Abbildung 3.18). Besonders im "Composite Image" der Elektronenmikrosonde (vgl. Kapitel 4.2.2) ist die Korrelation von mikrobieller Besiedlung mit strukturellen und chemischen Variationen deutlich zu erkennen: Um größere Lithobiontenkolonien im unteren, substratnahen Krustenbereich existieren Aureolen mit veränderter mittlerer Elementzusammensetzung. Im deutlich zonierten oberen Krustenbereich folgen perlschnurartig angeordnete Zellreihen coccaler Endolithen der Morphologie der geochemisch differenzierbaren Strata.

Gelegentlich konnte ein synergetisches Zusammenspiel hinsichtlich der genannten Strategien antagonistisch lebender Organismengruppen beobachtet werden.

Beispiel: In einer Probe aus ca. 1600 m ü. M. vom österreichischen Untersberg bei Salzburg (P 139, vgl. Anhang 3.1) sitzt, perlschnurartig aufgereiht wenige µm unter der Probenoberfläche das Cyanobakterium *Cyanostylon* (Abb. 3.19). Es bildet den oberen Abschluß einer relativ mächtigen (mehrere 10er µm) mineralischen Kruste aus mikrokristallinem Kalzit, in dem jeder individuellen Zelle folgend, deutliche biogene Wachstumszonierungen erkennbar sind (inverses Stromatolithenwachstum). Einige 10er µm unter dieser konstruktiven Cyanobakteriensicht sitzen coccale Cyanobakterien, welche aktiv das Substrat lösen, was an einzelnen, den Zellen folgenden und nach unten gerichteten Ätzkanälen kenntlich wird. Strukturell, kristalloptisch und – wie die durchgeführte Mikrosonden-Analytik verdeutlichte – auch geochemisch, zeigen das ursprüngliche Substrat und die Kruste oft große Unterschiede (vgl. Kapitel 4.2.2). Auffällig ist das völlige Fehlen von Pilzen in den Bereichen mit repräzipitiertem Karbonat.

3.3.2.2. Euendolithische Biofilme

Trotz der in Kapitel 3.3.1 geschilderten mesoskopisch unterschiedlichen Erscheinungsbilder an den Gesteinsoberflächen wurden hinsichtlich des Aufbaus und der Strukturen endolithischer Biofilme im Mikrobereich weitgehende Übereinstimmungen gefunden. Die Mikromorphologie richtet sich klar nach ökologischen und physiologischen Erfordernissen, so daß die Mikromorphologie die stringente Anpassung aller endolithischen Mikroorganismen an eine optimierte Lebensstrategie widerspiegelt (form follows function). Nahezu alle „reifen“ Biofilme zeigen (mit geringen Modifikationen) eine - ungeachtet der beteiligten Myco- und Photobionten, des Lichenisierungsgrades und der Flechtenart - parallel zur Gesteinsoberfläche verlaufende, einheitliche Zonierung (von der Oberfläche ins Gesteinsinnere, vgl. Abb. 3.21 und Tabelle 3.3).



Abbildung 3.18: Sinterartige, endolithisch besiedelte Kruste auf einer überhängenden Felswand, Hölleengebirge, Oberösterreich (Probe 111). Kolonien coccaler Litho-bionten sind mit einem Pfeil indiziert. Composite image der Elektronenmikroskopie (EMS)

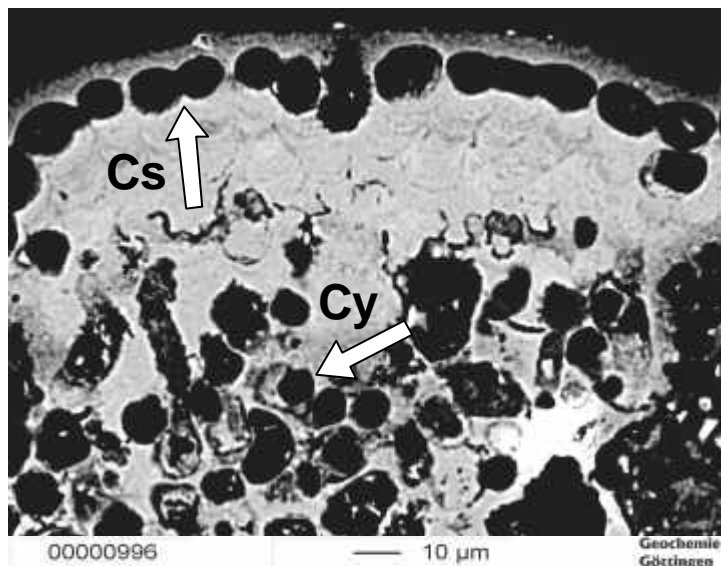


Abbildung 3.19: Querschnitt durch einen Mikrostromatolithen, Untersberg, Österreich (Probe 139). Die Substratoberfläche befindet sich oben im Bild. Unmittelbar darunter sitzt, perlschnurartig aufgereiht, das Cyanobakterium *Cyanostylon* (Pfeil, Cs). Tiefer im Substrat lebt eine zweite, euendolithische Cyanobakterienart (Pfeil, Cy).

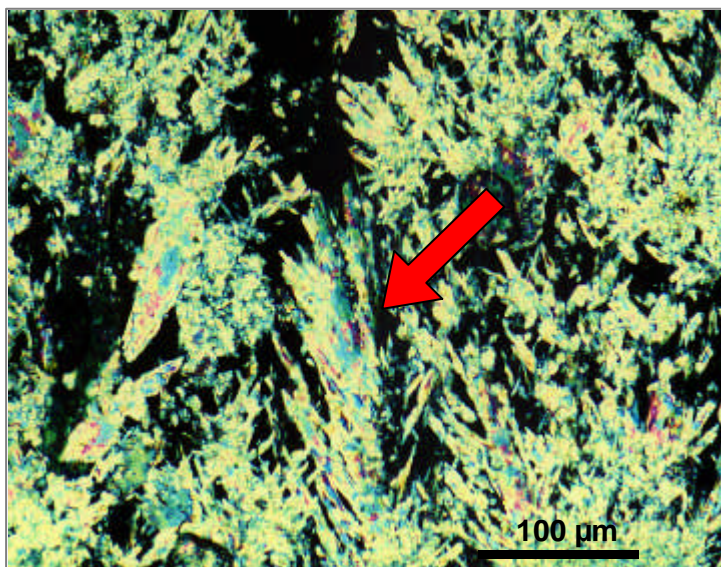


Abbildung 3.20: Chasmoendolithische Krusten einer Probe vom Untersberg, Salzburg, Österreich (Probe 89). Deutlich sind die innerhalb der organischen Matrix neuge sproßten, prismatischen Kalzitkristalle (roter Pfeil) erkennbar.

Tabelle 3.3: Standardzonierung endolithisch besiedelter Gesteinsoberflächen

Tiefe (unter Substratoberfläche)	Zone des Biofilmes
ca. 0 - 150 μm	Weitgehend intakte Substratschicht an der Oberfläche, z. T. verzahnt mit dem Kortex (Schicht aus abgestorbenen/degenerierten Zellen)
ca. 150 - 300 μm	Zone der Photobionten (Grünalgen oder Cyanobakterien), häufig (aber nicht immer) mit hyphal ausgebildeten Pilzzellen vergesellschaftet. Grünalgen und Cyanobakterien sind in der Lage, das karbonatische Substrat selbständig zu lösen (mittels extrazellulärer Polysaccharide - EPS) und sich so aktiv Wohnhöhlen zu schaffen. Deren Tiefe orientiert sich an der zur Photosynthese mindestens erforderlichen Lichtmenge.
bis mehrere mm	Zone der Mycobionten (Pilze). Die hyphal ausgebildeten Zellen der Pilze dringen wesentlich tiefer in das Substrat ein, als die Photobionten, da sie nicht durch ausreichende Verfügbarkeit von Licht limitiert werden. Sie vermögen ebenfalls mittels EPS das Substrat aktiv zu lösen und bilden häufig dichte Geflechte bis in mehrere mm Substrattiefe. (vgl. Abbildungen 2a und 2b) Nach Ausdünnung des Geflechtes folgt darunter das biogen unbeeinflusste Substrat.

Typische Vertreter dieses euendolithischen Biofilmtyps sind die zu den endolithischen Flechten gehörenden Arten *Hymenelia coerulea*, *Hymenelia prevostii*, *Protoblastenia incrustans* und die in Kapitel 3.2.1 erwähnten *Verrucaria*-Arten. In den Abbildungen 3.23 bis 3.25 sind unterschiedliche Ausbildungen euendolithischer Biofilme dargestellt.

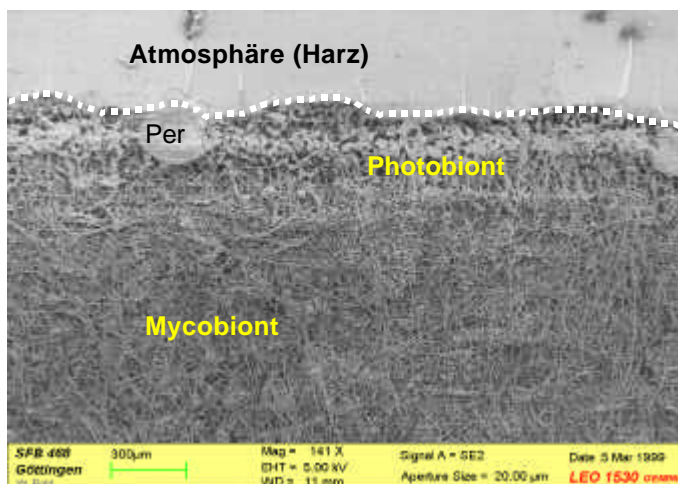


Abbildung 3.21: Gemäß Tabelle 3.3 typisch zonierter, euendolithischer Biofilm. FE-REM-Aufnahme eines Kunstharzcasts, Substrat partiell weggeätzt. Deutlich ist die Zone des Mycobionten, das Photobionten-Optimum und die darüberliegende, gering besiedelte residuale Substratschicht erkennbar. Per = Perithecium (Probe GG7, Dachstein, Österreich).

Die zwischen Lithobionten und Atmosphäriellen verbleibende, residuale Substratschicht weist bei euendolithischen Biofilmen relativ konstante Mächtigkeiten von 50 bis 100 μm auf. Für die tatsächliche Mächtigkeit dürften klimatische Standortfaktoren, vor allem die Lichtintensität, die Amplitude der Temperaturschwankungen und der damit verbundene Matrixstress (i. e. Wassermangel) eine steuernde Funktion haben. So ist etwa bei den meist geschützt liegenden Krusten und Mikrostromatolithen das schützende Substrat zwischen Lithobionten und Atmosphäre oft nur wenige μm dünn. (vgl. Abb. 3.19). Photobionten von stark besonnten, trockenen Standorten mit hohen Temperaturdifferenzen bilden ihre Kolonien hingegen meist mindestens 100-200 μm unter der Substratoberfläche aus und die Kolonien sind hierbei zusätzlich mit dicken Schichten aus EPS umhüllt, die vor allem die Wasserretention in den Zellkolonien unterstützen (Abb. 3.22). Die mittlere Tiefe der Photobiontenzone liegt bei der Mehrzahl der Proben zwischen 50 und 150 μm unter der Substratoberfläche.

Die Durchmesser der Zellen oder Zellkolonien sind ebenfalls sehr variabel. Einzelne Zellen coccaler Photobionten haben Durchmesser von 5-10 μm , Zellkolonien 30-50 μm . Die bei vollständiger Lichenisierung des Biofilms an der Substratoberfläche gebildeten Fortpflanzungsorgane der endolithischen Flechten, die Perithechien, können Durchmesser von 100-300 μm erreichen. Sie durchstoßen im Reifestadium mit dem Scheitel das Substrat und haben so direkten Kontakt zu Gesteinsoberfläche und Atmosphäre (wohin sie zur Fortpflanzung/Verbreitung ihre Sporen freisetzen).

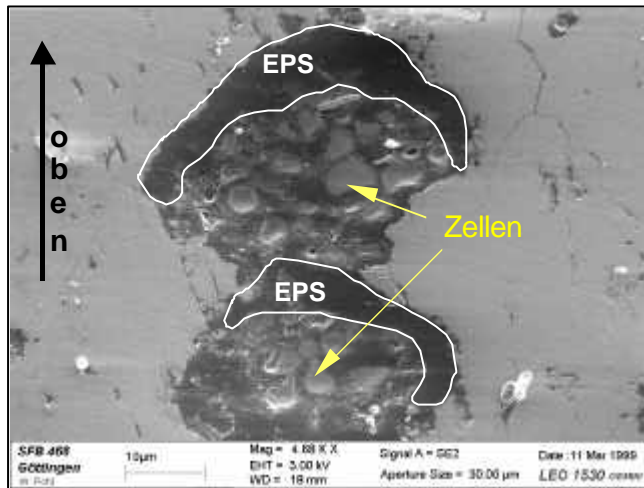


Abbildung 3.22: Lithobiontenkolonien mit hydrotaktisch ausgerichteten EPS-Schichten (grau schraffierte Bereiche). So wird der maximale Schutz in Richtung des höchsten Feuchtegradienten und der höchsten Strahlungsintensität gewährleistet. (Probe GG13, Dachstein, Österreich).

Die in den endolithischen Biofilmen beobachteten Pilze sind fast immer hyphal ausgebildet (Ascomyceten) und bilden meist dichte Netzwerke (Abb. 3.23). Sie weisen hinsichtlich ihres räumlichen und zeitlichen Auftretens eine bemerkenswerte Variabilität auf. Sie können Erstbesiedler sein, wie etwa in einer Probe von einer ca. 13 Jahre alten Oberfläche aus dem Vorland des Großen Gosaugletschers (Abb. 3.25, Dachstein, Österreich), oder auf bereits im ökologischen Gleichgewicht befindlichen Oberflächen die im Biofilm dominanten Organismen, wie etwa in P 116 (vgl. Abb. 3.10, Rovereto, Trentino, Italien). Möglicherweise spielen die durch Pilze geschaffenen Kavitäten in frischen Substraten bei der Besiedlung durch Photobionten eine Rolle, indem diese als Wegsamkeiten in das Substratinnere genutzt werden. In diesem Zusammenhang ist interessant, unter welchen Bedingungen Pilze, Cyanobakterien oder Chlorophyceen die jeweiligen Erstbesiedler des Substrates sind (vgl. Kap. 6).

Die Pilze dringen tiefer in das Substrat ein, als die Photobionten. Im Mittel wurden Eindringtiefen von 300 μm , häufig von mehreren mm beobachtet (wobei die Besiedlungsintensität tiefer im Substrat unterhalb des bildanalytisch auflösbaren Bereiches liegt). Wie die Photobionten lösen auch die Pilze aktiv das Substrat, offenbar durch die Exkretion organischer Säuren. Abbildung 3.24 zeigt einen Querschnitt durch eine Pilzhyphe, deren EPS im umgebenden karbonatischen Substrat eine Aureole deutlicher Korrosionserscheinungen erzeugt.

Hinsichtlich der "Strategie" der Lithobionten, das Substrat als Schutzschicht für den endolithischen Biofilm zu verwenden, wurden folgende Beobachtungen gemacht: In der Mehrheit der Fälle wird das Substrat von Pilzen oder juvenilen Stadien (d. h. meist einzelnen Zellen) von Cyanobakterien oder Chlorophyceen durch chemische Lösung von Kanälen senkrecht zur Oberfläche erschlossen. Diese werden in weiterer Folge unterhalb der Gesteinsoberfläche im Bereich des Optimums von Lichtverfügbarkeit und Wasserretention zu „Wohnhöhlen“ vergrößert. Die Platznahme des endolithischen Biofilms erfolgt durch Verdrängung des Substrates, so daß hinsichtlich der Massenbilanz für das Substrat vorerst von einer *destruktiven* Aktivität ausgegangen werden kann.

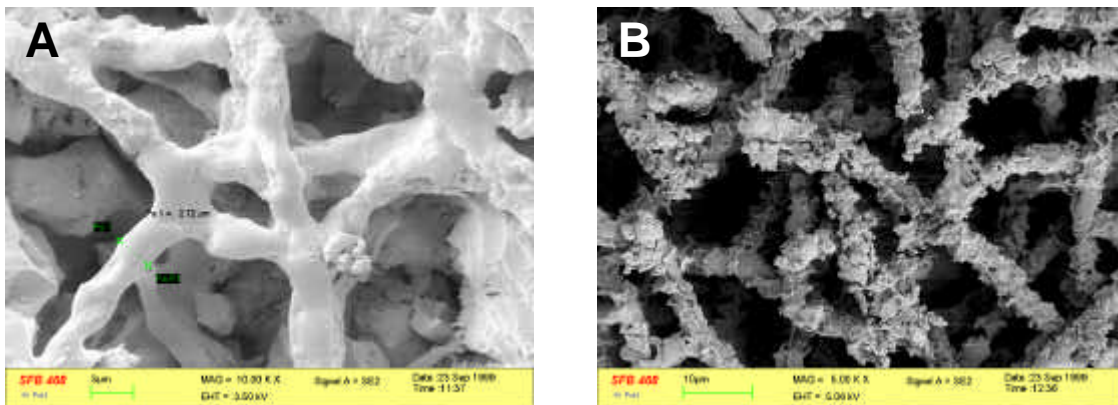


Abbildung 3.23: Unterschiedliche Ausbildung der Pilzhyphen endolithischer Flechten:
 A: Verzweigungsreiche Hyphen mit glatter Oberfläche (*Hymenelia coerulea*, Hochkalter)
 B: Geringer verzweigte Hyphen mit rauher, blättriger Oberfläche (*Hym. prevostii*, Hochkalter)

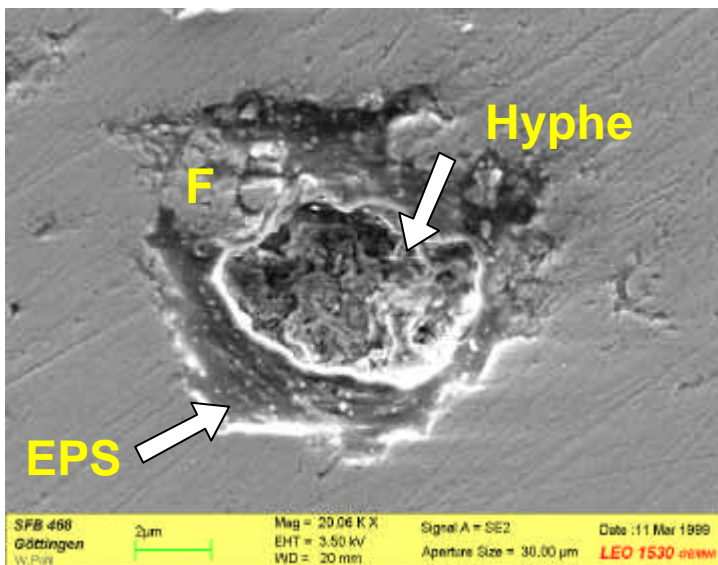


Abbildung 3.24: Interaktion von endolithischen Pilzen mit dem karbonatischen Substrat: Querschnitt durch eine Hyphe deren umgebende EPS deutliche Korrosionserscheinungen im Substrat erzeugt. Gut ist an der Korrosionsfront die Auflösung des kompakten Substrates in Fragmente (F) erkennbar.

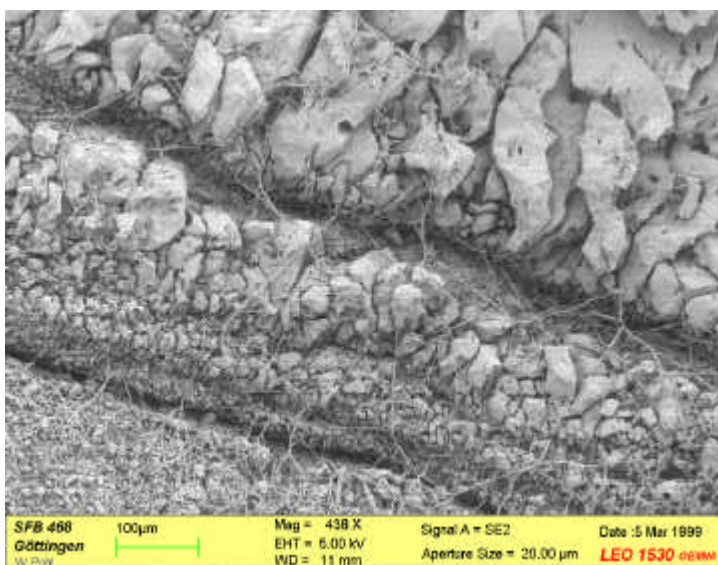


Abbildung 3.25: Initiales Besiedlungsstadium auf einer ca. 13 Jahre alten Gesteinsoberfläche mit hyphal ausgebildeten Pilzen als Protagonisten (Probe GG 4, Dachstein). Photoautotrophe Organismen wurden in der Probe nicht beobachtet. Die Oberflächenmorphologie der Probe ist ein Präparationsartefakt (Anätzen) und zeichnet den stratifizierten Aufbau eines auf dem Gestein sitzenden Gletscherharnischs nach.

Oberhalb des Photobionten-Optimums (in welchem oft über 50 % des Substrates durch Biomasse ersetzt sind) bleibt nahezu immer eine deutlich geringer besiedelte, oft noch massiv wirkende Substratschicht von ca. 50 bis 150 µm Dicke erhalten. Diese Schicht scheint von vergleichsweise langer Lebensdauer zu sein, denn es wurden *keine* Hinweise dahingehend beobachtet, daß die Zone des Photobionten-Optimums stetig (etwa unter dem Zwang einer steten Substratkorrosion an der Grenzfläche zur Atmosphäre) in Richtung des Gesteinsinneren wandert und dabei kontinuierlich Substrat löst. Auch die von anderen Autoren (Walton 1993, Sun & Friedmann 1991) beobachtete Desquamation ganzer Gesteinsschuppen konnte auf Karbonatgesteinen grundsätzlich nicht angetroffen werden.

Der Aufbau litoraler Biofilme aus marinen Cyanobakterien unterscheidet sich deutlich von terrestrischen Formen. Ein deutlich unter der Substratoberfläche liegendes Biomasse-Maximum konnte nicht beobachtet werden, ebensowenig eine residuale Substratschicht zwischen Lithobionten und Atmosphäre. Die einzelnen Cyanobakterien-Filamente wachsen meist deutlich gerichtet senkrecht zur Oberfläche in das Substrat hinein. Der Lichtschutz wird mittels variabler Pigmentierung geregelt, der Schutz vor Austrocknung (in den höheren Bereichen der Küste) durch die Modifikation der Kolonieforn in Richtung einer Kugelgestalt und die Verdickung der umhüllenden Scheiden und der EPS (für das Cyanobakterium *Hyella balani* beispielhaft von Le Campion & Golubic 1985 dargestellt).

Das Fehlen der residualen Substratschicht und das deutlich vertikaler betonte Wachstum finden ihre Ursache im Schneckenfraß als einem dynamisierenden Faktor, der im terrestrischen Milieu vernachlässigbar ist. Vor allem die Gastropoden *Patella*, *Monodonta* und *Littorina* weiden die endolithisch besiedelten Karbonatoberflächen im Küstenbereich nach charakteristischen Mustern ständig ab, wobei sie in der obersten Zone des Biofilms sowohl Lithobionten als auch das Substrat mittels ihrer Radula abschaben und ingestieren. Sie stellen so neben die biokorrosive Aktivität der Lithobionten ein bioabrasives Moment, nämlich die Produktion feiner Sedimentpartikel, die mit ihren Fäkalien ausgeschieden werden (Schneider 1976, S 48ff, Torunski 1979).

3.3.2.3. Besiedlungssukzession

Zur Erfassung von Besiedlungsstadien wurden in den beiden gut datierten Gletscherrückzugsgebieten im Dachsteingebirge (Großer Gosaugletscher und Schneelochgletscher, vgl. Kapitel 2.1 und 5.1), ausgehend von dem zunächst unbesiedelten Substrat unmittelbar am Eisrand, zwei Profile beprobt. Proben wurden von Standorten entnommen, die gleiche Exposition, ähnliches Einfallen, Mikrorelief und geologische Beschaffenheit aufwiesen. Die Bestimmungen der Flechtenarten wurden durch B. Günzl, Albrecht-von-Haller-Institut für Pflanzenwissenschaften, die der Chlorophyceen durch M. Hoppert und C. Flies, Institut für Mikrobiologie und Genetik der Universität Göttingen, durchgeführt.

Frühe Stadien der Besiedlung zeichnen sich durch das Auftreten von Pilzen und coccalen Grünalgen aus, die nicht lichenisierte, von Rissen und Löchern in der Gesteinsoberfläche ausgehende Kolonien bilden. Initiale Stadien von Thalli endolithischer Flechten konnten frühestens auf Karbonatoberflächen, die seit mindestens 15 Jahren vom Gletscher freigegeben wurden, beobachtet werden. Neben den häufiger vorkommenden Arten *Polyblastia albida*, *Verrucaria hochstetteri* und *Staurothele rupifraga* wurden *Sarcogyne regularis*, *Thelidium decipiens*, *Thelidium minutulum* und *Verrucaria foveolata* eindeutig identifiziert. Alle Arten leben endolithisch; epilithische Krustenflechten wurden bis zum Oberflächenalter von 120 Jahren nicht beobachtet.

Die Größe der Flechtenthalli und die Zahl der Individuen nahm bis zu Expositionsaltern von 100 - 120 Jahren zu, wo dann bereits eine hohe Besiedlungsdichte erreicht wurde und makroskopisch nahezu keine unbesiedelten Areale auf den Gesteinsoberflächen sichtbar waren.

Unizelluläre coccale Grünalgen-Spezies, *Stichococcus*, *Monodus* und weitere, die Merkmale der Gattung *Chlorococcum* zeigen, sowie eine Pilzspezies konnten von Proben aus den Bereichen noch flechtenfreier, in jüngster Zeit besiedelter Areale isoliert werden. Der Pilz wurde dem Formenkreis der Gattung *Phoma* zugeordnet, die von ähnlichen Standorten bereits mehrfach isoliert wurde (siehe z. B. Diakumaku et al. 1995; Wollenzien et al. 1995).

Bakterien stellen nur ca. 5 - 10 % der Biomasse dar, treten jedoch gehäuft in Form von Mikrokolonien zusammen mit abgestorbenen Zellen auf. Dies spricht für ihre von anderen Autoren bereits genannte Funktion als Destruenten in mikrobiellen Biofilmen (vgl. z. B. Ferris & Lawson, 1997). Vereinzelt können die Bakterien assoziiert an die extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) vitaler Zellen nachgewiesen werden (Pohl et al. 2000).

Die initialen Stadien der endolithischen Besiedlung sind - im Gegensatz zu vielen Oberflächen-Biofilmen an eutrophen Standorten - geprägt durch wenige oligotrophe bzw. photoautotrophe Spezies, die den starken Temperaturschwankungen, der intensiven Strahlung und insbesondere dem Streß durch periodische Austrocknung gewachsen sind. Erst die Schaffung von kleinen Hohlräumen, die von den Zellen und ihren EPS ausgefüllt sind, schaffen Besiedlungsmöglichkeiten für eine bakterielle Begleitflora.

Die Entwicklung von ausgebildeten Flechtenthalli erfordert eine längere Exposition des Substrates, wahrscheinlich weil die Bildung eines Thallus nicht über vegetative Diasporen verläuft, die Algen- und Pilzpartner enthalten, sondern von getrennten Phyco- und Mycobionten ausgeht.

3.3.3. Die Ultrastruktur der Lithobionten

Die Ultrastruktur der an den endolithischen Biofilmen beteiligten Organismen wurde im Rahmen einer Diplomarbeit (Flies 1999) am Institut für Mikrobiologie und Genetik, Abt. für strukturelle Mikrobiologie, untersucht. Als Hauptwerkzeug wurde ein TEM eingesetzt, mit dem die Darstellung von biologischen Materialien und Strukturen mit einer Auflösung im Submikrometerbereich möglich ist (vgl. Kap. 2.4). Die Untersuchungen wurden an einem Kollektiv von Proben aus jungen Gletscherrückzugsgebieten in der Dachstein-Gruppe (Österreich) durchgeführt (vgl. Kap. 5.1) und stellen somit den Spezialfall einer initialen Besiedlung vorher unbewohnbarer Karbonatoberflächen dar.

Die in diesem Abschnitt (3.3.3) vorgestellten Aussagen und Bilder wurden der Diplomarbeit von Flies (1999) entnommen.

Durch die TEM konnte nicht nur die Struktur des gesamten Biofilms dargestellt, sondern auch die einzelnen Organismen, ihre Internstrukturen und die Strukturen ihrer EPS¹ sowie mit dem Biofilm assoziierte Bakterien beobachtet werden. Hier folgen stichpunktartig die wichtigsten Ergebnisse der TEM-Untersuchungen:

¹ Extrazelluläre polymere Substanzen

- Die endolithischen Mikroorganismen bilden fast immer Zellverbände. Dabei handelt es sich um Konsortien photo- und heterotropher Organismen. Die endolithischen Zellverbände zeigen allerdings keine laterale Kontinuität, sondern wachsen in einzelnen Kolonien (was sich mit den Befunden der anderen Darstellungsmethoden deckt).
- In den Räumen zwischen den Organismen innerhalb der Kolonien konnte eine dichte Matrix nachgewiesen werden, bei der es sich vermutlich um EPS handelt.
- Die Photobionten-Zone (vgl. Kap. 3.3.2.2, Abb. 3.21) konnte weiter in drei Schichten differenziert werden (Abbildung 3.26):
 - Die oberste beinhaltet überwiegend stark deformierte und degenerierte Zellen, die EPS sind häufig durch Bakterienkolonien besiedelt.
 - Darunter folgte eine Zone mit noch intakten, aber nicht mehr vitalen Zellen. Die EPS enthält viele kleine Partikel (\varnothing einige nm) die vor allem an den Wänden der Pilzzellen gehäuft auftreten.
 - Zuinnerst im Substrat liegt eine Schicht vitaler, geschlossen in EPS eingebetteter Zellen mit gut differenzierbarem, intaktem Zellinhalt. Bakterien konnten hier nicht beobachtet werden.

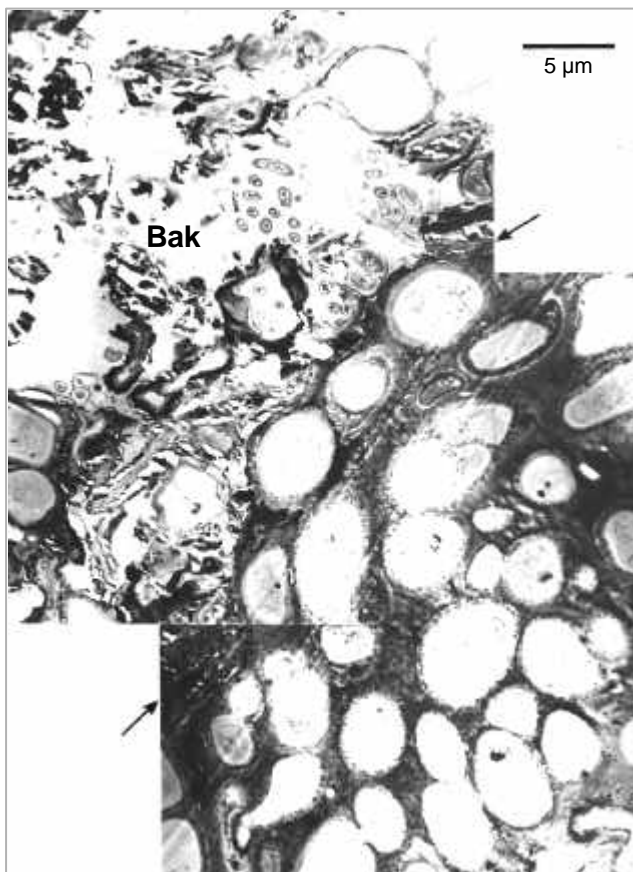


Abbildung 3.26: TEM-Aufnahme der Photobiontenzone eines endolithischen Biofilms aus der Dachstein-Gruppe (Österreich). Die Zone zeigt eine deutliche Gliederung in zwei Schichten: die nicht mehr vitalen, aber morphologisch noch intakten Zellen (rechts unten) mit zahlreichen, an den Zellwänden akkumulierten dunklen Partikeln und tote, degenerierte Zellen mit assoziierten Bakterienkolonien („Bak“, links oben).

- An Photobionten wurden hauptsächlich Grünalgen (Abbildung 3.27) beobachtet, die durch ihre Chloroplasten gut von Cyanobakterien unterscheidbar sind.
- In den Pilzzellen wurden zahlreiche Vakuolen und Einschlüsse beobachtet. Letztere wurden als Phosphate gedeutet.

- Bakterien wurden gehäuft in den oberflächennahen, degenerierten Zellverbänden, gelegentlich aber auch an der EPS vitaler Zellen beobachtet. Morphologisch liegen mehrere unterschiedliche Typen vor.



Abbildung 3.27: TEM-Aufnahme einer Grünalge aus einem endolithischen Biofilm aus der Dachstein-Gruppe (Österreich). Das Expositionsalter der beprobten Oberfläche betrug ca. 80 Jahre.

chl: Chloroplast
cm: Cytoplasmenmembran
zw: Zellwand

3.3.4. Bildanalyse

Um eine zusätzliche morphologische Differenzierung zu ermöglichen und meßbare Größen einzuführen, wurden *bildanalytische* Methoden (vgl. Anhang 2) herangezogen. Hiermit konnten folgende Größen gemessen werden:

- Tiefe der Besiedlung durch endolithische Mikroorganismen
- Volumen-Verhältnis der endolithischen Biomasse zum Substrat als Funktion der Entfernung von der Substratoberfläche
- Statistische Parameter, wie: maximale und durchschnittliche Volumenverhältnisse, maximale Besiedlungstiefe, Schiefe und Kurtosis der Biomasseverteilung

Die Daten für die bildanalytisch ermittelten Kennwerte sind in Tabelle 3.4 zusammengefaßt.

Tabelle 3.4: Zusammenfassung der bildanalytisch und statistisch ermittelten Kennwerte, differenziert in 3 Probengruppen aus den Alpen und der Provence. (*max. V_{bio}/V_{sub}* : maximales Volumenverhältnis von Biomasse zu Substrat; \bar{V}_{bio}/V_{sub} : durchschnittliches Volumenverhältnis; *max. Tiefe*: maximale, bildanalytisch meßbare Besiedlungstiefe durch Lithobionten)

Dachstein (Gletschervorland, datiert)							
Probenbezeichnung	Höhe (m ü. M)	Biomasse (cm^3m^{-2})	Schiefe	Kurtosis	max. V_{bio}/V_{sub}	\bar{V}_{bio}/V_{sub}	max. Tiefe (μm)
GG03-2	2450	1.91	1.16	1.25	0.06	0.010	0
GG04-2	2400	20.02	0.82	0.32	0.26	0.046	300
GG07-3	2350	20.64	0.59	-1.23	0.45	0.122	200
GG10-3	2300	0.57	1.31	1.14	0.04	0.005	60
GG12-2	2100	14.92	-0.12	-1.43	0.31	0.138	140
GG13-2	2050	13.57	1.15	0.41	0.20	0.057	230
GG13-4	2050	34.49	1.18	0.85	0.49	0.110	350
SL01-2	2200	0.60	0.49	0.30	0.03	0.010	90
SL05-3	2200	5.74	1.35	1.56	0.22	0.062	120
SL06-2	2200	7.41	0.12	-0.72	0.14	0.044	200
SL07-1	2100	14.46	0.68	-0.93	0.35	0.128	150
SL09-3	2000	23.25	0.04	-1.23	0.37	0.163	170
Mittel	---	13.13	0.73	0.02	0.24	0.07	168
Median	---	14.01	0.75	0.31	0.24	0.06	160

Nördliche Kalkalpen							
Proben- bezeichnung	Höhe (m ü. M)	Biomasse (cm ³ m ⁻²)	Schiefe	Kurtosis	max. V _{bio} /V _{sub}	Ø. V _{bio} /V _{sub}	max. Tiefe (µm)
P071-1.1.1	1800	24.26	0.42	0.26	0.40	0.115	200
P071-2.1.1	1800	169.01	-0.17	-1.20	0.55	0.258	730
P080-1-1	1800	176.67	-0.84	-0.34	0.85	0.588	400
P094-3-1	1850	28.89	0.58	-1.06	0.36	0.104	300
P094-3-2	1850	73.86	0.22	-1.57	0.67	0.330	270
P096-1-1	1850	92.22	-0.16	-1.27	0.59	0.304	300
P098-1-1	2200	40.24	0.56	-1.36	0.41	0.133	230
P098-2-1	2200	44.14	0.06	-1.52	0.70	0.348	190
P101-1-1	2550	73.34	0.56	-1.18	0.39	0.119	600
P124-2-1	2250	55.15	0.81	-0.65	0.57	0.183	900
P139-1-a	1600	10.72	0.44	-0.64	0.29	0.123	150
Mittel	1977	71.68	0.22	-0.96	0.52	0.237	388
Median	1850	55.15	0.42	-1.18	0.55	0.183	300
Provence							
P143-1-a	1000	21.57	0.18	-1.36	0.30	0.119	200
P146-1-1	1050	34.99	-0.74	-0.93	0.51	0.204	200
P146-1-a	1050	36.10	-0.45	-0.66	0.46	0.208	150
P146-1-b	1050	26.84	0.80	0.03	0.44	0.178	150
P147-a-1	1050	34.47	0.41	-0.49	0.58	0.229	150
P147-b-1	1050	19.90	0.72	-0.18	0.35	0.108	180
P152-1.1	750	18.90	-0.14	-1.62	0.20	0.094	380
P154-a	750	23.80	0.72	-1.04	0.62	0.178	140
P155-3.1	800	10.92	0.15	-0.76	0.25	0.132	100
P157-b-1	900	58.29	0.99	0.54	0.68	0.203	350
P157-b-2	900	41.94	0.97	0.68	0.44	0.146	340
Mittel	941	29.79	0.32	-0.52	0.43	0.164	213
Median	1000	26.84	0.41	-0.66	0.44	0.178	180

Schon bei der rein subjektiv-optischen Betrachtung der binarisierten Dünnschliffbilder und der zugehörigen Histogramme (diese werden im Programm ZeissVision KS 400 durch die Programmierung entsprechender Makros automatisch als Dokumentation des Meßvorganges generiert) fallen deutliche Unterschiede in der morphologischen Ausbildung endolithischer Besiedlungstypen auf.

Nachfolgend werden einander zwei Biofilme aus den nördlichen Kalkalpen vergleichend gegenübergestellt (Abb. 3.28 A und B). Die Probe 71-2 stammt von einer westlich exponierten Felskette nahe des Salzburger Hochthrons (Untersberg bei Salzburg) aus einer Höhe von ca. 1800 m ü. M und enthält die endolithische Flechte *Hymenelia prevostii*. Die Probe 98-2, die i. w. aus nicht lichenisierten Cyanobakterien besteht, wurde in einem westlich exponierten, trockenen Hochtal am Hochkalter (Berchtesgaden) in einer Höhe von ca. 2200 m ü. M. von der Nordseite eines freistehenden, ca. 2 m hohen Felsblocks gewonnen (vgl. Tabelle 3.4). Die Raumlage der beprobten Fläche hatte für Probe 71-2 den Wert 270/70, für Probe 98-2 betrug die Raumlage 058/65. Auf beiden Standorten wurde auch die epi-/endolithische Flechte *Rhizocarpon umbilicatum* gefunden. Interessant sind die unterschiedlichen gemessenen und statistischen Parameter für die beiden Proben, die in Tabelle 3.5 nochmals herausgestellt sind.

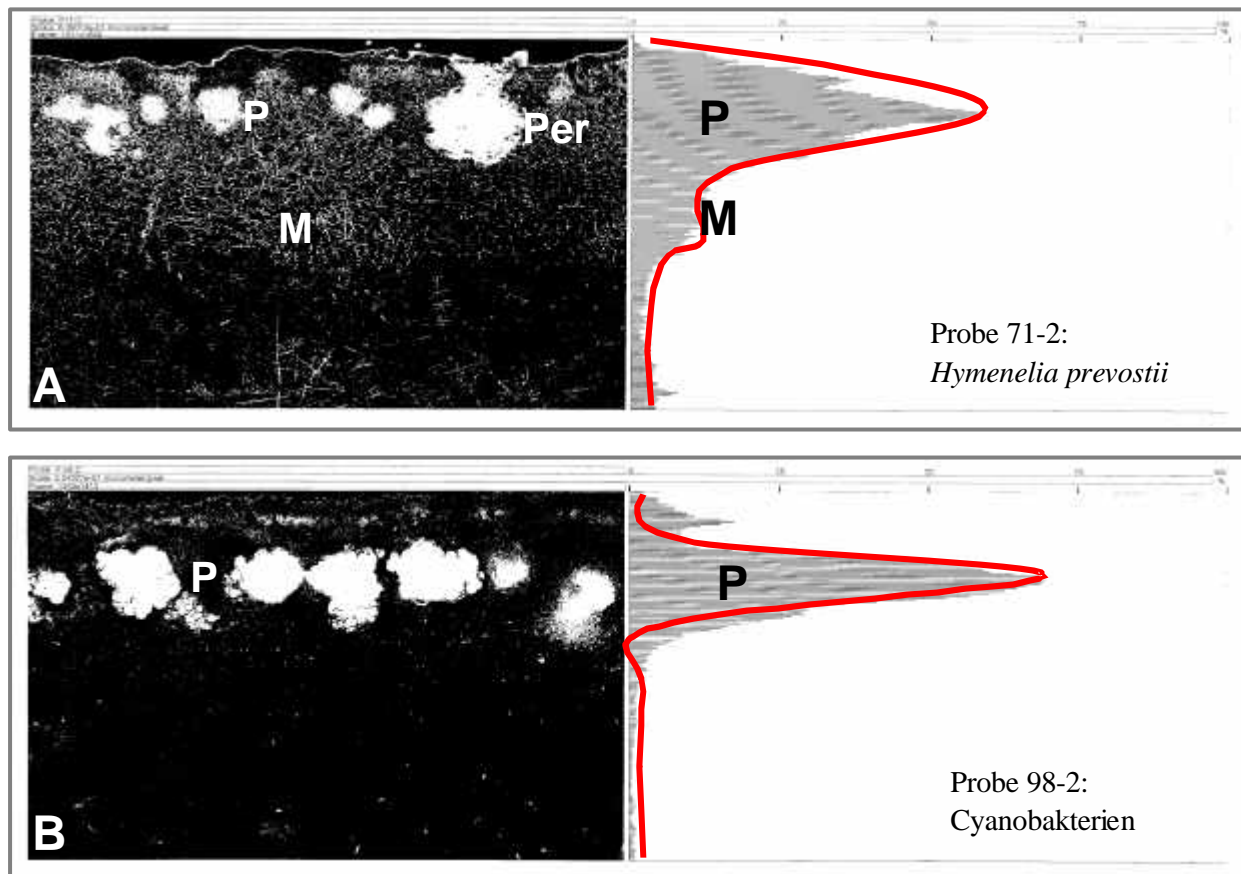


Abbildung 3.28: Beispiele binarisierte Dünnschliffbilder mit zugehörigen Maßhistogrammen für zwei unterschiedliche Biofilmtypen. Die Schnittebene liegt senkrecht zur Probenoberfläche (jeweils am oberen Bildrand). Über die Histogramme sind zur Verdeutlichung die charakteristischen Typkurven gelegt.

A: *Hymenelia prevostii* (Salzburger Hochthron, 1 800 m ü. M.) zeigt im binarisierten Bild Photobiontenkolonien (P), eine Perithecie (Per) und das Hyphengeflecht des Mycobionten (M). Das Histogramm zeigt eine asymmetrische Verteilung mit einem Maximum in der Photobiontenzone und einem Submaximum im Bereich des Mycobionten.

B: Ein Biofilm aus Cyanobakterien ohne symbiontischen Partner (Hochkalter, 2 200 m ü. M.) zeigt im binarisierten Bild nur eine gleichmäßige Schicht von Photobionten (P), keine Perithecieen und keinen Mycobionten. Das Histogramm ist deutlich symmetrischer und weist kein Submaximum auf.

Die Probe 71-2 vom niedrigeren, westlich exponierten, niederschlagsreicheren Untersberg weist eine deutlich höhere Biomasse pro Flächeneinheit und eine deutlich tiefer reichende endolithische Besiedlung auf. Hingegen sind sowohl das maximale (max. V/V), als auch das durchschnittliche Volumenverhältnis ($\bar{\varnothing}$ V/V) von Biomasse zu Substrat deutlich niedriger als in Probe 98-2 vom Hochkalter. Die Kurtosis ist für beide Proben etwa gleich weit im negativen Zahlenbereich, was für beide Proben eine tiefenabhängige Biomasseverteilung belegt, die flacher ist, als die Normalverteilung (Marsal 1979). Die Schiefe zeigt für die gegenübergestellten Proben ebenfalls deutliche Unterschiede: Während die Biomasse-Verteilung in Probe 98-2 annähernd symmetrisch ist (belegt durch den Schiefe-Wert nahe null), ist sie für Probe 71-2 deutlich asymmetrisch, wobei eine negative Schiefe eine Lage des Verteilungsgipfels bei Werten kleiner dem Mittelwert belegt. Das steht offensichtlich in Zusammenhang mit dem tief in das Substrat reichenden, aber filigranen, gegenüber dem Photobionten geringvolumigen Hyphengeflecht des Mycobionten, welches im bildanalytisch ermittelten Histogramm über einen relativ großen Tiefenbereich zahlreiche kleine Werte erzeugt.

Tabelle 3.5: Gegenüberstellung von bildanalytisch ermittelten Kennwerten für zwei Proben aus den nördlichen Kalkalpen (*Max. V/V*: maximales Volumenverhältnis von Biomasse zu Substrat; $\bar{\varnothing}$ *V/V*: durchschnittliches Volumenverhältnis; *max. Tiefe*: maximale, bildanalytisch meßbare Besiedlungstiefe)

Probe	Biomasse (cm^3m^{-2})	max. V/V	$\bar{\varnothing}$ V/V	max. Tiefe (μm)	Schiefe	Kurtosis
71-2 Untersberg	169	0.55	0.26	730	-0,17	-1.06
98-2 Hochkalter	44	0.70	0.35	190	0.06	-1.52

Auffallend ist die auf einen wesentlich geringer mächtigen Bereich beschränkte, dafür konzentriertere Biomasse-Verteilung in der Photobiontenzone der Probe 98-2 (Hochkalter). Die Kolonien liegen knapp unter der Substratoberfläche, sind größer und dichter angeordnet, als in Probe 71-2. Das scheint, zusammen mit der wesentlich geringeren Biomasse, ein meßbarer Nachweis für die Anpassung des endolithischen Biofilmes auf die geringere Licht- (als etwas Lebensnotwendiges, von dem man mehr möchte) und Strahlungsintensität (als etwas Gefährliches, vor dem man lieber in das Substrat flüchtet) auf der nordexponierten Probenahmefläche zu sein. Auch die durch die größere Höhe und die Kessellage der Probenahmelokalität bedingte längere Schneedeckung im Jahreszyklus, welche die assimilatorisch produktive Phase des Biofilmes einschränkt, ist sicherlich ein relevanter Faktor.

Was anhand dieses Beispiels dargestellt werden soll, ist, daß die bildanalytisch ermittelten Daten tatsächlich als signifikante, den Biofilm näher charakterisierende *Kennwerte* verwendet werden können. Ein weiterer Kennwert ist die flächenbezogene Biomasse. Durch die Multiplikation eines Standardvolumens mit dem Mittelwert der tiefenbezogenen Volumenverhältnisse kann die Biomasse pro Gesteinsoberflächeneinheit abgeschätzt werden (allerdings setzt diese Methode klare, an opaken Komponenten arme Substrate mit hellen Interferenzfarben unter polarisiertem Licht voraus. Details siehe Kapitel 2.3). Die derart berechneten Werte zeigen charakteristische Unterschiede und sind für analoge Proben gut reproduzierbar (vgl. Tabelle 3.4)

Die Menge an Biomasse pro Flächeneinheit kann somit als meßbarer Index (Kennwert) für das Prosperieren eines endolithischen Biofilmes herangezogen und mit zahlreichen Standortfaktoren (Höhe, Exposition, Oberflächenalter, Klima) korreliert werden (vgl. Kapitel 5).

Neben der Differenzierung von Biofilmtypen und -modifikationen können bildanalytisch ermittelte Daten aber auch zum Aufzeigen von Gemeinsamkeiten innerhalb von Probengruppen verwendet werden. Die Abbildung 3.29 zeigt dreidimensional die tiefenabhängige Biomasse-Verteilung in insgesamt 22 Proben aus den nördlichen Kalkalpen (A) und der Provence (B). Deutlich ist zu erkennen, daß die größte Besiedlungsintensität in den Proben aus der Provence relativ nahe unter der Substratoberfläche erreicht wird und die $V_{\text{bio}}/V_{\text{sub}}$ -Verhältnisse darunter rasch abnehmen. Hingegen reicht die Besiedlung in den nördlichen Kalkalpen deutlich tiefer. Durch das gegenüber den Provence-Proben vermehrte Auftreten von Pilzen in den Nördlichen Kalkalpen (vermutlich durch eine produktivere Photobiontenschicht als Symbionten) wird ein zweites, tiefer im Substrat liegendes $V_{\text{bio}}/V_{\text{sub}}$ -Maximum erzeugt.

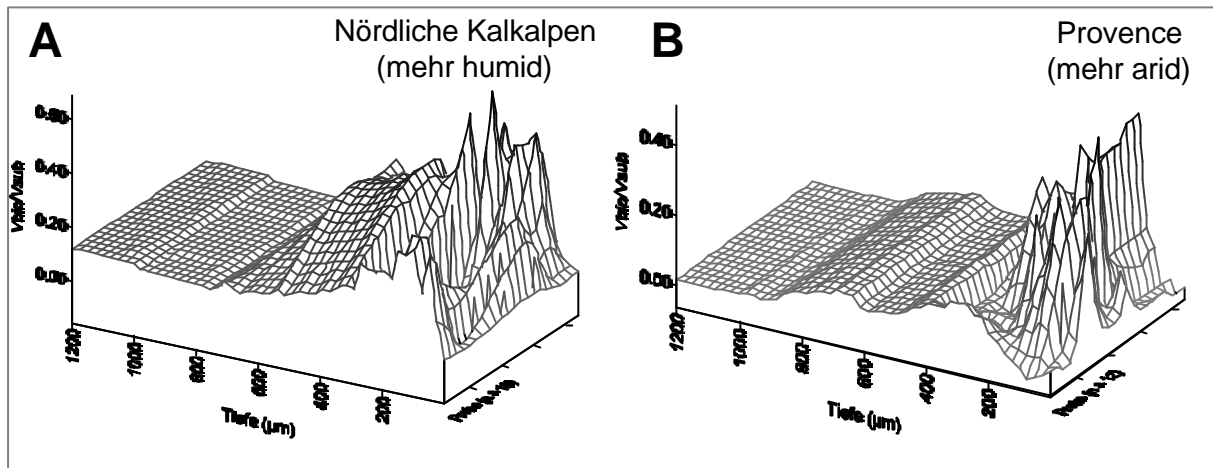


Abbildung 3.29: Ergebnisse der bildanalytischen Bestimmung des Volumenverhältnisse von Biomasse und Substrat ($V_{\text{bio}}/V_{\text{sub}}$) an zwei Probenregionen (A: Nördl. Kalkalpen, B: Provence). Die vordere Achse beschreibt nach links zunehmend die Tiefe, die hintere die Probe. Auf der z-Achse sind die $V_{\text{bio}}/V_{\text{sub}}$ -Verhältnisse dargestellt.

Diese anhand der Diagramme ersichtlichen Unterschiede werden durch die Mediane von bildanalytisch und mit statistischen Methoden ermittelten Kennwerten (vgl. Tabelle 3.6) bestätigt: Die für die Provence-Proben (arideres Klima) etwas geringere Schiefe deutet eine symmetrischere Verteilung an, die gegenüber den Nordalpen (humideres Klima) deutlich größere Kurtosis eine spitzere Verteilung der Biomasse im Substrat. Die deutlichen Unterschiede der flächenbezogenen Biomasse, der maximalen Volumenverhältnisse und der maximalen Eindringtiefen in den Nordalpen- und Provence-Proben belegen ein wesentlich besseres Prosperieren der Endolithen in den kühleren, feuchteren Nordalpen. Weitere, detailliertere Betrachtungen zu diesem Aspekt finden sich in Kapitel 5.

Tabelle 3.6: Medianwerte von bildanalytisch und statistisch ermittelten Kennwerten (*max. VV: maximales Volumenverhältnis von Biomasse zu Substrat; $\bar{\text{V}}/V$: durchschnittliches Volumenverhältnis; max. Tiefe: maximale, bildanalytisch meßbare Besiedlungstiefe durch Lithobionten*).

Probengruppe	Medianwerte von:					
	Biomasse	Schiefe	Kurtosis	max. V/V	$\bar{\text{V}}/V$	max Tiefe (µm)
Nördl. Kalkalpen	55,15	0,4203	-1,1817	0,55	0,18	300
Provence	26,84	0,4104	-0,6617	0,44	0,18	180

Ein weiterer relevanter Faktor ist die mittlere Höhenlage, die in beiden Probenkollektiven unterschiedliche Größen aufweist: Während sie beim Nordalpenkollektiv bei fast 2000 m ü. M. liegt, beträgt sie für die Proben aus der Provence weniger als die Hälfte, nämlich ca. 950 m ü. M. (vgl. Tabelle 3.4). Die geringere Intensität potentiell schädlicher elektromagnetischer Strahlung bei niedrigeren Höhenlagen könnte für die flacher unter der Substratoberfläche liegende Photobiontenzone verantwortlich sein.

In Kapitel 3 wurde der morphologische Impact von endolithischen Mikroorganismen auf Karbonatgesteins-Oberflächen geschildert. Im folgenden Kapitel 4 stehen die geochemischen Veränderungen im System Substrat-Lithobiont-Atmosphäre im Vordergrund.

3.4 Zusammenfassung des Kapitels

Nahezu alle natürlichen Karbonat-Gesteinsoberflächen sind endolithisch, und dabei meist *euendolithisch* durch Cyanobakterien, Grünalgen, Pilze und Flechten besiedelt. Epilithische oder unbesiedelte, rein anorganische Felsoberflächen sind seltene Ausnahmefälle und beruhen oft auf speziellen, ökologisch extremen oder anthropogen gestörten Situationen. Artenspektrum, Strategie und Dynamik der Besiedlung unterscheiden sich deutlich von litoralen Karbonat- und terrestrischen Kristallingesteinen.

Drei endolithische Flechtenarten aus der Gipfelregion des Untersberges bei Salzburg (Österreich) wurden hinsichtlich ihrer Stoffwechselaktivität untersucht und mit einer endolithischen Mittelgebirgsflechte verglichen. Hierbei zeigten die Hochgebirgsarten doppelt bis vierfach höhere Netto-Photosyntheseraten als die Flechte aus dem Mittelgebirge. Der gleiche Trend liegt bei den flächennormierten Chlorophyllgehalten vor.

Bei Untersuchungen der Besiedlungssukzession in einem Gletscherrückzugsgebiet in Österreich (Dachsteingruppe) wurden „reife“ Flechtenthalli schon nach 15 Jahren festgestellt. Nach 100 bis 150 Jahren sind diese Karbonate bereits flächendeckend endolithisch besiedelt.

Fast alle endolithischen Biofilme auf Karbonatgesteinen zeigen eine ähnliche interne Morphologie, auch wenn das Aussehen der äußeren, „scheinbaren“ Gesteinsoberfläche stark unterschiedlich ausfällt:

Fast immer leben die Lithobionten unter einer residualen, schützenden Schicht von Substrat. Unmittelbar unter dieser Substratschicht folgt, meist innerhalb eines eng gefaßten Tiefenbereiches (150-300 µm unterhalb der Gesteinsoberfläche), die Zone der Photobionten. Diese geht in Richtung Gesteinsinneres in ein anfangs dichtes, weiter innen allmählich ausdünnendes Hypheengeflecht des Mycobionten über.

Die Pilzhyphen penetrieren das Substrat oft mehrere mm tief. Photobiontenkolonien sind an trockenen, lichtreichen Standorten oft zusätzlich durch Pigmentierung und mit phototaktisch ausgerichteten EPS-Verdickungen gegen Strahlungs- und Matrixstress geschützt.

Sie konnte mittels TEM in drei weitere Schichten differenziert werden: An der Basis (Richtung Substratinneres) prosperieren vitale Zellen, darüber folgt ein Bereich mit toten, aber morphologisch noch intakten Zellen ohne nennenswerte Bakterienpopulation. Zuerst (unmittelbar unterhalb der residualen Substratschicht) liegt eine tote, stark degenerierte, von zahlreichen Bakterien unterschiedlicher Arten besiedelte Zellschicht.

Die endolithische Biomasse im Gestein wurde mittels binarisierter Dünnschliffbilder detailliert dargestellt und bildanalytisch meßbar gemacht. Die Biomasse konnte flächennormiert quantitativ bestimmt und ihre Verteilung in Bezug zur Gesteinsoberfläche hochauflösend dargestellt werden. Sowohl hinsichtlich der Intensität als auch der Verteilung der Biomasse wurden deutliche, regional und klimatisch bedingte, aber auch lokale expositions- und altersabhängige Unterschiede festgestellt. Temperatur, Strahlungsintensität und Wasserverfügbarkeit sind offenbar die Hauptfaktoren.

Hinweise auf eine biogene Entfestigung der Oberfläche durch Abgrusen, Abschuppen oder Abplatzten analog klastischen Sedimentgesteinen konnte auf endolithisch besiedelten Karbonatoberflächen nicht beobachtet werden. Nach der Erschließung ihrer ökologischen Nische scheinen euendolithische Biofilme keinen weiteren Substratabbau zu verursachen sondern eher protektiv auf die Gesteinsoberfläche zu wirken.

4 Chemische Prozesse an natürlichen Karbonatgesteins-Oberflächen

Wie bereits im einführenden Kapitel 1 erwähnt, bewirkt der Kontakt von Biomasse und mineralischen Substraten nicht nur morphologische Veränderungen, sondern führt immer auch zu chemischen Reaktionen zwischen Organismen und Substrat (Barker & Banfield 1996, Banfield et al. 1998). Im Fall der Makrophyten sind solche chemischen Austauschprozesse sehr offensichtlich, fast ubiquitär beobachtbar und in ihrer Konsequenz oft von globaler Bedeutung.

Beispielsweise ist jedem klar, daß ein Weizenfeld regelmäßige Düngung benötigt, um die dem Boden durch die Feldfrucht entzogenen Elemente wieder zu ersetzen. Auch die unangenehme Möglichkeit, Schwermetalle durch die Inkorporation in höhere Pflanzen in Nahrungsketten einzuschleusen und zu akkumulieren, an deren Ende der Mensch stehen kann, schwebt diffus-bedrohlich im kollektiven gesellschaftlichen Bewußtsein.

Die Akkumulation von essentiellen, aber auch toxischen Elementen und Verbindungen spielen für Symbiosen „niederer“ Organismen wie die Lichenes oft eine herausragende Rolle. Ihr Akkumulationspotential (relativ zur Biomasse) für Mikronährstoffe und nicht-essentielle Spurenelemente ist gegenüber höheren Pflanzen deutlich größer (Nash 1996, Puckett 1988). In einigen gut dokumentierten, beispielhaften Fällen wurden in Bewohnern arktischer Regionen trotz deren zivilisationsferner Lage außergewöhnlich hohe Konzentrationen diverser Radionuklide festgestellt. Als deren Quelle konnte der hohe Konsum des Fleisches von Rentier und Karibou ausgemacht werden. Diese Tiere ernähren sich 6-8 Monate des Jahres nahezu ausschließlich von Flechten (Palmer et al. 1965, Lidém & Gustafson 1967), welche ihrerseits hohe Konzentrationen an Radionukliden enthielten.

Nun unterscheidet sich die ökologische Nische *euendolithischer* Mikroorganismen deutlich von der epilithischer Flechten oder gar höherer Pflanzen (vgl. Kapitel 3):

- Der Kontakt der endolithischen Biofilme mit den Atmosphäriken ist durch die residuale Substratschicht limitiert (vgl. v. a. Kap. 3.3.2).
- Im speziellen Fall der Karbonatgesteine als Substrate ist deren Elementinhalt ausgesprochen monoton (siehe Kap. 4.2.2).
- Die Morphologie, Anatomie und Physiologie der Endolithen unterscheiden sich deutlich von denen epilithischer Flechten und Makrophyten.
- Die endolithische Biomasse pro Flächeneinheit ist wesentlich geringer.
- Bei Karbonatgesteinen beeinflußt der hohe pH-Wert des Substrates die wirkliche Verfügbarkeit von Elementen.

Dennoch konnten auch in endolithischen Biofilmen deutliche Veränderungen des Elementhaushaltes gegenüber den Substraten (hier Kalksteine) aber auch dem ubiquitären, atmosphärischen Eintrag von (pedo-/lithogenen) Stäuben, nachgewiesen werden. Es ist eine Interaktion mit Elementen aus dem Substrat bzw. aus atmosphärischen Einträgen nachweisbar, welche zu spezifischen Anreicherungen oder Verarmungen in den Biofilmen führt.

Die Daten zur pauschalen Beurteilung der in den Biofilmen und den zugehörigen Substraten enthaltenen Elementkonzentrationen wurden mittels ICP-OES und ICP-MS in Form von Multielementanalysen gewonnen (vgl. Kap. 2). Dabei wurden pro Probe und Messung simultan ca. 20 – 25 Elemente mit Nachweisgrenzen im $\mu\text{g/g}$ - (ppm) -Bereich quantitativ bestimmt. Jeweils zuzusammengehörige Probenpaare wurden untersucht, bestehend aus:

- der mechanisch (durch Abschaben mit einem Keramikmesser) abgetrennten, mikrobiell besiedelten Oberflächenprobe und
- einer Vergleichsprobe des biologisch unbeeinflussten, zugehörigen Substrates (→ Gesteins) unmittelbar aus dem Bereich der jeweiligen Probenahmelokalität

Die Herstellung der geochemischen Totalaufschlüsse ist in Kapitel 2.6.1 geschildert. Aus den Elementkonzentrationen in Biofilm und Substrat wurden (für verschiedene Normierungssysteme) Anreicherungsfaktoren berechnet.

Zur Untersuchung der ortsbezogenen Elementanreicherungen oder Verarmungen in der endolithisch besiedelten Zone im Substrat wurden Messungen mit der Laser-ICP-MS und der Elektronenstrahl-Mikrosonde (vgl. Kapitel 2.7) durchgeführt.

Angesichts des beträchtlichen präparativen und analytischen Aufwandes drängt sich die Frage auf, warum solche Untersuchungen zur Mikrochemie endolithischer Biofilme überhaupt interessant sind. Ein besseres Verständnis der Zustandsbilder der Elementverteilung an Karbonatgesteins-Oberflächen bzw. in den endolithischen Biofilmen und der zugrunde liegenden chemischen Prozesse kann zu folgenden Fragestellungen Informationen liefern:

- zu den chemischen Mechanismen/Reaktionen beim Substratabbau bzw. -schutz
- zur Rolle endolithischer Biofilme als Pioniere der Pedogenese auf extrem nährstoffarmen Substraten (wie beispielsweise Karbonatgesteinen)
- über die Möglichkeit eines Umweltmonitorings hinsichtlich luftbürtiger Schadstoffe mittels endolithischer Biofilme (ähnlich epilithischen Flechten)
- zu Konsequenzen endolithischer Biofilme für die Fernerkundung (Veränderungen des Spektralverhaltens von Gesteinsoberflächen durch unterschiedliche Besiedlungstypen)
- zur Rolle endolithischer Biofilme im Denkmalschutz, besonders die Frage nach deren Netto-Einfluß auf Bauwerke und Kunstgegenstände aus Kalkstein und Marmor (Schutz oder Zerstörung)

4.1 Überlegungen zu einem geochemischen Modell

Gemäß der hier vertretenen qualitativen geochemischen Modellvorstellung liegen im untersuchten System vor:

- vier unterschiedliche Kompartimente
- drei unterschiedliche Quellen
- sechs mögliche Pfade für Transportprozesse

Die vier Kompartimente des Systems sind das Substrat, der endolithische Biofilm, sowie die gasförmigen und wässrigen Atmosphärien. Die endolithischen Biofilme können als begrenzte Senke für Elemente aus drei Quellen fungieren, die über fünf Pfade eingetragen werden können:

- aus *externen Quellen*, via *Atmosphärien* eingetragene *geogene* und *technogene* Elemente
- Mobilisierungen, Transport und Anreicherungen *interner*, d. h. aus dem Substrat stammender *Elemente* aus dem *Karbonatgitter* oder *detritischen Komponenten*
- die Aufnahme für den *Stoffwechsel erforderlicher Gase* aus der Atmosphäre.

Die Abgabe von Elementen *aus dem Biofilm an die Atmosphärien* ist der sechste Pfad im System Biofilm – Substrat – Atmosphärien. Ein Schema der Quellen, der Senke und der Elementflüsse ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

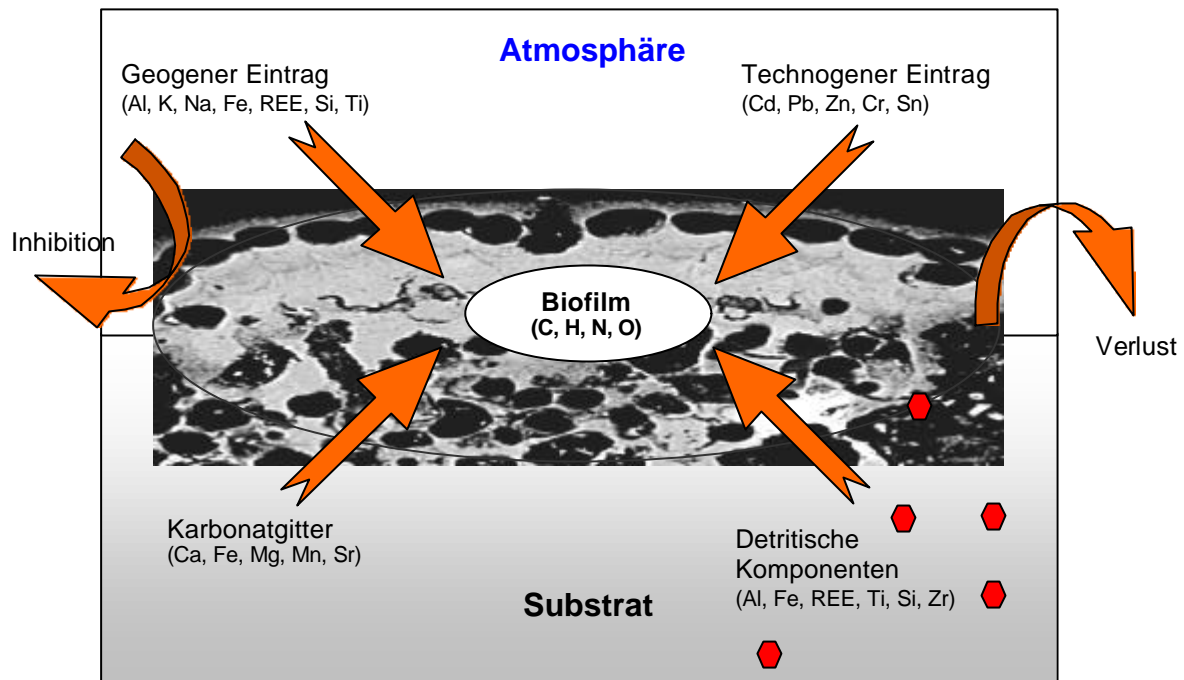


Abbildung 4.1: Modellvorstellung für die Elementströme an endolithisch besiedelten Karbonatgesteins-Oberflächen mit Angabe einiger typischer Elemente. Sechsecke: detritische Komponenten.

Nachfolgend werden die Quellen mit zugehörigen Pfaden kurz vorgestellt und typische Elemente bzw. „Indezelemente“ aufgelistet:

- Für **Stoffwechselprozesse** (als deren wichtigster z. B. die Photosynthese) benötigte **Gase** (v. a. CO_2 , N_2 , O_2) und Wasser.
- Weitgehend/überwiegend **geogene Elemente** via Atmosphäre

Diese Elemente stammen aus lithogenen bzw. pedogenen anorganischen Staubpartikeln (auf Elemente, die als organisches Material, etwa Pflanzendetritus, eingetragen werden, wird hier nicht eingegangen). Die Zusammensetzung der lithogenen/pedogenen Stäube entspricht in ungefährender Annäherung den mittleren Elementverhältnissen der kontinentalen Oberkruste bzw. einem mittleren Tonstein nach Turekian & Wedepohl (1961) und Wedepohl (1991, 1995). Sie werden als Feinstfraktion ($<5 \mu\text{m}$) äolisch transportiert, wobei die Partikel lange suspendiert bleiben und weite Strecken zurücklegen können, was zu einer ubiquitären Verbreitung und guten Homogenisierung führt (Alloway & Ayres 1993). Die Staubpartikel können noch während des atmosphärischen Transports mit Niederschlägen und/oder Aerosolen reagieren. Auch Interaktionen mit Lösungen auf der Karbonatoberfläche sind denkbar. Diese Interaktionsprozesse können die Verfügbarkeit der Elemente für den Biofilm deutlich verändern.

Die wichtigsten Elemente dieser Quelle sind die **Hauptelemente O, Si, Al, H, Na, Fe, Mg, K, Ti** und **P** die zusammen etwa 99% der Erdkruste ausmachen. Weitere typische Elemente, wenn auch in wesentlich geringeren Konzentrationen vorkommend, sind die **Seltene-Erd-Elemente (REE)**.

- Weitgehend/überwiegend **technogene Elemente** via Atmosphäre
Während der umfassenden Industrialisierung der westlichen Hemisphäre in den letzten 200 Jahren gelangten teilweise weit über das geogene Ausmaß hinaus zahlreiche Elemente wie etwa die Schwermetalle **Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Tl, V** und **Zn** in die Atmosphäre. Dies führte zu einer quellenfernen, nahezu ubiquitären Belastung von Böden, Sedi-

menten und Gesteinsoberflächen (Nriagu 1988). Die ursprünglichen Quellen der technogenen Schwermetalle sind vielfältig: Die Verbrennung fossiler Energieträger, Bergbau, Erzverhüttung und Landwirtschaft, metallverarbeitende, chemische und elektronische Industrie setzen Schwermetalle als Partikel, Feinstäube, Rauch oder Aerosole in die Atmosphäre frei (Alloway & Ayres 1993). Die Kombination der Emissionen aus den einzelnen Quellen erzeugt zusammen mit meteorologischen Faktoren eine charakteristische Mischung, die für die meisten industriellen Ballungszentren ähnliche Elementzusammensetzungen aufweist. Von Heinrichs (1993) wurde eine Modellzusammensetzung ("mittlere Stadtstäube") berechnet, die in dieser Arbeit als Standardzusammensetzung für die technogene Belastung verwendet wird.

Beachtenswert ist, daß der Anteil von Schwermetallen aus geogenen Quellen an den Mittleren Stadtstäuben nach Modellrechnungen zur Quellenanalyse von Heinrichs & Brumsack (1997) äußerst gering ist. Nur für die Elemente Co, Cr und V konnten geringe geogene Anteile errechnet werden, die zwischen 5% und 10% liegen, für alle anderen Schwermetalle lagen die Werte deutlich tiefer.

- Mit dem **Karbonatgitter** kompatible Elemente

Hierzu zählen neben den Hauptelementen **Ca** und **Mg** vor allem die im Prozent- bis Promillebereich im Calcitgitter eingebauten Elemente **Ba**, **Fe**, **Mn** und **Sr**. Die Mobilisierung der mit dem Gitter kompatiblen Elemente erfolgt zwingenderweise bei der Auflösung des Substrates zur Schaffung der „Wohnhöhlen“ durch die Lithobionten.

- Residuale **detritische Komponenten** im Karbonat

Neben den oben genannten, in das Karbonatgitter integrierten Elementen kommt innerhalb des Substrates, aber außerhalb der karbonatischen Gitterplätze eine weitere Elementgruppe vor. Sie steckt in den detritischen Komponenten, meist Phyllosilikatpartikeln, die synsedimentär mit den Karbonaten deponiert wurden. Aufgrund der häufig subtropisch-tropischen Bedingungen, die bei der Bildung der alpinen Karbonatgesteine vorherrschten, sollte der Phyllosilikat-Detritus gegenüber einer mittleren Tonstein-Zusammensetzung deutlich an Elementen wie Fe, K, Mg und Na verarmt sein und sich einer Kaolinitzusammensetzung (nur Al und Si) nähern. Die Auslaugung der übrigen Elemente muß aber keineswegs immer oder vollständig stattfinden, so daß neben **Al** noch signifikante Gehalte an **Fe**, **K**, **Na** und **Ti** vorhanden sein können. REE sind akzessorisch bzw. als Spurenelemente enthalten.

Die Mobilisierbarkeit der Elemente der detritischen Komponenten hängt stark von den chemischen Eigenschaften der jeweiligen Mineralphase ab. Grundsätzlich ist jedoch vorstellbar (und konnte auch nachgewiesen werden, vgl. Kap. 4.2.5), daß detritische Komponenten oft als Festphasen im Bereich des Biofilms akkumuliert sind und nicht in dessen Metabolismus einbezogen werden.

Hinsichtlich der Aufnahme der unterschiedlichen Elementgruppen in den Biofilm gelten weitgehend ähnliche Bedingungen. Während allerdings die über externe Pfade eingetragenen Elemente zumindest teilweise als Lösungen bzw. Ionen verfügbar sind, müssen die Lithobionten die Agentien zur Mobilisierung des Substrates selbst bereitstellen, beispielsweise in Form organischer Säuren (siehe Kap. 4.4). Nieboer et al. (1978) konnten für epilithische Flechten nachweisen, daß die Aufnahme metallischer Kationen ein rasch ablaufender, passiver, physikochemischer Prozeß ist, der bei (epilithischen) Flechten zunächst extrazellulär abläuft und bei dem innerhalb von Minuten ein Gleichgewicht erreicht ist. Die intrazelluläre Aufnahme von Elementen erfolgt deutlich langsamer (Brown & Beckett 1984). Die Aufnahmekapazität ist gegenüber extrazellulären Bindungsmechanismen außerdem deutlich geringer (für Cd exemplarisch demonstriert von Brown & Beckett 1985).

Bei der Einstellung eines Gleichgewichtszustandes kommt es zu einer 'Subkompartimentierung' der Elemente innerhalb der Lithobionten. Aufgrund sequentieller Extraktionen können dabei folgende Bindungsbereiche differenziert werden (Nash 1996: S 142):

- interzellulärer und Zelloberflächenbereich
- Ionenaustauschbereiche der Zellwände
- intrazelluläre Bereiche (Cytoplasma)
- residuale Phasen (Biodetritus und mineralische Partikel im Cytoplasma)

Da die Dicke des Biofilmes (wenige 10 bis 100 μm) während des Substratabbaues kaum schwankt, kann das System allerdings nur begrenzt akkumulieren (steady state). Es muß somit Mechanismen geben, welche die Aufnahme, Abgabe und Verweilzeit im Biofilm regulieren. Hierfür kommen grundsätzlich mechanische (Abplatzen, Abrasion) und (bio)chemische Prozesse (Auslaugung, Auswaschung, enzymatischer Transport, Inhibition) und ein Biofilm-internes Elementrecycling in Frage.

4.2 Elementanreicherungen und -verarmungen, ökophysiologische Grundlagen

Die Umverteilung chemischer Elemente (d. h. Elementanreicherungen und -verarmungen) kann in natürlichen Systemen durch vier Prozesse erfolgen (Williams & Frausto da Silva 1996):

- (1) Bildung definierter Phasen im Gleichgewicht (Beispiele: Wasser als Flüssigkeit und Gasphase, Calciumkarbonat als mineralische Phase im Gleichgewicht mit Meerwasser)
- (2) Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch physikalische oder chemische Prozesse, die ein Erreichen des chemischen Equilibriums verhindern (Beispiele: elementarer Kohlenstoff in Lagerstätten unter Sauerstoffabschluß, Fe-Oxidhydroxide als Katalysator für die Oxidation von Mn^{2+})
- (3) durch den *funktionellen Wert* eines Elementes für einen *lebenden Organismus*. Die Prinzipien der Elementselektion sind hierbei weitgehend darwinistisch, da in einem kompetitiven Ökosystem diejenigen Spezies erfolgreich bestehen, die die effizientesten, energetisch günstigsten biochemischen Mechanismen zur Deckung ihres Elementbedarfs entwickelt haben (Beispiel: der Einbau von Ca, Cu, Fe, K, Mg, und Na in Zellbestandteile wie Cytoplasma, Membrane, Organellen)
- (4) durch den *Menschen* nach dem *Gebrauchswert* von Elementen oder Verbindungen innerhalb seiner individuellen und/oder sozialen wirtschaftlichen Bedürfnisse (Beispiele: Goldgewinnung und -hortung, Deponien von Problemstoffen, Freisetzung von Abfallprodukten wie CO_2 , NO_x und Schwermetallen in die Atmosphäre)

Für die Elementverteilung an endolithisch besiedelten Karbonatgesteins-Oberflächen spielen vor allem die unter (3) und (4) genannten Umverteilungsmechanismen eine wichtige Rolle. Die endolithischen Mikroorganismen beherrschen Prozesse, um sich ihr physiologisch benötigtes Stoffsortiment zu sichern, wobei je nach Standorttyp, Substratchemismus, atmosphärischem Eintrag, Klima etc. die im darwinistischen Sinn bestangepaßte Art im Wettbewerb um die ökologische Nische dominiert. Mit der zusätzlich wirksamen anthropogenen/technogenen Komponente (4) kann es auf zwei Arten zu Veränderungen kommen: Auf der Ebene des *Organismus* durch seine physiologische Reaktion auf die anthropogen eingetragenen Substanzen und auf der Ebene der *Spezies* durch die stoffliche Beeinflussung des Wettbewerbes unterschiedlicher Arten um eine (nun anthropogen beeinflusste und ggf. umgestaltete) ökologische Nische.

Im Folgenden sind die gemessenen Elementverteilungen an endolithisch besiedelten Karbonatgesteins-Oberflächen und, wenn möglich, die Überlegungen zu den zugrundeliegenden Elementselektionsmechanismen dargestellt. Vorerst jedoch einige methodische Erläuterungen:

4.2.1. Normierungen

Vor den eigentlichen Normierungen mußten die mittels Multielementbestimmungen gewonnenen Daten rechnerisch aufbereitet werden, um sie für die weiteren Auswertungen verwenden zu können. Zuerst wurden diejenigen Calciumgehalte korrigiert, die durch die Fehler bei hohen Konzentrationen zu Überbefunden bei der Summe der Oxide/Karbonate der Hauptelemente (Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ti) führten. Wuch diese Summe von 100% ab, wurden die Ca-Konzentrationen mit einem entsprechenden Faktor so multipliziert, daß die Summe der Hauptelementoxide bzw. -karbonate 100% entsprach.

Da die Proben des Biofilmes durch mechanisches Abschaben mittels Keramikmesser gewonnen wurden, bestand eine Biofilm-Probe grundsätzlich aus

- organischem Material mit geogenen und technogenen Komponenten aus atmosphärischen Einträgen und
- einer (im Massenanteil meist bedeutenden) Komponente mitabgeschabten Substrates.

Um die wahren Elementkonzentrationen im Biofilm zu erhalten, mußten die gemessenen Konzentrationen nach Formel 2.1 (vgl. Kap. 2.6) korrigiert werden. In allen folgenden Betrachtungen werden für Biofilme diese karbonatfrei gerechneten Elementkonzentrationen verwendet.

Um Elementanreicherungen oder –verarmungen in ihrer Relation zu ihrer Verteilung in geogenen Materialien beurteilen zu können, wurden die Elementkonzentrationen im Biofilm durch ein geeignetes Normierungselement (meistens Al) geteilt und dieses Verhältnis mit dem eines bekannten natürlichen Hintergrundsystems verglichen. Man erhält dann sog. Anreicherungsfaktoren ($EF = \textit{enrichment factors}$), die angeben, um welchen Faktor die Konzentrationen von Elementen in den Biofilmen gegenüber dem natürlichen Bezugssystem angereichert oder verarmt sind. Man kann sich bei der Normierung auf unterschiedliche Bezugssysteme stützen:

Möchte man etwa die Anreicherungsfaktoren gegenüber dem (globalen, ubiquitären) *geogenen Hintergrund* berechnen, bildet man Elementverhältnisse in den Biofilmen zu denen im mittleren Tonstein (C_{Tonstein} ; nach Turekian & Wedepohl 1961 und Wedepohl 1991, 1995) und den Messungen an den Biofilmen:

$$\text{(Formel 4.1)} \quad EF = \frac{C_{\text{Biofilm}}^{\text{Element}}}{C_{\text{Tonstein}}^{\text{Element}}} \quad \text{(nicht normiert)}$$

Als „mittlerer Tonstein“ werden im folgenden generell die Mittelwerte in Tonsteinen (weltweit) aus einer Zusammenstellung von Turekian & Wedepohl (1961) und Wedepohl (1991, 1995) verstanden. Normiert man auf ein konservatives (i. e. unter Oberflächenbedingungen wenig mobiles) Bezugselement (z. B. Al, Ti, Sc), erhält man (am Beispiel des Al):

$$\text{(Formel 4.2)} \quad EF = \frac{C_{\text{Biofilm}}^{\text{Element}} / C_{\text{Biofilm}}^{\text{Al}}}{C_{\text{Tonstein}}^{\text{Element}} / C_{\text{Tonstein}}^{\text{Al}}}$$

Die Elementanreicherungsfaktoren geben in diesem Fall an, um welchen Faktor die Konzentrationen in den Biofilmen gegenüber dem natürlichen litho-/pedogenen Anteil in der Probe angereichert sind. Bildet man, wieder unter Normierung auf ein konservatives Bezugselement, die Verhältnisse zwischen Biofilm und den unmittelbar zugehörigen Karbonatgesteinen

$$(Formel 4.3) \quad EF = \frac{C_{Biofilm}^{Element} / C_{Biofilm}^{Al}}{C_{Substrat}^{Element} / C_{Substrat}^{Al}}$$

erhält man (ohne Differenzierung geogener oder anthropogener Quellen) die Anreicherung oder Verarmung von Elementen im Biofilm gegenüber dem Substrat.

Eine weitere Normierung kann Aufschlüsse über die phasen- oder kompartmentgebundene Elementverteilung im Substrat geben. Die untersuchten Karbonatgesteine bestehen grundsätzlich aus Calcit (CaCO_3), in dessen Kristallgitter mehr oder weniger kompatible Elemente (Ba, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Pb, Sr und Zn; vgl. Kap. 4.2.2) eingebaut werden können. Daneben existieren aber im Substrat auch nichtkarbonatische Phasen, die (meist stark verwitterten) Residuen detritischer Komponenten, etwa syngenetisch eingetragener äolischer Tonminerale. Um differenzieren zu können, in welcher Phase Elemente angereichert sind, normiert man die Verhältnisse von *Substrat* (Karbonatgestein) und *mittlerem Tonstein* auf Al:

$$(Formel 4.4) \quad EF = \frac{C_{Substrat}^{Element} / C_{Substrat}^{Al}}{C_{Tonstein}^{Element} / C_{Tonstein}^{Al}}$$

Deutliche Anreicherungsfaktoren gegenüber dem mittleren Tonstein sind hierbei ein Beleg für einen bevorzugten Einbau der angereicherten Elemente im Karbonatgitter, geringe Faktoren (Streuung um den Wert eins) ein Indiz für die Konzentration vor allem in den detritischen Komponenten der Kalke.

4.2.2. Elementinhalt der Karbonatgesteine

In Anlehnung an die geochemischen Modellvorstellungen (vgl. Kapitel 4.1) können die in den karbonatischen Substraten enthaltenen Elemente in zwei Gruppen eingeteilt werden:

- (1) Elemente, die mit dem Calcitgitter kompatibel sind und an Ca-Positionen in das Gitter eingebaut sind und
- (2) Elemente, die überwiegend an detritische Komponenten (nicht-karbonatischer Zusammensetzung) gebunden sind.

Zur Gruppe (1) gehören v. a. Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Sr und Zn.

Die Gruppe (2) enthält v. a. Al, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sc, Ti, Zn und REE.

Die Auswahl der Elemente beschränkt sich auf charakteristische Vertreter der Gruppen. Neben den genannten Elementen kommen sowohl im Gitter als auch den detritischen Komponenten natürlich Spuren ($\mu\text{g/g}$ -Bereich und darunter) einer Vielzahl weiterer Elemente vor, die hier nicht näher dargestellt werden. Wie aus der o. g. Aufzählung ersichtlich ist, können einige Elemente in beiden Phasen (z. B. Gitter und detritische Komponenten) vorkommen. Das gilt v. a. für Cu, Fe, Mg, Mn und Zn.

In Tabelle 4.1 sind die Mittelwerte, Mediane, Minimal- und Maximalwerte der Elementkonzentrationen aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Karbonatgesteins-Substrate zusammengestellt und Literaturangaben zu einem „mittleren Karbonatgestein“ und einem „mittleren Tonstein“ gegenübergestellt. Deutlich ist das im Vergleich zum Tonstein monotonere, fast sterile Elementspektrum der untersuchten Karbonatgesteine erkennbar. Die Mittelwerte stimmen generell mit den Literaturangaben überein. Deutlich wird die teilweise hohe Spannweite der Elementkonzentrationen in den Einzelproben, was durch die Minimal- und Maximalwerte sowie die Standardabweichung deutlich wird.

Tabelle 4.1: Mittelwerte, Mediane, Minimal- und Maximalwerte ausgewählter Elementkonzentrationen der untersuchten Karbonatgesteine aus allen Arbeitsgebieten (Gesamtkollektiv, vgl. Tabelle und Abb. 4.2). Diesen Werten gegenübergestellt sind Elementkonzentrationen eines „mittleren Karbonatgesteins“ und eines „mittleren Tonsteins“ (nach Turekian & Wedepohl 1961, Wedepohl 1970, 1985, 1991 und 1995). Alle Angaben in $\mu\text{g/g}$.

Element	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabweichung	Mittleres Karbonat	Mittlerer Tonstein
Al	340	125	6	3107	561	10,300	78,000
Ba	13.1	3.4	0.8	51	16.91	120	668.0
Ca	391,000	396,000	222,000	399,000	21,000	315,000	29,450
Cd	0.28	0.30	0.19	0.38	0.06	0.09	0.13
Co	5.33	3.70	2.82	10.44	2.71	2	19
Cu	5.60	4.20	2.55	11.09	2.93	4	45
Fe	220	112	10	1,284	297	14,600	48,000
K	167	63	<1,5	1,432	258	4,700	28,650
Mg	6,100	2,600	662	116,000	14,500	2,600	16,000
Mn	23	12	<2,5	238	34	700	850
Mo	0.26	0.19	0.11	1.32	0.28	0.40	1.30
Na	89	80	<4	424	58	1,300	25,670
Pb	16.25	0.19	0.04	124	35.50	9	22
Sc	0.24	0.07	<0.06	1.13	0.31	1	7
Sr	176	147	16.1	626	118	450	316
Ti	21	10	<0.25	1638	33	400	4,600
Zn	6.4	4.8	1.1	12.8	3.1	23	160

In Abbildung 4.2 sind die mittleren Elementgehalte aus fünf lokalitätsbezogenen Probengruppen vergleichend gegenübergestellt. Wie man am Verlauf der Einzelkurven erkennt, zeigen sich bei den untersuchten Substraten aus allen Regionen ähnliche Trends: Die Hauptelemente sind jeweils Ca und Mg, gefolgt von Fe, K, Sr, Al, Na und Ti.

Interessant ist die für einige Elemente recht hohe Streubreite der mittleren Konzentrationen: Al, Fe, K, Mg, Ti und besonders Pb zeigen Unterschiede z. T. über mehrere Größenordnungen hinweg. Die erste Elementgruppe deutet dabei auf den großen Einfluß der detritischen Komponenten auf das Elementspektrum des Gesamtgesteins hin. Die hohe Spannweite der Pb-Werte ist vermutlich auf dessen Gittereinbau in variablen Konzentrationen zurückzuführen.

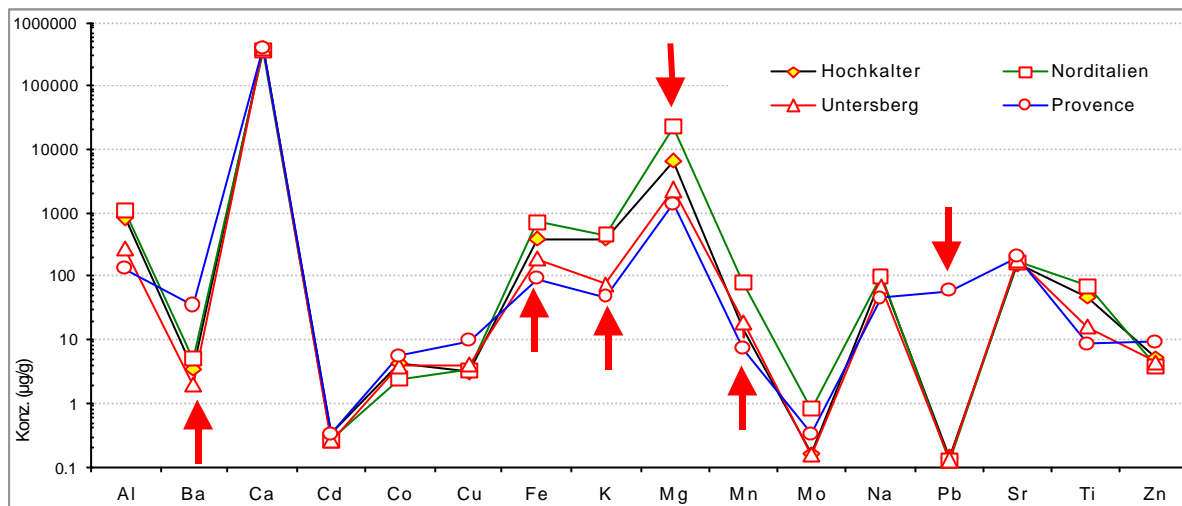


Abbildung 4.2: Graphische Darstellung der mittleren Elementkonzentrationen von fünf Probenkollektiven (Untersberg, Hochkalter, Höllengebirge, Provence, Norditalien) und dem Gesamtkollektiv. Die Daten sind (etwas differenzierter) in Tabelle 4.2 dargestellt. Elemente mit besonders hoher Streubreite sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

In Tabelle 4.2 sind die regionenbezogenen Elementkonzentrationen der beprobten Karbonatgesteine nochmals aufgelistet, wobei etwas weiter differenziert wird. Die in der Graphik dargestellte Gruppe „Provence“ wurde in „Luberon“, „St. Victoire“ und „Point de Cacao“ aufgespalten, zusätzlich werden Werte von Proben aus dem Hafelekar aufgelistet (Lage der Lokalitäten siehe Abbildung 2.1 und Anhang 1.1).

Tabelle 4.2: Mittelwerte ausgewählter Elementkonzentrationen (in µg/g) in Karbonatgesteinen unterschiedlicher Probenkollektive (nach Arbeitsgebieten gegliedert). Die meisten Elemente wurden mittels ICP-OES, Ba, Cd, Cu, Mo, Pb und Zn mittels ICP-MS gemessen (*n.b.* = *nicht bestimmt*).

Element	Carrara	Höllengebirge	Hafelekar	Hochkalter	Norditalien	Untersberg	Luberon	Point de Cacao	St. Victoire	Gesamtkollektiv
Al	203	113	146	840	1110	277	198	138	53	340
Ba	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	3.42	4.97	1.92	32.5	37.6	32.3	13.1
Ca	385400	394900	395000	390500	365700	397000	398300	397400	398800	391000
Cd	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	0.33	0.26	0.26	0.32	0.31	0.33	0.28
Co	1.67	4.81	2.89	4.29	2.36	3.85	6.58	4.29	5.27	5.33
Cu	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	3.15	3.26	3.95	9.25	9.28	9.76	5.60
Fe	197	52.2	82.7	387	706	187	106	97.6	66.7	220
K	245	57	50	379	464	74	91	30	20	167
Mg	11250	3750	3770	6560	22060	2280	1240	1980	1080	6100
Mn	29.5	4.84	13.8	14.2	78.0	18.9	8.24	3.86	9.17	23
Mo	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	0.16	0.84	0.15	0.32	0.34	0.34	0.26
Na	145	75.6	127	99.4	103	68.1	18.9	85.7	33.6	89
Pb	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	0.14	0.12	0.13	26.2	107	37.9	16.25
Sc	0.10	0.16	0.07	0.16	0.51	0.17	0.62	0.83	0.68	0.24
Sr	155	173	196	156	173	179	359	179	71	176
Ti	15.4	8.9	6.1	47.8	70.0	16.1	16.3	8.3	2.0	21
Zn	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	5.13	3.85	4.44	9.19	9.18	9.70	6.4

Wie aus Tabelle 4.2 hervorgeht, gibt es hinsichtlich der in den unterschiedlichen Substraten bestimmten Hauptelementkonzentrationen (Ca, Fe, K, Sr, Al) generell gute Übereinstimmungen. Mg schwankt in den unterschiedlichen Probengruppen z. T. beträchtlich. Die deutlich erhöhten Al-Konzentrationen in den Probengruppen "Hochkalter" und "Norditalien" deuten auf einen höheren Anteil detritischer Komponenten hin, zumal eine gute Korrelation zwischen Al und den anderen lithogenen Elementen Fe, K, Mg und Ti vorliegt.

Auffällig sind die für Karbonate extrem hohen Bleigehalte der Proben aus der Provence. Die Probengruppen "Luberon" und "St. Victoire" enthalten 36 bzw. 38 $\mu\text{g/g}$ an Pb, die Proben vom "Point de Cacao" sogar über 100 $\mu\text{g/g}$. Auf einen syngenetischen Bleieinbau in das Karbonatgitter (z. B. als PbS, als Blei auf Gitterplätzen im Karbonat oder als Pb-(Hydroxo-)Karbonat deutet der deutlich geringere Gehalt von nur 0.13 $\mu\text{g/g}$ in Probe 156 hin (St. Victoire, vgl. Anhang 3), die aus einer sekundären calcitischen Kluffüllung stammt.

Vermutlich befindet sich der Großteil des Pb in detritischen, möglicherweise sulfidischen oder organogenen, im Substrat fein verteilten Partikeln. In der sekundären Kluffüllung fehlen diese detritischen Komponenten, was zu Konzentrationen führt, die um den Faktor 100 niedriger sind, als im Substrat.

Interessant werden die anomal hohen Bleigehalte der Probengruppen aus der Provence bei der in Kapitel 6 folgenden Diskussion um die Fähigkeit der Lithobionten, trotz potentiell toxischer Elementkonzentrationen zu prosperieren. Der in Kapitel 4.2 geschilderte *Selektionsmechanismus* Nr. (3) nach dem funktionellen Wert eines Elementes ist offenbar auch umkehrbar in einen *Exklusionsmechanismus* für Elemente mit funktionellem Toxizitätspotential für den Organismus (vgl. Kapitel 5.5).

Die Ba-Konzentrationen sind in den Proben der Nordalpen und Italiens gegenüber mittleren Karbonaten (Wedepohl 1970) sehr gering. In den Proben aus der Provence liegen sie deutlich höher, wenn auch immer noch weit unter den Wedepohl'schen mittleren Karbonatgesteinen.

Um das Elementspektrum der untersuchten Karbonatgesteine in seiner Relation zur mittleren Elementverteilung der kontinentalen Oberkruste und die Verteilung der Elemente innerhalb des Substrates besser charakterisieren zu können, wurden die auf Al normierten Elementverhältnisse von Karbonatgesteinen und einem mittleren Tonstein (nach Turekian & Wedepohl, 1961, Wedepohl 1991) untersucht. Dieser wird näherungsweise als repräsentativ für die mittlere Oberkruste und gleichzeitig für die detritischen Komponenten im Substrat angesehen. Die durch die Normierung errechneten Anreicherungsfaktoren sind in Abbildung 4.3 graphisch dargestellt.

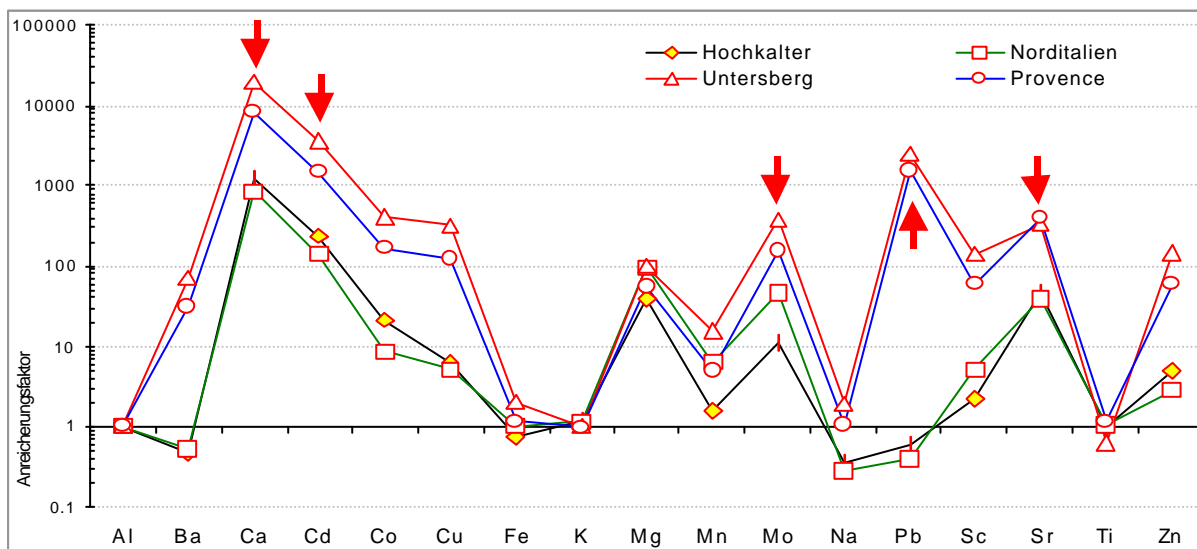


Abbildung 4.3: Graphische Darstellung der mittleren Al-normierten Anreicherungsfaktoren in den Karbonatgesteinen von fünf Probenkollektiven (Untersberg, Hochkalter, Höllengebirge, Provence, Norditalien) und dem Gesamtkollektiv. Die Pfeile indizieren besonders hohe EF.

Aus Abbildung 4.3 ist ersichtlich daß die Elemente Ca, Cd, Mo, Pb und Sr gegenüber dem mittleren Tonstein mit den höchsten Faktoren angereichert sind. Für zwei dieser Elemente, Ca und Sr ist die hohe Anreicherung unmittelbar mit den hohen Konzentrationen in den Karbonatgesteinen erklärbar. Die Elemente Cd, Mo und Pb liegen im Substrat in relativ geringen Konzentrationen vor und sind dennoch hoch angereichert. Das ist einerseits eine Folge der im Vergleich zum Tonstein sehr geringen Gehalte typischer „Detrituselemente“ (v. a. Al), andererseits ein Hinweis auf einen Einbau des überwiegenden Teils dieser Elemente im Karbonatgitter. Wären sie nur an die detritischen Komponenten gebunden, müßten die Anreicherungsfaktoren um den Wert 1 streuen, wie etwa bei den Elementen Fe, K, Na, Sc und Ti. Letztere stecken überwiegend in den detritischen Komponenten der Karbonatgesteine. Faktoren <1 , etwa für Ba (0.5) und Na (0.3 bis 0.4), deuten auf eine präsedimentäre Verarmung des Detritus an diesen Elementen, etwa durch Verwitterung, hin. Nähere Informationen zum Elementinhalt der detritischen Komponenten in den Karbonatgesteinen findet sich im folgenden Kapitel.

Trotz der unterschiedlichen Interpretationsmöglichkeiten für die Anreicherungsfaktoren in Karbonatgesteinen sind diese schon als bloße Tatsache interessant. Denn sie kennzeichnen die bereits ohne bio- oder anthropogenen Einfluß im Substrat gegenüber dem lithogenen Hintergrund vorliegenden Anreicherungen, die sich durchaus in die Biofilme durchpausen können. Zu beachten ist hierbei, daß bereits der Einbau der meisten Elemente bei der biogenen Karbonatbildung unter biologischem Einfluß erfolgte.

4.2.3. Elementinhalt der detritischen Komponenten im Substrat

Aus insgesamt 11 Substratproben wurden durch sorgfältige Dekalzifikation (vgl. Kapitel 2.1) die nichtkarbonatischen detritischen Komponenten isoliert und mittels ICP-OES auf ihren Elementinhalt untersucht. Bei einigen Proben verlief die Dekalzifikation unvollständig, vermutlich wegen einer stark dolomitischen Komponente der Karbonatgesteine. Diese sind nachfolgend nicht berücksichtigt. Der charakteristische Elementinhalt der detritischen Komponenten und eines mittleren Tonsteins ist in Tabelle 4.3 dargestellt.

Tabelle 4.3: Darstellung der mittleren und medianen, minimalen und maximalen Elementkonzentrationen aus detritischen Komponenten von Karbonatgesteinen. Ebenfalls dargestellt sind die Standardabweichung und die mittlere Tonsteinzusammensetzung. Alle Angaben in $\mu\text{g/g}$.

Element	Median	Mittelwert	Minimum	Maximum	Standardabw.	mittl. Tonstein
Al	27163	51085	753	155675	52568	78000
Ba	279.5	406.3	73.8	1844.3	410.2	668
Ca	13167	25280	134	163264	38291	29450
Cr	70	88	6	205	61	90
Cu	82	88	31	206	50	45
Fe	28369	39920	3043	155802	40582	48000
K	9171	19356	117	73099	23228	28650
Mg	4384	8468	76	27341	8948	16000
Mn	70	94	11	259	68	850
Na	1829	4904	802	15165	5452	25670
Sc	2.1	4.4	<0.06	19.5	5.8	7.0
Sr	39	56	4	223	52	316
Ti	1767	3034	176	10581	3079	4600
Zn	103	134	13	472	125	160

Wie aus Tabelle 4.3 hervorgeht, entspricht der mittlere Elementinhalt der detritischen Komponenten im wesentlichen der Zusammensetzung eines mittleren Tonsteins. Einen Vergleich zwischen detritischen Komponenten und einem mittleren Tonstein veranschaulicht Abbildung 4.4. Die gegenüber der Tonsteinzusammensetzung nur wenig geringeren Konzentrationen der leicht mobilisierbaren Elemente K und Na belegt einerseits einen leichten Einfluß präsedimentärer Verwitterung auf die detritischen Partikel, andererseits das Vorliegen noch weitgehend intakter Silikatphasen.

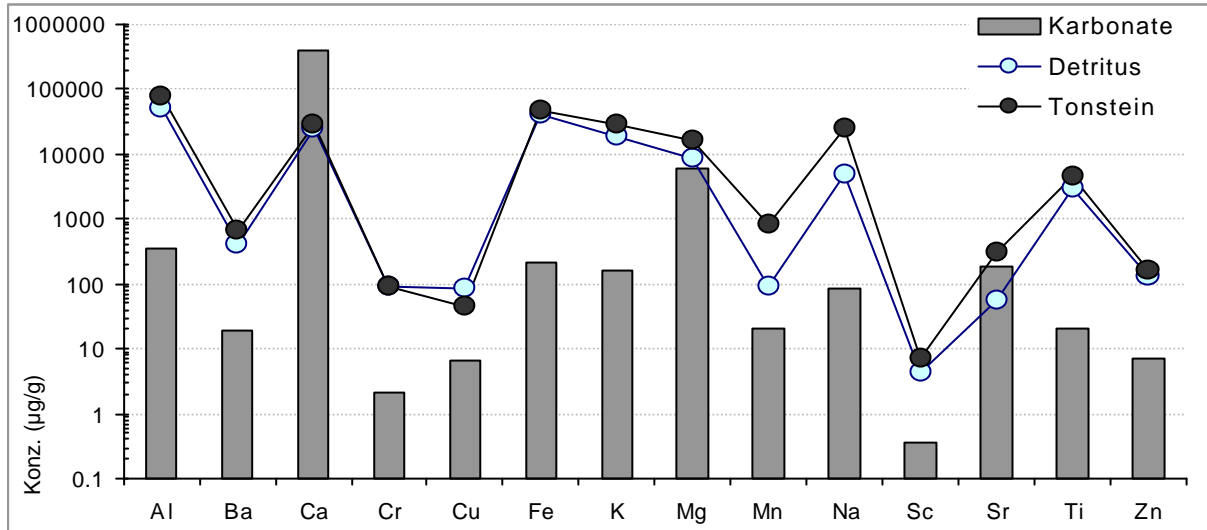


Abbildung 4.4: Gegenüberstellung der mittleren Elementkonzentrationen (in µg/g) in den Karbonatgesteinen, ihren residualen, detritischen Komponenten und einem mittleren Tonstein.

Um die Elementverteilungen in detritischen Komponenten und mittlerem Tonstein genauer zu charakterisieren, wurden die Konzentrationsverhältnisse von Detritus und Tonstein nach

(Formel 4.5)
$$EF = \frac{C_{\text{Detritus}}^{\text{Element}} / C_{\text{Detritus}}^{\text{Al}}}{C_{\text{Tonstein}}^{\text{Element}} / C_{\text{Tonstein}}^{\text{Al}}}$$

auf Al normiert. Die Anreicherungsfaktoren geben in diesem Fall an, welche Elemente in den detritischen Komponenten gegenüber dem (globalen) lithogenen Hintergrund angereichert, bzw. welche verarmt sind. Einen Überblick über die Anreicherungsfaktoren aller hier untersuchten Proben von detritischen Komponenten gibt Abbildung 4.5.

Wie aus dieser Abbildung hervorgeht, sind die Anreicherungsfaktoren des Detritus gegenüber Tonstein generell moderat. Nur bei wenigen Elementen erreichen oder überschreiten sie den Wert **10** (z. B. Cu) oder unterschreiten den Wert **0,1** (z. B. Na). Wie die Medianwerte belegen, streuen die Anreicherungsfaktoren für die Mehrzahl der Elemente (Ca, Fe, K, Mg, Sc, Ti, Zn) relativ eng um den Wert **1**. Auch die Anreicherungsfaktoren können (neben den absoluten Konzentrationen, vgl. Abbildung 4.4) somit als Indiz für eine gegenüber dem lithogenen Hintergrund wenig veränderte Zusammensetzung der detritischen Komponenten gewertet werden.

Interessant in diesem Zusammenhang, wenn auch etwas außerhalb der Fragestellung dieser Arbeit, ist auch die hohe Übereinstimmung zwischen der *heutigen* und der *historischen*, i. e. im Bildungszeitraum der untersuchten Karbonatgesteine (Trias - Kreide) herrschenden Zusammensetzung eines mittleren Tonsteins. Damit scheinen Karbonatgesteine als Archiv für atmosphärische und eingeschwemmte Partikel verwendbar zu sein (vgl. Bausch 1980).

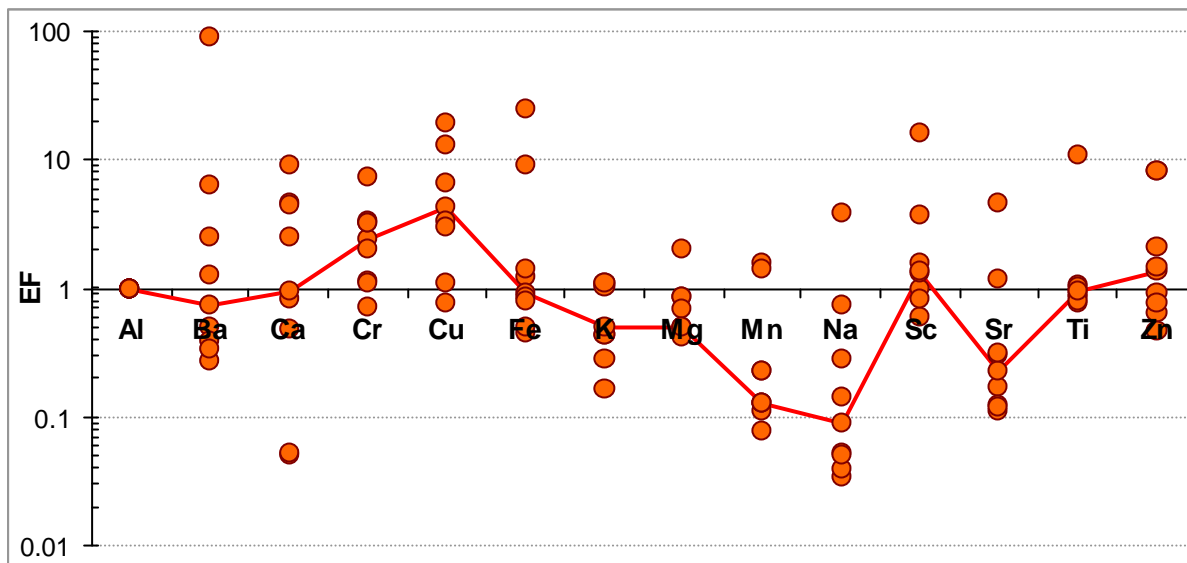


Abbildung 4.5: Anreicherungsfaktoren (EF) von detritischen Komponenten gegenüber einem mittleren Tonstein, normiert auf Al. *Punkte:* EF aus gemessenen Einzelwerten. *Linie:* Median aus einzeln berechneten Anreicherungsfaktoren.

Die Elementkonzentrationen im Karbonatgitter (C_{Gitter}) wurden durch Abzug der an Detritus gebundenen Gehalte berechnet. Hierfür wurde die Formel

$$(Formel 4.6) \quad C_{Gitter} = C_{gesamt} - \left(\frac{M_{Detritus} \times C_{Detritus}}{100} \right)$$

verwendet, d. h. es wurde der relative Konzentrationsanteil der detritischen Komponenten im Substrat ermittelt (über den Massenanteil der Residualkomponenten, $M_{Detritus}$ in % sowie deren Elementkonzentrationen, $C_{Detritus}$) und von der Gesamtkonzentration im Substrat subtrahiert. Die anteiligen Konzentrationen für detritische Komponenten und Karbonatgitter sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Die zugehörigen Werte finden sich in Tabelle 4.4.

Wie aus der Abbildung 4.6 hervorgeht, verteilen sich die dargestellte Elemente in sehr unterschiedlicher Weise auf Karbonatgitter bzw. Detritus: Ca und Sr liegen zu überwiegenden Anteilen im Karbonatgitter vor. Auch Cd, Co, Mg und Mn zeigen im Karbonatgitter relativ zum Detritus noch signifikante Konzentrationen.

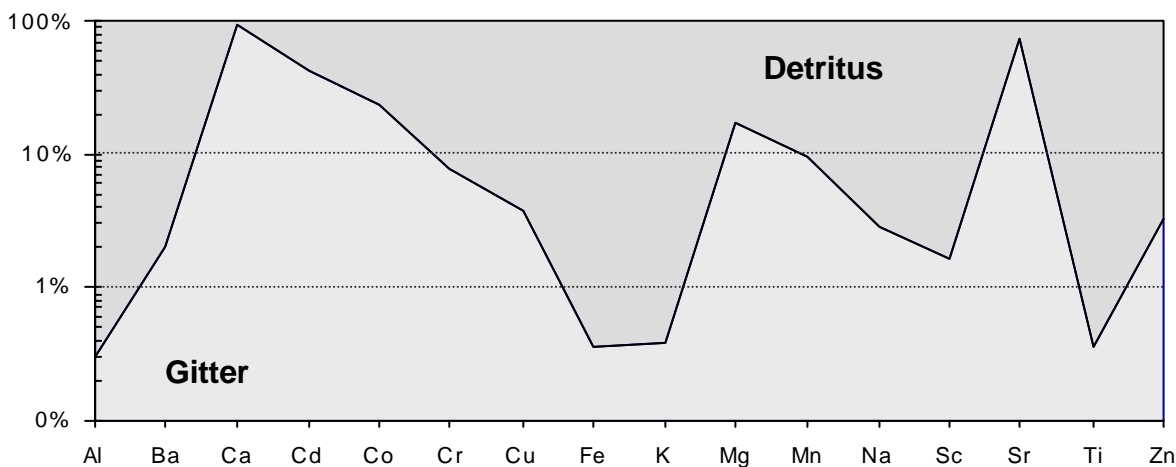


Abbildung 4.6: Darstellung der Konzentrationsanteile (in %) von Karbonatgitter und Detritus am Gesamtsubstrat für ausgewählte Elemente in 10 Kalksteinproben. Die Fläche in "Karbonatsignatur" stellt die mittleren Gitteranteile dar, die punktierte Fläche die mittleren Anteile der detritischen Komponenten.

In den detritischen Komponenten wesentlich höher konzentriert als im Gitter liegen die übrigen Elemente vor: besonders Al, Fe, K, Na, Sc und Ti sind im Detritus um den Faktor 10 bis 100 höher konzentriert, als im Karbonatgitter.

Tabelle 4.4: Mediane Konzentrationen in detritischen Komponenten und Karbonatgitter aus 10 Kalksteinen. Die Konzentrationen sind in $\mu\text{g/g}$ angegeben.

	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Sc	Sn	Ti	Zn
Konz. Detritus	81947	405	33912	1.57	16	130	108	44411	27042	11652	111	1551	10	54	4582	151
Konz. Gitter	242	8.3	396291	1.17	4.8	11	4.3	156	107	2441	12	45	0.2	146	16	5.0

Für die Elementverfügbarkeit für den Biofilm bedeutet das:

- Ca, Mg, Mn, Na, aber auch Schwermetalle wie Cd und Co werden bei der euendolithischen Lebensweise bei der Etablierung im Substrat unweigerlich durch die Auflösung des Karbonatgitters mobilisiert und stehen dem Metabolismus des Organismus zur Verfügung.
- Nährelemente wie K und Fe sind in den sporadisch im Substrat verteilten, wahrscheinlich meist silikatischen, i. d. R. schwer löslichen detritischen Komponenten konzentriert und stehen den Lithobionten bei der Platznahme im Substrat nicht unbedingt zur Verfügung.

Der Restanteil an eigentlich inkompatiblen Al im Gitter (ca. $250 \mu\text{g/g}$) deutet auf eine unvollständige Element-Ausbeute beim Herauslösen der detritischen Komponenten aus dem Substrat. Element-Verluste könnten durch Laugung an den Partikeln durch die verwendete Essigsäure oder Verluste der Feinstfraktion beim Zentrifugieren und Filtern verursacht worden sein (vgl. Kap. 2.1). Wie sich der Elementinhalt der beiden Quellen des Substrates auf die geochemische Zusammensetzung des Biofilms auswirkt, ist im nachfolgenden Kapitel 4.2.4 dargestellt

4.2.4. Elementinhalt der Biofilme

Eine der grundlegenden Eigenschaften lebender Zellen, also auch der Mikroorganismen, ist die Fähigkeit, anorganische und organische Ionen und Moleküle gegen ein Konzentrationsgefälle aus einem Medium aufzunehmen. Generell treten in allen Lebewesen, von den Mikroorganismen bis hin zu höheren Pflanzen und Tieren, spezielle biologische Konzentrationseffekte auf. Es gibt sogar sogenannte „Akkumulator-Organismen“ (Bowen 1966), die besonders zur Absorption und Akkumulation bestimmter Elemente befähigt sind. Gerade Mikroorganismen sind in der Lage, Spurenelemente in Konzentrationen anzureichern, die um einen Faktor von mehreren Hundert höher sind, als in den Nährmedien (Kovalski 1977). Gleichzeitig können Mikroorganismen hohe Toleranzen gegenüber Co, Cu, Fe, Mo, U, V und Zn entwickeln.

Die allgemeine Beziehung zwischen der Produktion von Biomasse und der Konzentration bzw. Verfügbarkeit von essentiellen/toxischen Elementen ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

Deutlich wird in Abbildung 4.7 die unterschiedliche Rolle essentieller Elemente (d. h. solcher, die in bestimmten Konzentrationen für die enzymatisch gesteuerten Lebensprozesse des Organismus notwendig sind) und nicht essentieller oder toxischer Elemente (die im Stoffwechsel des Organismus verzichtbar oder unerwünscht sind). Während im ersten Fall (A in Abb. 4.7) ein Fehlen eines essentiellen Elementes zu Mangelerscheinungen führt, hat dies bei nicht essentiellen Elementen keinen nachteiligen Einfluß. Für beide Elementgruppen gibt es kritische Konzentrationen, die den Übergang vom Überfluß (Luxus) bzw. dem obersten Toleranzbereich zur Toxizität beschreibt.

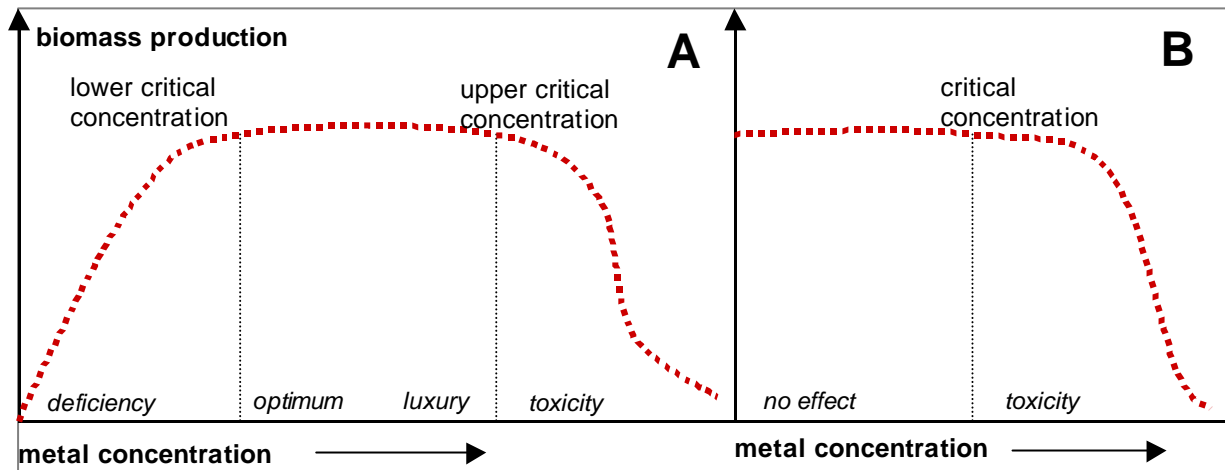


Abbildung 4.7: Beziehung zwischen der Biomasseproduktion von Mikroorganismen und der Konzentration essentieller (A, z. B. Cu) bzw. toxischer (B, z. B. Pb) Elemente (nach Alloway & Ayres 1993).

Im Folgenden sind die in den endolithischen Biofilmen gemessenen Elementkonzentrationen und die Anreicherung bzw. Verarmung gegenüber dem Substrat bzw. dem lithogenen Hintergrund dargestellt und, soweit möglich, nach Quellen differenziert.

Als Vergleichsmaßstab sind in Tabelle 4.5 (aus Köhler & Völsgen 1998) die 14 häufigsten, in der Trockensubstanz von mesophilen Mikroorganismen enthaltenen Elemente dargestellt. Die medianen Konzentrationen der in dieser Arbeit untersuchten Elemente K, Mg, Na, Ca, Fe, Cu, Mn und Mo sind ebenfalls aufgeführt:

Tabelle 4.5: Durchschnittliche Elementgehalte in % der Trockensubstanz von Mikroorganismen (aus Köhler & Völsgen, 1998) und mediane Elementkonzentrationen aus in dieser Arbeit untersuchten endolithischen Biofilmen.

Element	Bakterien	Pilze, Hefen	Biofilme, diese Arbeit
C	45-50	42-45	---
O	20-30	30-35	---
N	10-15	8-9	---
H	7-8	6-7	---
P	2-6	0.4-4.5	---
S	1-3	0.01-0.5	---
K	1-4.5	0.2-2.5	0.4
Mg	0.1-0.5	0.1-0.3	0.25
Na	0.5-1	0.01-0.5	0.05
Ca	0.01-1.1	0.1-1.4	0.4
Fe	0.02-0.2	0.01-0.3	0.3
Cu	0.01-0.02	0.002-0.01	0.003
Mn	0.001-0.01	0.0005-0.0007	0.02
Mo	0.001-0.01	0.0001-0.0002	0.0002

Aus Tabelle 4.5 geht hervor, daß die medianen gemessenen Konzentrationen der meisten Elemente in endolithischen Biofilmen mit den zitierten Durchschnittsgehalten gut übereinstimmen. Ausnahmen stellen lediglich die gegenüber den Literaturwerten deutlich erhöhten Konzentrationen von Mn und Mo dar. Da diese Elemente von den in Tabelle 4.5 aufgeführten am ehesten technogener Herkunft sein dürften, wären ihre Konzentrationen in den Biofilmen als Reaktion auf erhöhte atmosphärische Einträge dieser Elemente erklärbar.

In der nachfolgenden Abbildung 4.8 sind für 18 Elemente deren typische mediane Konzentrationen in endolithischen Biofilmen auf Karbonatoberflächen dargestellt:

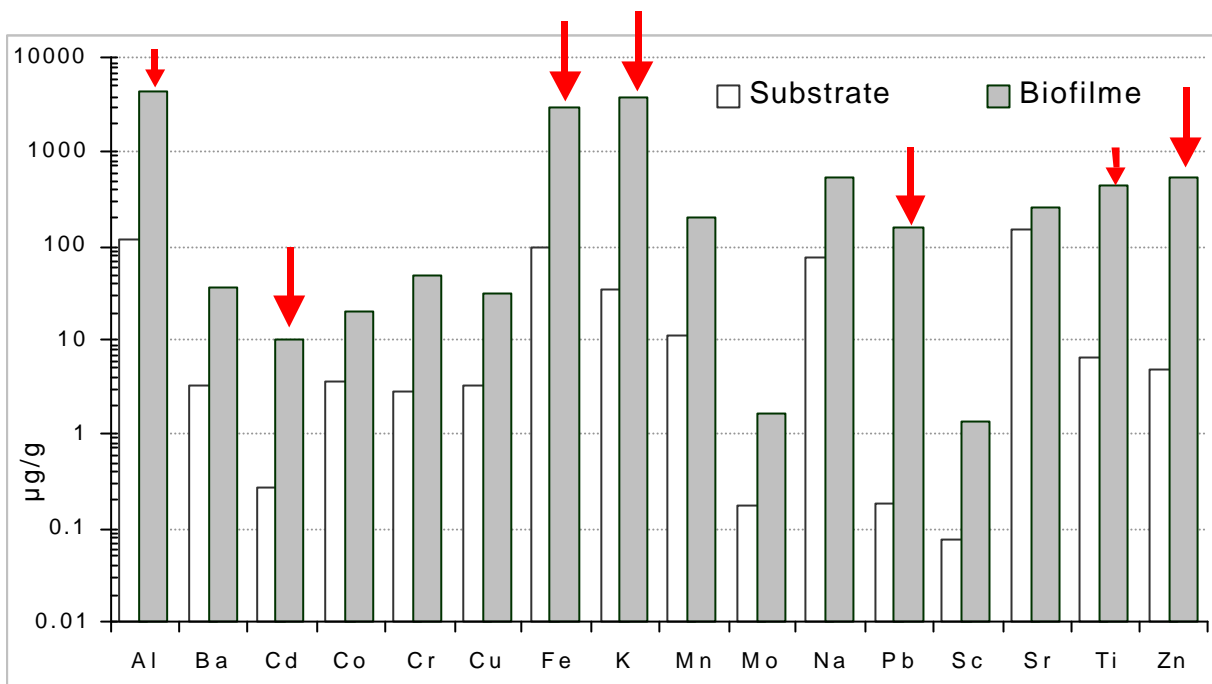


Abbildung 4.8: Mediane Elementkonzentrationen (in $\mu\text{g/g}$) von Karbonatgesteinsproben (helle Säulen) und karbonatfrei gerechneten Biofilmproben (dunkle Säulen, $N = 52$) aus allen Arbeitsgebieten. Die Elemente den am deutlichsten erhöhten Elementkonzentrationen in den Biofilmen sind mit Pfeilen gekennzeichnet: Dabei indizieren die größeren Pfeile Nährstoff- und technogene Elemente, die kleineren typische detritische Elemente.

In Abbildung 4.8 sind pauschal Medianwerte von Elementkonzentrationen in Biofilmen und Substraten aus allen Arbeitsgebieten dargestellt. Sie zeigen daß endolithische Biofilme ein ausgeprägtes, hohes, relativ wenig differenziertes bioakkumulatives Moment besitzen. Die Grundlage der Daten sind Multielementbestimmungen von Biofilm- und Substratproben, wobei die Biofilme über das Ca-Verhältnis der jeweils zusammengehörigen Probenpaare karbonatfrei gerechnet wurden (vgl. Formel 4.1). Hinsichtlich ihrer Verteilung lassen sich die dargestellten Elemente in *zwei* Gruppen einteilen:

- *Elemente mit deutlicher höheren Konzentrationen im Biofilm:* Hierzu gehören v. a. Al, Cd, Fe, K, Mn, Mo, Pb, Sc, Ti und Zn. Die typischerweise technogenen Elemente Co, Cr und Cu zeigen ebenfalls, wenn auch in geringerem Maße, gegenüber dem Substrat erhöhte Konzentrationen in den Biofilmen. Für Fe, K und evtl. Mn beruhen die hohen Konzentrationen auf deren Rolle als Makronährstoffe (vgl. Tabelle 4.5), die aufgrund ihrer physiologischen Bedeutung in den Zellen akkumuliert werden. Zn ist sowohl im Substrat in relativ hohen Konzentrationen verfügbar, als auch ein zusätzlich aus der Atmosphäre eingetragenes technogenes Element. Die hohen Konzentrationen im Biofilm können demnach auf eine Überfrachtung der Karbonatoberflächen mit Zn zurückgeführt werden, der die aktiven Selektions- bzw. Abwehrmechanismen der Biofilme nicht mehr gewachsen sind. Gleiches gilt für die ökotoxischen Elemente Cd und Pb. Interessant sind die gut korrelierenden Konzentrationen von Al, Sc und Ti, die den deutlichen Einfluß atmosphärischer und residualer detritischer Partikel auf das Elementspektrum in endolithischen Biofilmen widerspiegeln.

- Elemente mit ähnlichen Konzentrationen in Biofilm und Substrat:* Zu dieser Gruppe gehören die Elemente Ba, Ca, Mg, Na und Sr. Diese Elemente sind in geringen Konzentrationen nicht besonders toxisch für die Biofilme. Teilweise fungieren sie als essentielle Mikronährstoffe. Dabei kann der Bedarf der Mikroorganismen jedoch bereits mit geringsten Konzentrationen abgedeckt werden (vgl. Abbildung 4.7 und Tabelle 4.5). Da sie generell im Substrat in hohen Konzentrationen vorliegen, wirkt ihre Verfügbarkeit keinesfalls limitierend auf das Prosperieren der Biofilme. Da sie zudem unter atmosphärischen Bedingungen sehr mobil sind, werden sie weder gegenüber dem lithogenen Hintergrund angereichert, noch aus dem Biofilm ferngehalten. Beide Prozesse wären mit Energieaufwand verbunden und somit „strategisch“ nicht sinnvoll. Ein gewisser *Sonderfall* ist Ca, das im medianen Substrat *deutlich höhere* Konzentrationen als in den Biofilmen aufweist. Seine „Verarmung“ im Biofilm liegt vermutlich daran, daß es im Substrat im Überfluß, d. h. in Konzentrationen weit jenseits des Bedarfes oder der Toleranz der Biofilme vorhanden ist und der Einbau in den Biofilm entsprechend gedrosselt werden muß.

Abbildung 4.9 zeigt aus zwei Normierungen errechnete mittlere Anreicherungsfaktoren und die medianen Elementkonzentrationen in Biofilmen. Die Anreicherungsfaktoren (EF) von Biofilmen zu einem mittleren Tonstein wurden nach Formel 4.3 berechnet, die für EF von Biofilmen zum Substrat nach Formel 4.4. Informationen über die geobiochemisch bedingten stofflichen Veränderungen an der Karbonatoberfläche liefern v. a. die EF Biofilm/Substrat. Deutlich ist die Anreicherung von Cd, K, Pb und Zn erkennbar, die gegenüber dem Substrat, im Fall des Elementes K (essentielles Nährstoffelement!) sogar über das K/Al-Verhältnis im lithogenen Hintergrund hinaus angereichert werden.

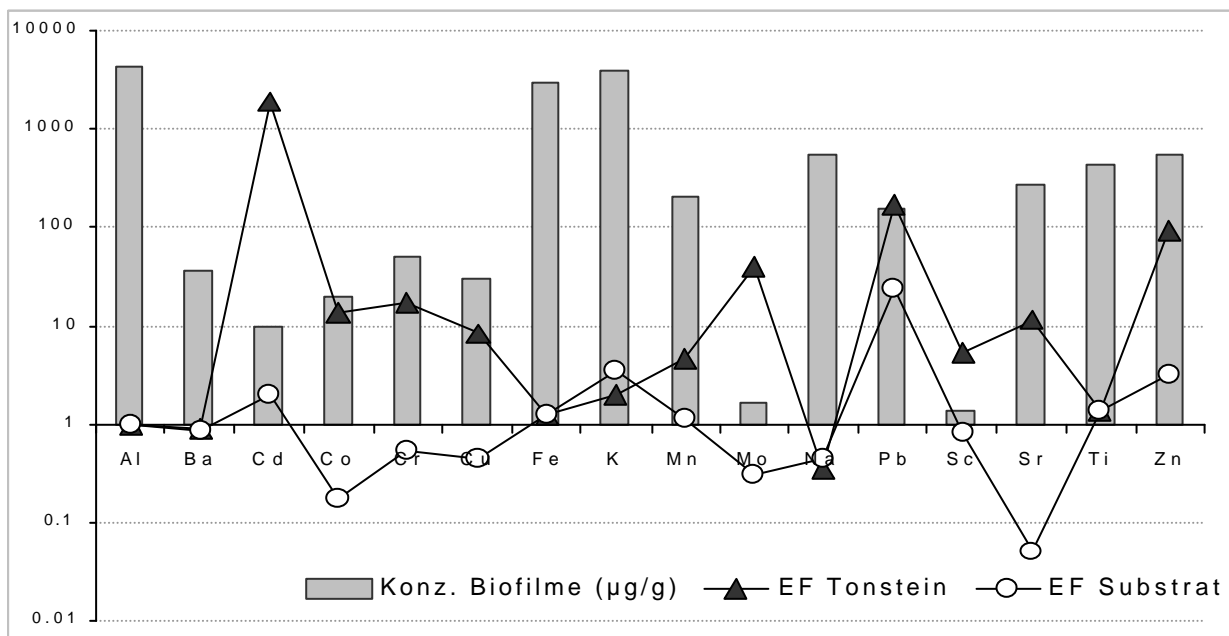


Abbildung 4.9: Mediane, substratfrei gerechnete Elementkonzentrationen in Biofilmen (in µg/g) und mittlere Anreicherungsfaktoren (EF) aus zwei Normierungen. Dreiecke: Normierung der Elementkonzentrationen der Biofilme auf einen mittleren Tonstein, Kreise: EF Biofilm/Substrat. Normierungselement ist in beiden Fällen Al (EF = 1).

Auch wenn für diese Elemente die Anreicherungsfaktoren nicht extrem groß sind, weisen sie z. T. im Biofilm vergleichsweise hohe Konzentrationen auf (bes. Fe, K, Pb und Zn) und erfahren so gegenüber dem Substrat die höchste *absolute* Konzentrationszunahme (vgl. Abbildung 4.8).

Die deutlich höheren EF vieler Elemente gegenüber dem lithogenen Hintergrund (mittlerer Tonstein) sind zum Teil substrat-intrinsische, durch dessen geringe Al-Gehalte verstärkte Schein-Anreicherungen. Einen wesentlichen Beitrag leisten aber auch über den atmosphärischen Pfad eingetragene, technologische Elemente, die im Biofilm akkumuliert werden und zu Anreicherungen gegenüber dem natürlichen lithogenen Hintergrund führen können. Zu dieser Elementgruppe gehören v. a. Cd, Pb und Zn.

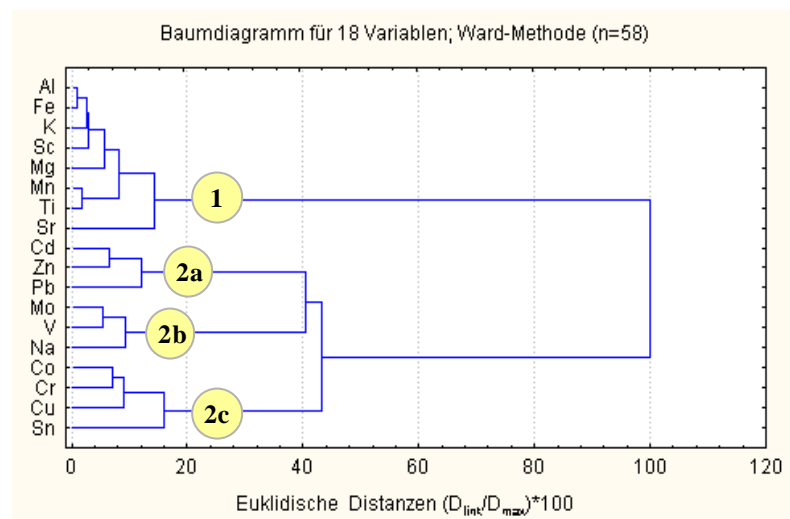


Abbildung 4.10: Dendrogramm der Elementkonzentrationen von 58 Proben endolithischer Biofilme. Die Clusterung erfolgte nach der Ward-Methode.

Die Distanzen zwischen den Variablen sind als normierte euklidische Distanzen ($D_{\text{link}}/D_{\text{max}}$) dargestellt.

Vier Logische Cluster (1, 2a bis 2c) sind im Diagramm markiert.

Weitere Hinweise auf Herkunft und Verteilungsgesetze der in den Biofilmen nachweisbaren Elemente liefert eine statistische Auswertung mittels Clusteranalyse (vgl. Kap. 2.9). Hierbei werden die Elemente als Variablen betrachtet, die untereinander größere oder geringere Übereinstimmungen in ihrem Verteilungsverhalten aufweisen können. Vor der Clusterung wurden die Fälle (Werte) auf die Standardabweichung normiert (vgl. Kap. 2.9). Der mathematische Algorithmus zur Fusion der Cluster war hier die Ward-Methode. Das Ergebnis der Clusteranalyse ist in Abbildung 4.10 dargestellt.

Die im Dendrogramm dargestellten Variablen sind in zwei Hauptcluster gruppiert, von denen einer in drei Subcluster (2a bis 2c) zerfällt. Die Interpretation der Hauptcluster ist relativ naheliegend: Der Cluster 1 enthält ausschließlich lithogene Elemente, deren Zusammenhang im gemeinsamen Vorkommen in tonsteinähnlichen oder detritischen Phasen liegt. Sr ist gegenüber den anderen Elementen etwas distanziert, es dürfte als typisches Element des Karbonatgitters anderen Verteilungsmechanismen unterliegen, als die eher detritischen Elemente.

Die Cluster 2a bis 2c enthalten (mit Na als einziger Ausnahme) ausschließlich Elemente technologischer Provenienz. Die Interpretation der Subclusterung gelingt nicht vollständig. Möglicherweise werden sie in unterschiedlichen Phasen oder aus unterschiedlichen Transportrichtungen eingetragene. Die „Verwandtschaft“ von Mo und V mit Na ist möglicherweise ebenfalls ein Hinweis auf einen Eintrag über gemeinsame Phasen (z. B. geogene Tonmineralpartikel und organische Substanzen, an die sich während des Transportes feinste, schwermetallreiche Partikel agglomerieren).

Die genauen kausalen Ursachen dieser Gruppierung sind allerdings noch unklar. Eine zusätzliche, mögliche Erklärung könnten auch Selektionsprozesse der endolithischen Biofilme sein.

4.2.5. Ortsaufgelöste Elementanreicherungen und –verarmungen

4.2.5.1. ICP-MS mit Laserablation (LA-ICP-MS)

Zur Lokalisierung der Bereiche in den endolithischen Biofilmen, in denen spezifische Elemente gegenüber Substrat oder einem mittleren Tonstein angereichert oder verarmt sind, wurden mittels einer Laserablationseinheit (LA) Sequenzen aus 10-20 Meßpunkten auf einer Schnittfläche senkrecht zur Probenoberfläche „geschossen“. Das ablatierte Probenmaterial wurde in Form feinsten Partikel mit einem Argongasstrom in das Plasma der ICP-MS überführt, dort ionisiert und im Massenspektrometer analysiert. Die Ortsauflösung wurde durch den Durchmesser der Laser-Schußpunkte bestimmt, der ca. 30-50 µm betrug. So konnten mit relativ genauem Ortsbezug zur Oberfläche kleinste Probenmengen entnommen werden, in denen ein eingeschränktes Elementspektrum (hier: Al, Ca, Cd, Fe, Mg, Mn, Pb, Zn) mittels ICP-MS semiquantitativ bestimmt wurde (s. auch Kapitel 2.7.1).

Die primär mit dieser Methode gewinnbaren Daten sind „count rates“, die vom Gerät erstellten Zählraten für die vom Detektor gemessene Frequenz einer Masse. Da die genaue Probenmenge nicht bekannt ist (höchstens über Durchmesser und Tiefe des Ablationskraters grob abschätzbar) sind exakte Aussagen prinzipiell nur zu *Elementverhältnissen* (bzw. *Anreicherungsfaktoren*) möglich. Über einen externen Multi-Element-Standard (NIST 610), ein Glas mit genau bekannter Elementzusammensetzung, lassen sich über den Vergleich der Zählraten von Probe und Standard orientierende Aussagen zu Elementkonzentrationen treffen. Die für die Berechnung der Elementverhältnisse und die Normierung über einen mittleren Tonstein verwendete Formel ist in Kapitel 2.7.1 als Formel 2.5 dargestellt.

Die errechneten Anreicherungsfaktoren sind, da sie mit den Elementverhältnissen im mittleren Tonstein in Beziehung gesetzt werden, stark substratspezifisch. Um unterschiedliche Substrattypen untereinander vergleichbar zu machen, wurden die Al-normierten Verhältnisse von Meßpunkten zu für das Substrat möglichst repräsentativen Punkten im Gesteinsinneren („Distalpkt“, i. d. R. von der Probenoberfläche am weitesten entfernt) gebildet:

$$(Formel\ 4.7) \quad EF_{normiert}^{Meßpunkt} = \frac{(C^{Element} / C^{Al})_{Meßpunkt}}{(C^{Element} / C^{Al})_{Distalpkt}}$$

Die nachfolgenden Aussagen beziehen sich auf ein Kollektiv von 15 Proben von bereits lange exponierten, mit „reifen“ Biofilmen bedeckten Karbonatoberflächen aus den Nordalpen (Untersberg, Hochkalter, Hafelekar), den Südalpen (Rovereto) und der Provence (Luberon, St. Victoire). An hinsichtlich des Expositionalters datierten Proben aus Gletscherrückzugsgebieten am Dachstein wurden ebenfalls Laser-ICP-MS-Messungen durchgeführt, die jedoch im Kapitel 5 dargestellt werden. Insgesamt sind bei allen endolithisch besiedelten Proben deutliche Veränderungen der Elementzusammensetzungen an der Substratoberfläche und im Bereich des endolithischen Biofilms zu beobachten. In Abbildung 4.11 sind die ermittelten Anreicherungsfaktoren als Funktion der Tiefe (i. e. Abstand von der Grenzfläche zwischen endolithisch besiedeltem Substratum und Atmosphäre) zusammengestellt.

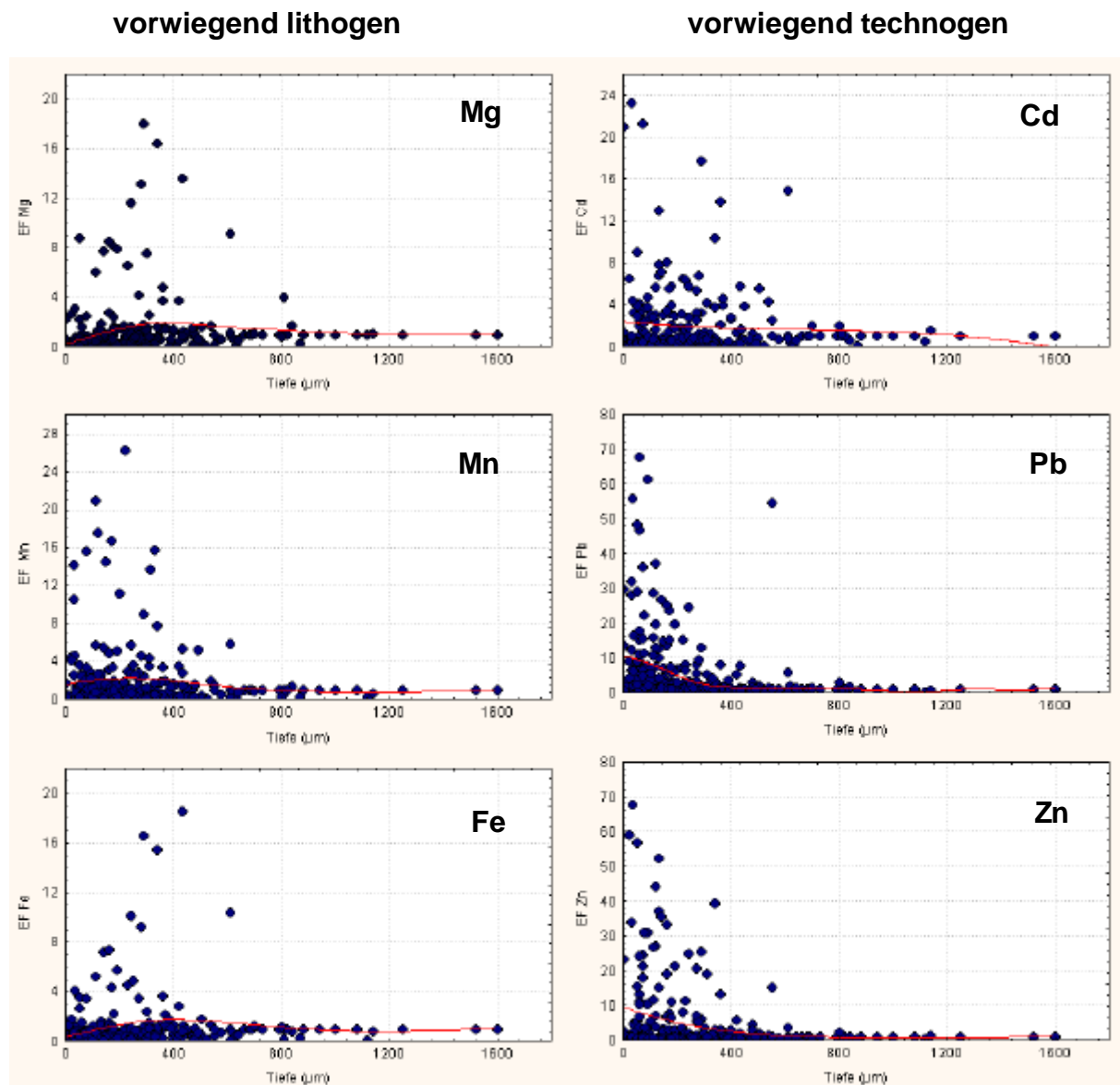


Abbildung 4.11: Scatterplots von ortsbezogenen Einzelmessungen der Laser-ICP-MS. Jeder Punkt stellt einen tiefenbezogenen Anreicherungsfaktor dar. Normierungen erfolgten auf Al und über den jeweils distalsten Punkt des jeweiligen Meßprofiles, um die Anreicherungsfaktoren unterschiedlicher Substrattypen vergleichbar zu machen.

Folgende Aussagen lassen sich ableiten:

- Sowohl Nährstoffelemente (Fe, Mg) als auch typische lithogene (Mn) und technogene Elemente (Cd, Pb, Zn) sind in den oberflächennäheren Bereichen der Laser-Meßprofile gegenüber dem lithogenen Hintergrund (mittlerer Tonstein) bzw. gegenüber dem biologisch unbeeinflussten Substrat angereichert.
- Lithogene und technogene Elemente zeigen unterschiedlich hohe Anreicherungsfaktoren. Deutlich höher fallen sie bei den technogenen Elementen, besonders bei Pb und Zn aus, was ein Hinweis auf den anthropogenen Impact auf die Elementzusammensetzung in endolithischen Biofilmen ist.

- Die Substrattiefe, in der die höchsten EF gehäuft auftreten (ca. 150 bis 300 μm unter der Probenoberfläche), entspricht etwa dem Bereich der höchsten Biomassekonzentration der endolithischen Biofilme, d. h. der Zone der Photobionten (vgl. Kap. 3.3.2.2, Abb. 3.21).
- Es ist somit wahrscheinlich, daß eine „reife“ endolithische Besiedlung morphologisch (durch die Vergrößerung der inneren Oberflächen) und biologisch (z. B. durch die EPS) Element-Sorptionsplätze erzeugt und rein anorganische Prozesse eher im Hintergrund stehen.

4.2.5.2. Analytik mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde

Die örtlich hochauflösende Bestimmung von Elementkonzentrationen mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS) kann sich im Gegensatz zu den LA-ICP-MS-Messungen nur auf das von den Lithobionten nicht beeinflusste Substrat beziehen. Messungen im Bereich biologischer Materialien sind nicht durchführbar. Die Gründe hierfür sind methodisch bedingt, eine detailliertere Darstellung dieser analytischen Methode findet sich in Kapitel 2.7.2. Somit ist die Methode geeignet, geochemische Veränderungen der mineralischen Phasen im Substrat im unmittelbaren Umfeld der Lithobionten zu untersuchen. Das gilt sowohl für Euendolithen als auch für „konstruktive“ Biofilme, die epilithische Krusten bilden. Hierbei wurde folgendes festgestellt:

- Gesteinsoberflächen, die von *euendolithischen* Biofilmen besiedelt sind, zeigen im Restsubstrat im Nahbereich des Biofilms keine meßbaren geochemischen Veränderungen gegenüber der durchschnittlichen Elementzusammensetzung des Substrates. Die Substratauflösung findet offenbar an einer quasi zweidimensionalen Grenzfläche statt. Nicht einmal im Bereich des Besiedlungsmaximums konnte eine pervasive, d. h. das Substrat im Umfeld der Lithobionten durchdringende, Alteration des Substrates beobachtet werden. Sollte sie existieren, dann höchstens in mittels EMS nicht mehr auflösbaren, Submikrometer-Schichten, welche unmittelbar an Lithobionten bzw. EPS grenzen.

Eine gute Illustration dieser Beobachtungen gibt Abbildung 4.12. Es handelt sich um ein „composite image“ der Probe 146 (Luberon, Provence) und gibt damit die mittlere Elementordnungsanzahl im Substrat als Grautonschattierung wieder. Das Substrat ist, wie der uniforme Grauton zeigt, sehr homogen aufgebaut. Die großen Photobiontenkolonien erscheinen in der Abbildung als dunkle Flächen nahe der Oberfläche (oben im Bild), tiefer im Substrat sind die kleinflächigen Querschnitte von Pilzhyphen erkennbar. An der Grenzfläche zu den Lithobionten ist das Substrat hinsichtlich seiner mittleren Elementzusammensetzung völlig unverändert. Die Grenzfläche selbst erscheint als abrupter, schlagschattenartiger Wechsel ohne Anzeichen auf graduell abgestufte, interaktive Prozesse.

- Die aus dem geochemischen Modell (Abbildung 4.1) abgeleitete Vermutung, daß an der Probenoberfläche bzw. im Biofilm atmosphärisches partikuläres Material lithogener Herkunft akkumuliert werden kann, konnte anhand der Ergebnisse von Probe P 89 (Chasmoendolithen, Untersberg, Salzburg) bestätigt werden: Hier sind im Bereich des Biofilms, der hier eine auf dem Substrat gesproßte Calcit-Kristallit-Schicht besiedelt, deutliche, klar mit der Präsenz von Mikroorganismen verknüpfte, biogene geochemische „Fingerabdrücke“ erkennbar. In Abbildung 4.14 sind Elementverteilungskarten („element maps“) für die Elemente Al, Fe, Mg und Si dargestellt. Die Si-reichen Partikel sind als große, rote Flächen erkennbar (Abb. 4.14D). Die hohen Korngrößen der Si-reichen Partikel deuten auf einen Einbau externen lithogenen Materials hin, da die detritischen Komponenten aus dem Substrat (als kleine rote Punkte rechts im „map“ erkennbar) um den Faktor 10 bis 100 geringe Durchmesser aufweisen. Es scheint also eine dauerhafte Anreicherung atmosphärisch eingetragener Partikel stattzufinden.

Die im Substrat sporadisch verteilten Partikel mit nachweisbaren Si-Gehalten korrelieren bei genauem Hinsehen mit schwachen Al-Signalen (vgl. Abb. 4.14A), entsprechen demnach den in Kapitel 4.1 geschilderten residualen, detritischen Komponenten im Substrat.

Die Elemente Al und Fe (Abb. 4.14A und B) sind im Substrat nur in sehr geringen Konzentrationen vorhanden, Al an detritische Partikel gebunden, Fe mehr oder weniger homogen im Substrat verteilt.

Deutlich höhere Konzentrationen sind sowohl für Al als auch Fe im Umfeld endolithischer Kolonien und an der Grenzfläche zwischen Substrat und Kristallitschicht nachweisbar. Während es sich bei letzterer um eine physikalisch-chemisch bedingte Anreicherung handeln könnte, ist die Anreicherung im Nahbereich der Endolithen mit hoher Wahrscheinlichkeit auf deren selektive Elementsorption und -inkorporation zurückzuführen. Ähnliches gilt für das Element Mg, welches in den selben Regionen angereichert ist, wie Al und Fe, im Gegensatz zu diesen Elementen aber gegenüber dem Substrat keine Konzentrationserhöhungen zeigt (siehe Abb. 4.13C).

Der Fe-Gehalt des Gesamtsubstrates wurde mittels ICP-OES gemessen und beträgt ca. 145 $\mu\text{g/g}$. Der Anteil der residualen Komponenten am Gesamtsubstrat liegt bei ca. 0.25 Gew.%, deren Fe-Konzentrationen bei etwa 11 500 $\mu\text{g/g}$. Hieraus ergibt sich (nach Formel 4.6) für das Karbonatgitter eine anteilige Fe-Konzentration von 116 $\mu\text{g/g}$. Demgegenüber beträgt die (karbonatfrei gerechnete) Fe-Konzentration der besiedelten Oberfläche 1 478 $\mu\text{g/g}$. Aufgrund dieses relativ hohen Konzentrationsgefälles ist ein Fe-Bezug des Biofilms ausschließlich aus dem Substrat unwahrscheinlich. Bestätigend können auch die Fe/Al-Verhältnisse, die für das Gesamtsubstrat 0.97, für die Kruste aber nur 0.57 betragen, gewertet werden: Der letztgenannte Wert korreliert gut mit dem Fe/Al-Verhältnis eines mittleren Tonsteines (0.61), was wieder für einen externen Fe-Eintrag spricht.

- Deutlich wird der biogene Einfluß auf die Elementzusammensetzung repräzipitierter Karbonate auch anhand der Probe 139 (Untersberg, Salzburg). Hier sind im Composite Image der EMP in wachstumsringartigen Strukturen im „Kielwasser“ kalkabscheidender Cyanobakterien (*Cyanostylon*, Bestimmung durch Prof. Dr. S. Golubic, Univ. Boston) deutliche Variationen der Elementzusammensetzung beobachtbar. In Abbildung 4.13 sind im unteren Bildteil als große, runde, dunkle Flächen einzelne Individuen von *Cyanostylon* zu erkennen. Die „Wachstumsrichtung“ ist (im vergrößerten Bildausschnitt) durch einen Pfeil angegeben. Durch kleine Pfeilspitzen markiert sind Beispiele der „Wachstumsringe“, d. h. im „composite image“ erkennbare Inhomogenitäten im präzipitierten Kalk. Deren Form paust deutlich die körperliche Ausbildung der Cyanobakterien nach. Ob es sich um geochemische oder kristallographische Inhomogenitäten handelt, konnte mittels EMS nicht geklärt werden. Mit der Auflösung des Gerätes (örtlich und hinsichtlich der Nachweisgrenzen) sind solch geringe relative Konzentrationsunterschiede im Submikrometerbereich nicht darstellbar.

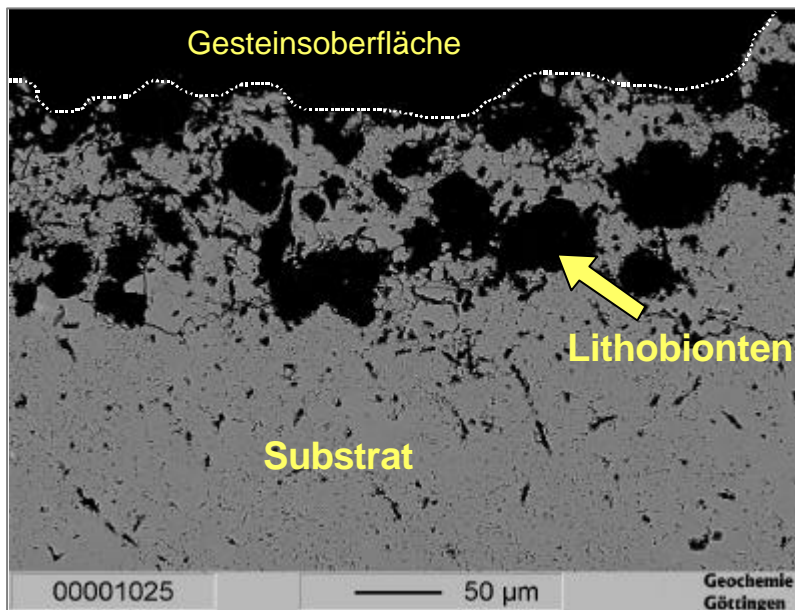


Abbildung 4.12: EMS-„Composite image“ eines euendolithischen Biofilmes aus der Provence (P 146, Luberon).

Deutlich ist der abrupte Übergang zwischen Substrat und Lithobionten erkennbar. Eine Zone nennenswerter Dicke mit einer graduellen geochemischen Alteration des Substrates im Nahbereich der Lithobionten existiert nicht.

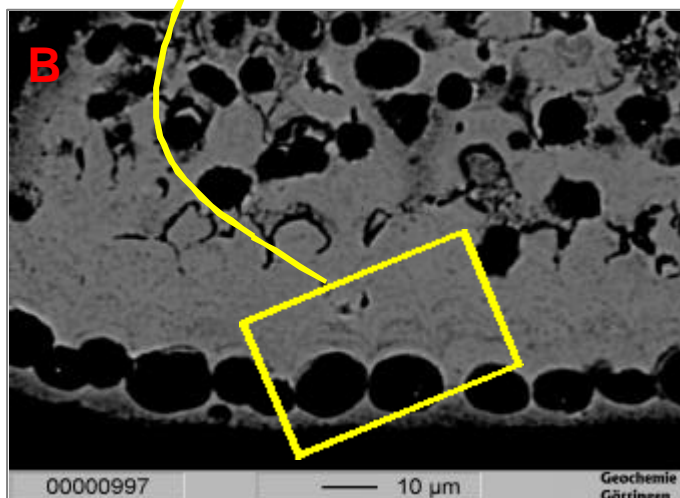
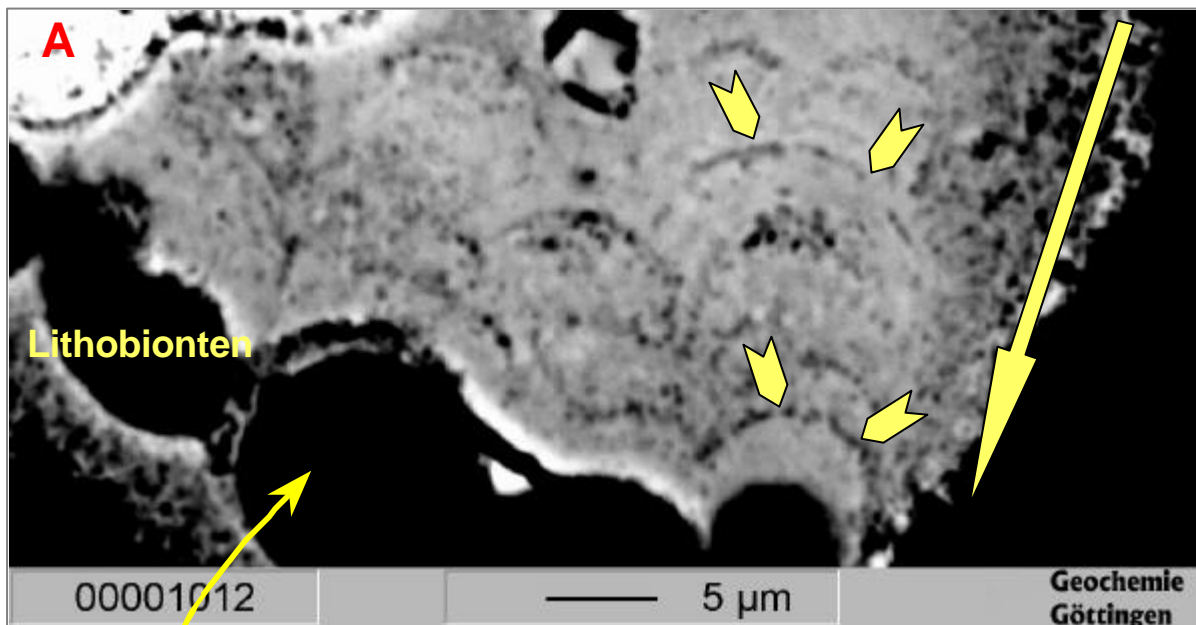


Abbildung 4.13: Composite image der EMS von „Wachstumsringen“ in biogen durch das Cyanobakterium *Cyanostylon* präzipitiertem mikrokristallinem Calcit.

A: Detailbild mit Lithobionten, der Wachstumsrichtung (Pfeil) und der Zellform deutlich nachgezeichneten Substratveränderungen (Pfeilspitzen)

B: Übersicht mit ungefähre Lage der Detailabbildung.

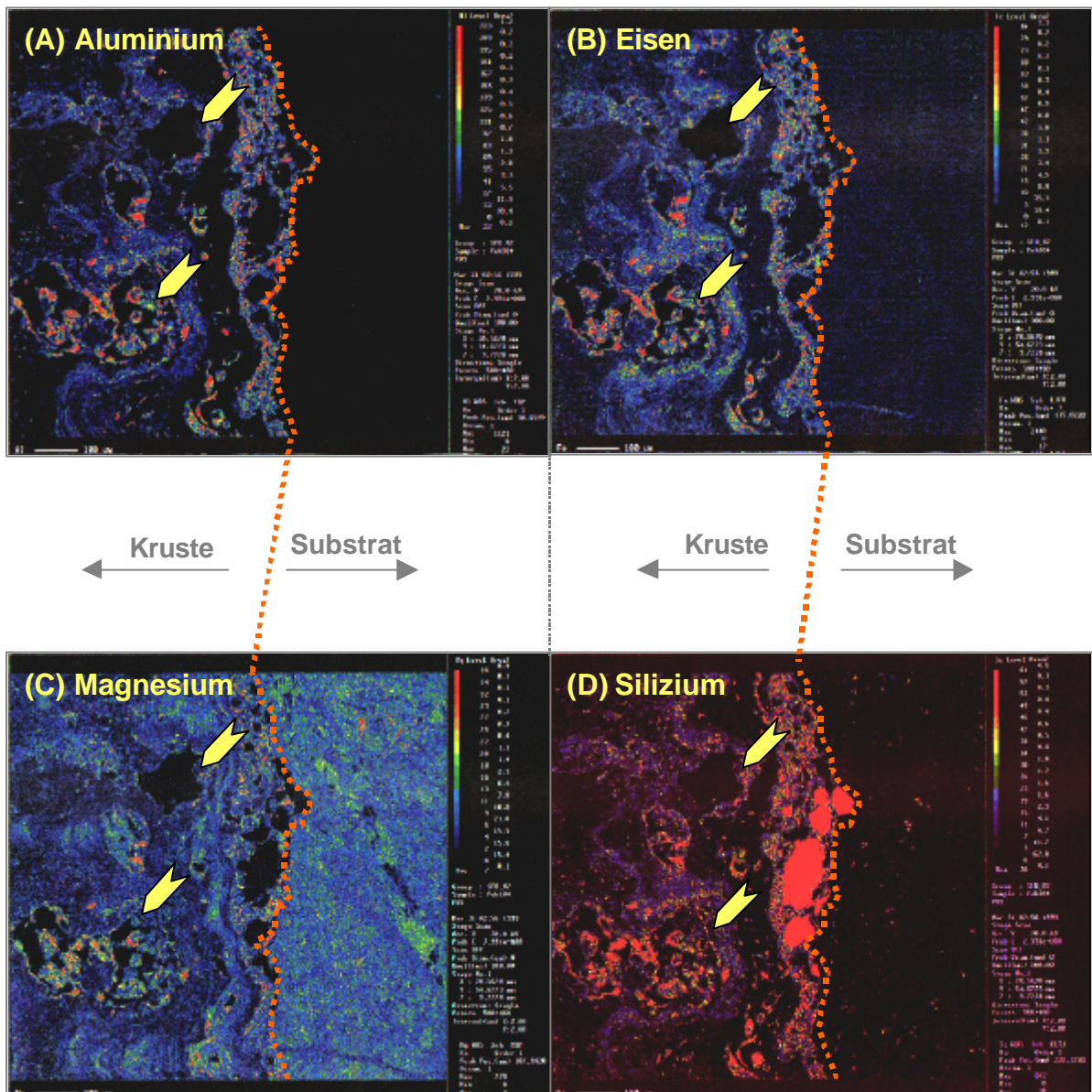


Abbildung 4.14: Mittels EMS erstellte Elementverteilungskarten (element maps) für vier Elemente (Al, Fe, Mg und Si, Abbildungen A - D) am Beispiel einer Probe mit einer biogen besiedelten Kruste aus Calcit-Kristalliten (Probe 89, Untersberg, Salzburg). Der Probenausschnitt ist jeweils identisch. Die gelbe, gestrichelte Linie deutet die ungefähre Lage der Grenzfläche zwischen Kruste und autochthonem Substrat an. Die Gesteinsoberfläche ist nicht mehr dargestellt, befände sich jedoch links unmittelbar außerhalb der Abbildungen. Größere Lithobiontenkolonien sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Maßstab: Horizontale Bildkante entspricht ca. 1 mm (Maßstabsbalken von 100 μm Länge befindet sich jeweils links unten in den Abbildungen).

Abbildung 4.15 (Probe 111, Hölleengebirge, Oberösterreich) zeigt eine stratifizierte, bis mehrere mm mächtige mikrostromatolithische Kruste auf dem Substrat. Im „composite image“ zeigt die Kruste sowohl strataspezifisch als auch im Vergleich zum autochthonen Substrat deutliche Variationen der mittleren Elementzusammensetzung. Diese Variationen sind zumindest z. T. ein Resultat der (bio)chemischen Aktivität, wie die deutliche Korrelation von besiedelten Bereichen und Änderungen der Elementzusammensetzung zeigen. Dem composite image gegenübergestellt sind Diagramme, welche absolute Elementkonzentrationen als Funktion der Tiefe darstellen, die aus einem Profil mit ca. 100 einzelnen Meßpunkten der EMS stammen. Die Ortsauflösung der Messungen betrug ca. 5 µm. Auch bei der Betrachtung der absoluten Konzentrationen der Elemente Al, Ca, Mg und Sr korrelieren deutliche Konzentrationsänderungen häufig mit der beobachtbaren Biomasseverteilung. Überdies könnten auffällige Elementanreicherungen ohne gegenwärtig vorhandene Biomasse „historische“ biogene Strukturen darstellen, die bestimmte Element-Selektionsmechanismen „eingefroren“ haben.

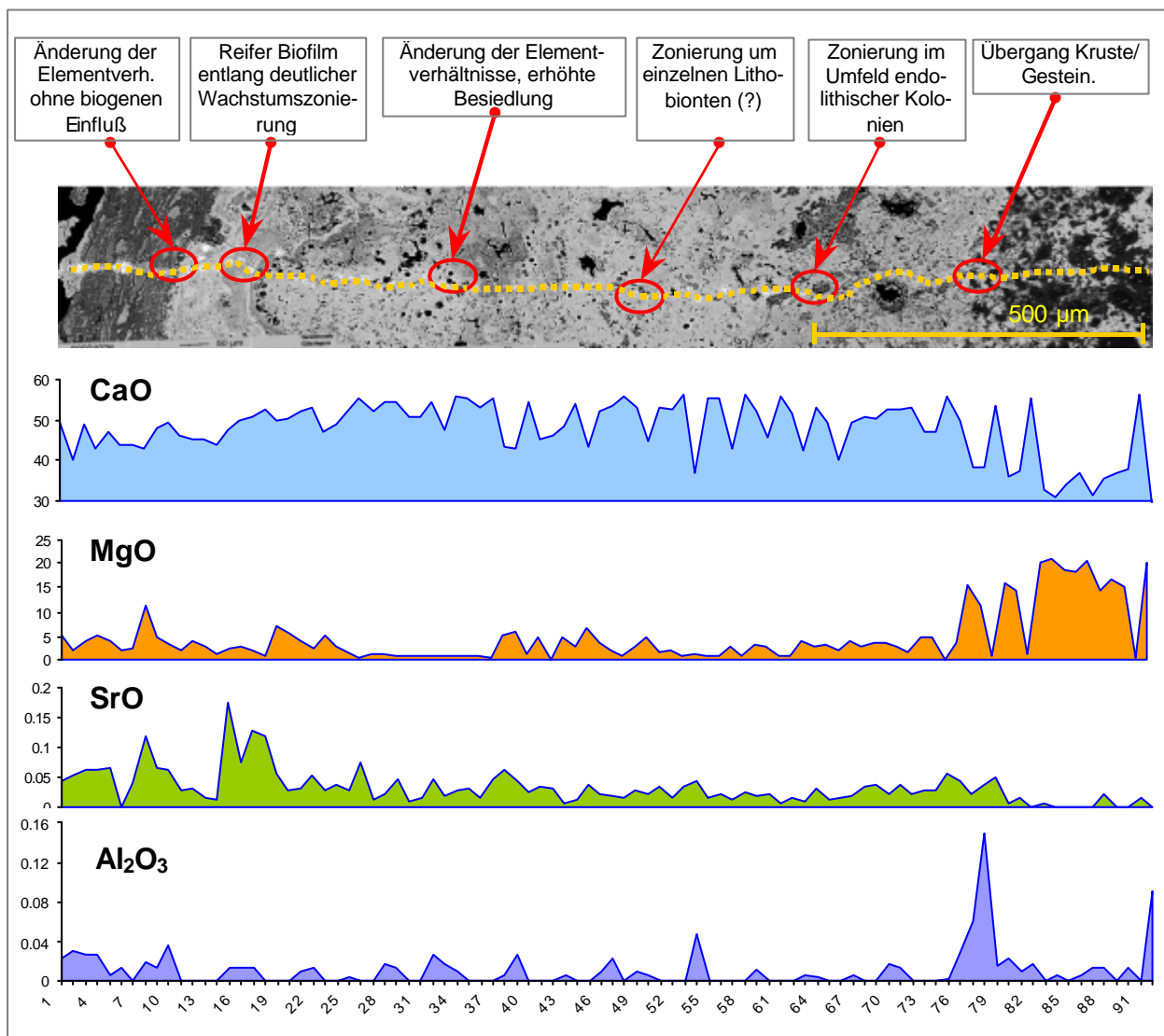


Abbildung 4.15: Ergebnisse der EMS-Untersuchungen an Probe 111 (Hölleengebirge, Oberösterreich): Ganz oben composite image eines Bereiches von der Gesteinsoberfläche (links) in das autochthone Substrat (rechts). In den Diagrammen darunter ist die Konzentration ausgewählter Elemente (y-Achse, in Gewichtsprozent) gegen die Tiefe bzw. Meßpunkte der EMS (x-Achse) aufgetragen.

4.3. Bilanzierende Betrachtung der Elementanreicherungen und –verarmungen

Die o. g. Kapitelüberschrift soll nicht die Darstellung eines quantitativen Modells für Elementflüsse in alpinen Ökosystemen verheißen. Es wird hier lediglich versucht, die gegenwärtigen Elementvorräte der Senke „endolithischer Biofilm“ einem über einen definierten Zeitraum gemessenen Gesamteintrag ausgewählter Elemente (Cd, Pb, Zn) gegenüberzustellen. Relevant sind diese Daten für die Frage, welche absoluten Elementmengen in den endolithischen Biofilmen gespeichert werden können und ggf. auch für detailliertere Bilanzen von Elementtransport und –deposition in alpinen Landschaften dienen können. Ein für das Thema dieser Arbeit interessanter und illustrativer Aspekt sind die Eintragsraten oberflächlich deponierter Mengen potentiell toxischer Elemente (Cd, Pb, Zn), gegen welche sich endolithische Biofilme in ihrer ohnehin extremen ökologischen Nische behaupten müssen.

Abbildung 4.16 zeigt eine stark vereinfachte Modellvorstellung des Immissionsumfeldes aus den nördlichen Kalkalpen. Diese Region wurde ausgewählt, weil hier Daten sowohl über die Elementinhalte endolithischer Biofilme auf Karbonatoberflächen, als auch aus dem nahegelegenen Attersee als zeitlich hochauflösender geochemischer Senke vorliegen.

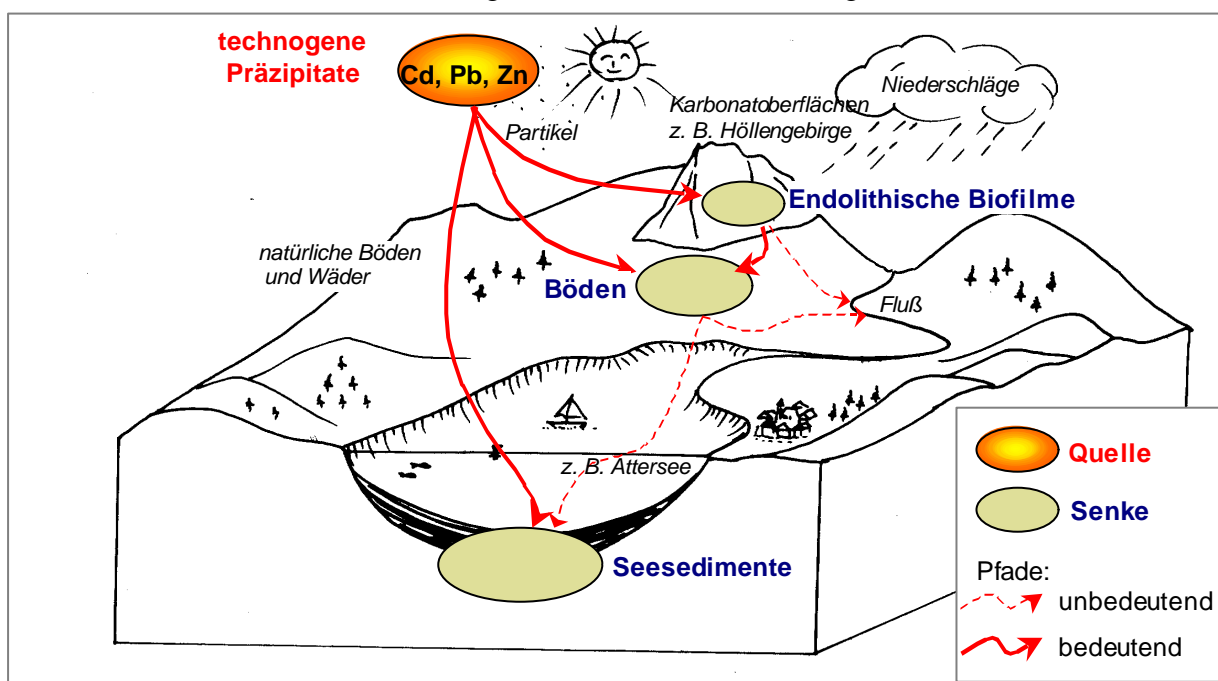


Abbildung 4.16: Stark vereinfachtes Schema von Quellen, Senken und Elementflüssen für Elemente vorwiegend technogener Herkunft in einem typischen alpinen Kalkgebirge und dessen Vorland.

Im Modellgebiet gibt es folgende relevante Quellen, Pfade und Senken (vgl. Abb. 4.16):

- Da es sich um eine industrieferne Region handelt, findet der Haupteintrag von technologischen Schwermetallen im wesentlichen über die Atmosphäre statt.
- Von der Quelle „Atmosphärien“ führt je ein direkter, quantitativ bedeutender Pfad zu den drei Hauptsinken: den natürlichen Böden und Wäldern, den für die Landschaft charakteristischen Voralpenseen und den makroflora-freien, endolithisch besiedelten Karbonatoberflächen (z. B. im Höllengebirge).
- Die Senke „Karbonatoberflächen“ ist hinsichtlich ihrer Retentionskapazität limitiert. Von den Karbonatoberflächen führt ein bedeutender sekundärer Pfad über oberflächlich abfließendes Regen- und Tauwasser in die Böden, wo der Großteil der mittransportierten Partikel längerfristig deponiert wird.

- Unter der Annahme einer dauerhaften Fixierung der in Böden eingetragenen Elemente sind die Pfade von Karbonatoberflächen in Flüsse (wegen der relativ seltenen morphologischen Situation eines direkten Kontaktes von größeren Karbonatoberflächen mit Flüssen) und von Böden in Flüsse (da kaum Bodenerosion stattfindet) hinsichtlich der Transportkapazität von eher geringer Bedeutung. Gleiches gilt für den Pfad über Flüsse in Seen (als endgültiger Senke), da im Einzugsgebiet des untersuchten Attersees nicht mit direkten anthropogenen Elementen in Flüsse gerechnet werden muß und die Zuflüsse des Attersees wegen ihrer vergleichsweise geringen Flächenausdehnung nur in geringem Maße als Sammler für atmosphärische Stäube dienen.

4.3.1 Fallstudie Attersee

Aufgrund der oben aufgelisteten Aussagen kann angenommen werden, daß die Summe der Elemententräge aus Böden (über Sickerwässer) und Flüssen in einen See deutlich geringer ist, als die direkt über die Atmosphäre eingetragenen Elementmengen. Sind zwei weitere Voraussetzungen - ein oligotropher Charakter des Sees und das Fehlen anthropogener Direkteinleitung - erfüllt, können Sedimentkerne aus dem See somit (zumindest orientierend) als Archiv für den *atmosphärischen* Elementenbeitrag herangezogen werden. Ein deutlicher Anstieg der Akkumulationsraten (ca. 1870 – 1880) verrät im Sedimentkern den Beginn der atmosphärischen Kontamination durch die fortschreitende Industrialisierung Mitteleuropas. In dieser Arbeit wurden Daten des Attersees aus Müller et al. (1983) verwendet. Der anthropogen bedingte Anstieg der Akkumulationsraten ist in Abbildung 4.17 deutlich zu erkennen.

Die Elementakkumulation pro Flächeneinheit wurde über folgende Rechenoperationen abgeschätzt: Primär wurden mittels zweier Datierungsmethoden, der ^{210}Pb -Methode und der ^{137}Cs -Methode im Sedimentkern Zeitmarken definiert (z. B. der ^{137}Cs -Peak der 60er Jahre, der den Höhepunkt der Wasserstoffbomben-Tests indiziert). Mittels dieser Zeitmarken ist nach Formel 4.8 eine Abschätzung der Sedimentationsrate (R_{Sed}) möglich:

$$\text{(Formel 4.8)} \quad R_{\text{Sed}} \text{ (cm / a)} = \frac{\text{Tiefe}_{\text{Kern}} \text{ (cm)}}{\text{Alter}_{\text{Kern}} \text{ (a)}}$$

Die Dichte (ρ) des Sedimentes ist über den Wassergehalt (WG), den Anteil (TS) und die Dichte (ρ_{TS}) der Trockensubstanz berechenbar:

$$\text{(Formel 4.9)} \quad \text{Volumen pro 1g Sediment (Vol}_{\text{Sed}}) = \frac{\text{WG}(\%)}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{\text{TS}(\%)}{\rho_{\text{TS}}}$$

$$\text{(Formel 4.10)} \quad \rho_{\text{Sed}} = \frac{1}{\text{Vol}_{\text{Sed}}}$$

Mittels der ebenfalls bestimmten Wassergehalte des Sedimentes und der Dichte der Trockensubstanz (sie wurde im oligotrophen Attersee als $2,4 \text{ g/cm}^3$, der mittleren Dichte von Kalkstein, angenommen) kann die flächenbezogene Akkumulationsrate (R_{A}) der Trockensubstanz berechnet werden.

$$\text{(Formel 4.11)} \quad R_{\text{A}}^{\text{TS}} \text{ (gcm}^{-2}\text{a}^{-1}) = \rho_{\text{Sed}} \text{ (g / cm}^3) \times R_{\text{Sed}} \text{ (cm / a)}$$

Aus den Akkumulationsraten der Trockensubstanz (TS, in g/a) und der Konzentration (C) der Elemente Cd, Pb und Zn im Sediment (in $\mu\text{g/g}$) werden deren jährliche Akkumulationsraten (R_A) berechnet (vgl. Abbildung 4.17):

$$\text{(Formel 4.12)} \quad R_A^{\text{Element}} (\mu\text{gcm}^{-2}\text{a}^{-1}) = R_A^{\text{TS}} (\text{gcm}^{-2}\text{a}^{-1}) \times C^{\text{Element}} (\mu\text{g} / \text{g})$$

Je nach Bezugstiefe kann der Zeitraum, für den die gesamte Elementakkumulation bestimmt werden soll, festgelegt werden. Für den Zeitraum seit Beginn der industriellen Revolution können diese flächennormierten Elementinhalte der Seesedimente als Näherung der technogenen Eintragungsmengen über den atmosphärischen Pfad gewertet werden.

Die natürlich in lithogenen/pedogenen Stäuben enthaltenen Konzentrationsanteile an Cd, Pb und Zn traten bei fortschreitender Industrialisierung gegenüber den anthropogenen Einträgen stark zurück (Heinrichs & Brumsack 1997). Die Elementvorräte der Attersee-Sedimente stellen somit jene Mindest-Elementmengen dar, die im Betrachtungszeitraum (hier von ca. 1820 bis heute) auf endolithisch besiedelten Karbonatoberflächen deponiert wurden.

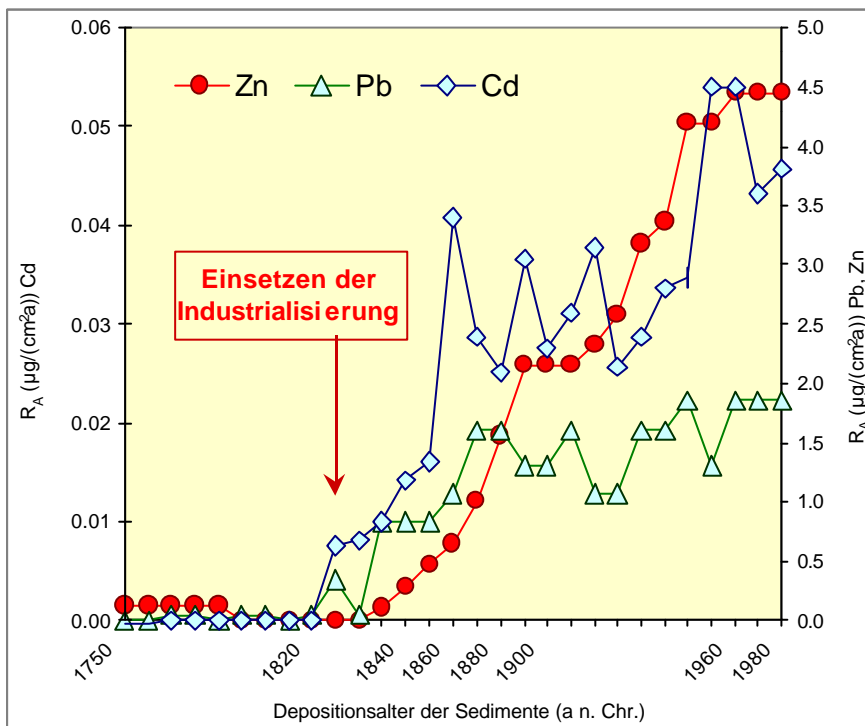


Abbildung 4.17: Akkumulationsraten (R_A) von Cd, Pb und Zn nach Abzug des geogenen Hintergrundes in Sedimenten des Attersee, Oberösterreich. Deutlich ist der Anstieg der Elementakkumulation nach dem Einsetzen der Industrialisierung nach 1820 erkennbar (Pfeil). Daten aus Müller et al. (1983).

In Abbildung 4.18 sind die für den Attersee und Biofilme aus den nördlichen Kalkalpen berechnete Vorräte der Elemente Cd, Pb und Zn (als Produkt der karbonatfrei gerechneten Elementkonzentrationen in der Biomasse und den bildanalytisch gemessenen Biomassen pro Einheit Gesteinsoberfläche) dargestellt. Beachtenswert sind die hohen Verhältnisse zwischen den Vorräten in den Seesedimenten (d. h. dem atmosphärischen Gesamteintrag) und den Vorräten in den Biofilmen. Offenbar wird nur ein Bruchteil des gesamten atmosphärischen Elementangebotes in der Senke „endolithische Biofilme“ festgelegt.

Diesen hohen Verhältnissen können zwei (bio)chemische Mechanismen zugrunde liegen: Einerseits wäre denkbar, daß Elemente aufgenommen, aber nach kurzer Verweilzeit wieder abgegeben werden. Dieser Elementkreislauf könnte u. U. mit einem raschen Lebenszyklus der Biofilme korrelieren, etwa :

Aufbau des Biofilms, Elementfixierung \rightarrow Absterben der Biomasse \rightarrow Desquamation (Abschupfung) der obersten Gesteinsschicht, Elementfreisetzung \rightarrow neuerlicher Biofilm-Aufbau.

Überträgt man die Depositionsmengen der Schwermetalle im See auf die Oberflächen der Biofilme, so betrügen die berechenbaren Verweilzeiten in den Biofilmen *maximal* einige Wochen und wären damit extrem kurz. Ein damit korrelierender Lebenszyklus verlief außergewöhnlich rasch und paßte kaum zu einer oligotrophen Nische mit genügsamen Lithobionten, die zu kaum 10 % ihrer Lebenszeit Bedingungen vorfinden, in denen Stoffwechsel überhaupt möglich ist. Viel eher müssen langsame Umsatzraten mit geringen Stoffwechselraten und langen Latenzzeiten der Organismen erwartet werden. Außerdem stünde ein „schnellebiger“ Biofilm im Widerspruch zu dem Bestreben nach Schonung der residualen, oberflächlichen Substratschicht, da jede Desquamation eine Katastrophe bedeutete, deren Spuren erst nach Jahren bis Jahrzehnten einer erneuten Rekolonisierung beseitigt wären (vgl. Kapitel 3 und 5).

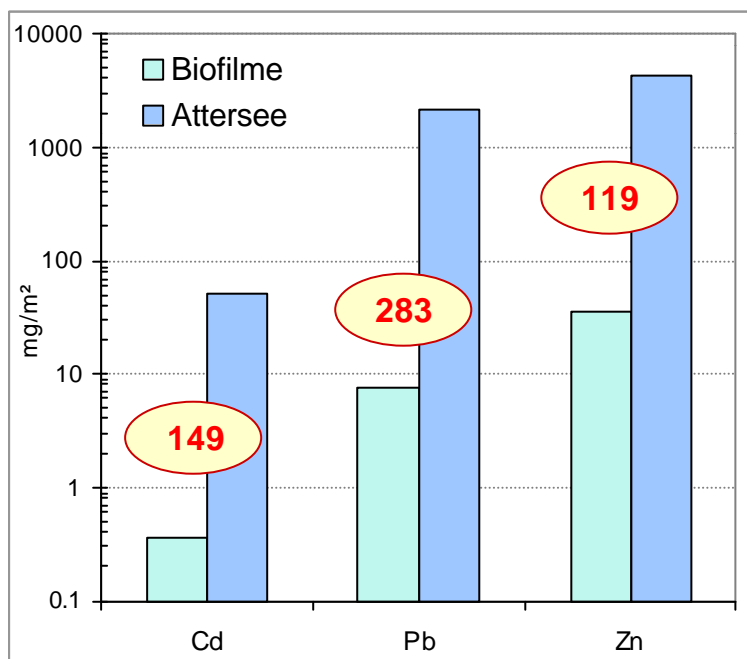


Abbildung 4.18: Vergleich der flächennormierten anthropogene Vorräte (in mg/m²) der Elemente Cd, Pb und Zn in Seesedimenten des Attersees (für den Zeitraum von 1820 bis heute) und Biofilmen der nördlichen Kalkalpen. Umrandete Zahlen: Verhältnisse zwischen den Werten von See und Biofilmen.

Somit muß für einen Großteil der eingetragenen Elementmengen davon ausgegangen werden, daß eine Aufnahme in den Biofilm gar nicht erst stattfand, sondern an der Grenzfläche Biofilm/Atmosphäre inhibitive Mechanismen die Anlagerung vieler Elemente (hier dargestellt Cd, Pb und Zn) hemmen oder verhindern. Den von Nieboer et al. (1978) beschriebenen rapiden Aufnahmemechanismen für Kationen muß demnach, ggf. nach einer Sättigung der jeweiligen Sorptionsplätze, ein antagonistisch wirkender Prozeß gegenüberstehen.

4.3.2 Fallstudie Untersberg

Zur genaueren Erfassung der Elementflüsse und –senken im System Atmosphäre-Biofilm-Boden wurde ein westlich exponierter Kalkgesteins-Aufschluß im Gipfelbereich des Salzburger Hochthrons untersucht (vgl. Abbildung 4.19). Hier liegt folgende geologisch-morphologisch-biologische Situation vor:

Etwa 10 Höhenmeter unterhalb des Salzburger Hochthrons befindet sich eine ca. 30-40 m breite, 2-5 m hohe Felsstufe mit Neigungen zwischen 45° und 90°, sowie einzelnen überkippten Bereichen. Die Gesteinsoberfläche ist flächendeckend besiedelt. Dominant sind die endolithischen Flechten *Hymenelia coerulea* und *Hymenelia prevostii*. *Verrucaria dufouri* und *Rhizocarpon umbilicatum* sind ebenfalls häufig. Ober- und unterhalb der Felsstufe haben sich mehrere Dezimeter mächtige Böden gebildet, die mit alpinen Gräsern und Blütenpflanzen bewachsen sind. Die Form der Felsoberfläche bedingt aber, daß weite Bereiche der Gesteinsoberfläche nicht durch Sickerwässer aus den Böden oberhalb der Felsstufe überrieselt werden können.

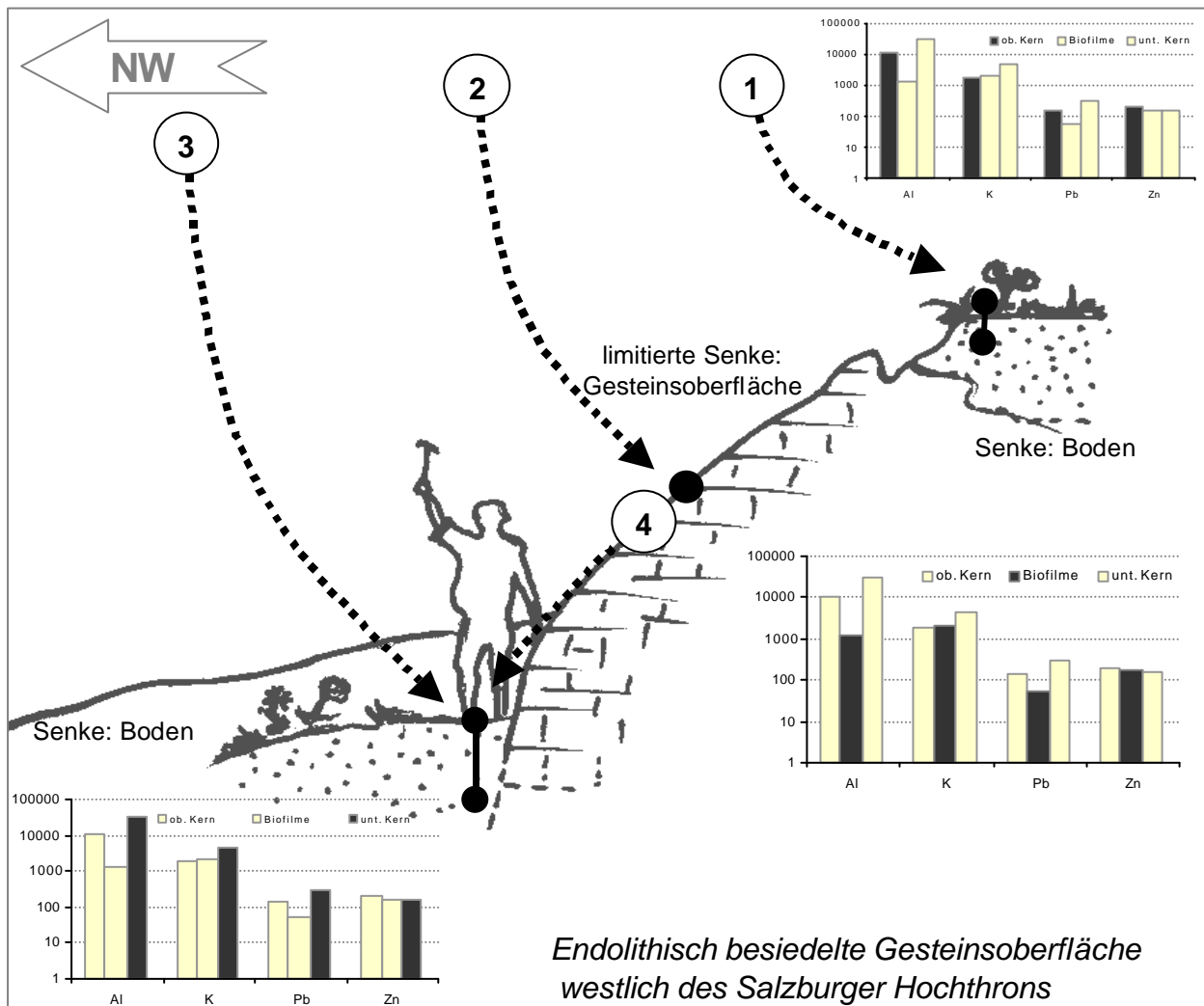


Abbildung 4.19: Detail aus dem Quellen-Senken-Modell nach Abbildung 4.16. Hier ist v. a. die Interaktion zwischen Atmosphäre, Boden und Gesteinsoberfläche dargestellt. Die relevanten Transportpfade sind als Pfeile mit Nummern eingetragen: 1 und 3: Atmosphäre-Boden; 2: Atmosphäre-Biofilm; 4: Biofilm-Boden. Die Diagramme stellen die mittleren Konzentrationen (in µg/g) der Elemente Al, K, Pb und Zn im Boden ober- und unterhalb der Gesteinsoberfläche sowie in den endolithischen Biofilmen dar.

Beprobt wurden die Gesteinsoberfläche und die Böden ober- und unterhalb der Felsstufe. Die Probennahmebereiche sind Abbildung 4.19 zu entnehmen. Die Bodenproben wurden mittels Rammsonde mit Plexiglas-Linern so gewonnen, daß eine tiefenbezogene Probennahme möglich war. Die Rammtiefe betrug (wegen Gesteinsbruchstücken im Boden) im oberen Bereich nur 6 cm, im unteren 35 cm unter Geländeoberkante. Die Vegetation wurde mitbeprobt.

Zur orientierenden Erfassung der Zusammensetzung atmosphärisch eingetragenen Materials wurde eine mehrere cm mächtige, tonig-schluffige Sedimentschicht beprobt, die sich auf der Sohle eines Felstümpels (rock pool) im Kammbereich zwischen Salzburger Hochthron und der Seilbahn-Bergstation angesammelt hatte.

Aus 3-5 cm mächtigen Tiefenabschnitten der Bodenkerne und der Sedimentprobe wurden Totalaufschlüsse (vgl. Kapitel 2) hergestellt, an denen mittels ICP-OES und ICP-MS Multi-Elementbestimmungen durchgeführt wurden. Die Ergebnisse für einige ausgewählte Elemente sind in Abbildung 4.20 dargestellt.

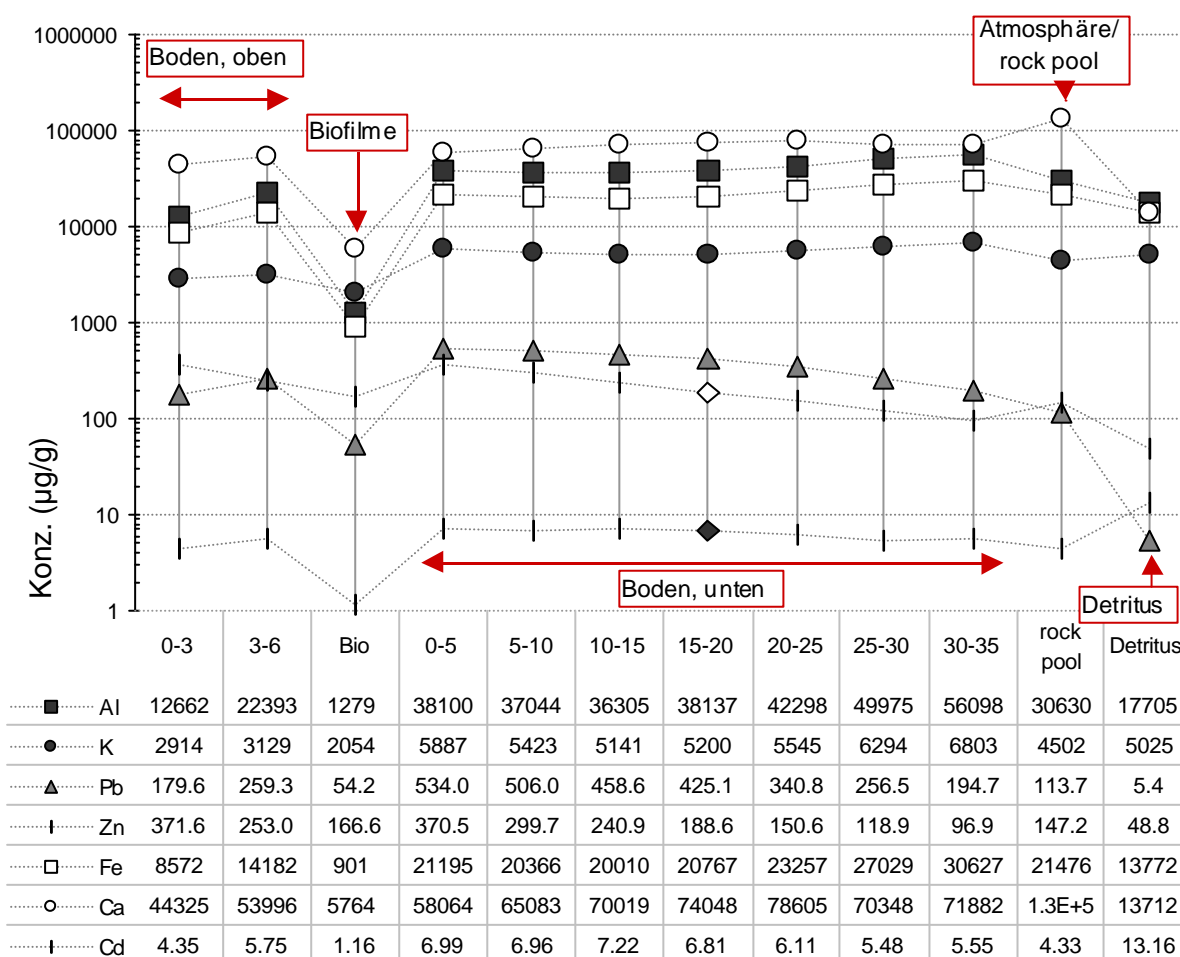


Abbildung 4.20: Konzentrationen der Elemente Al, Ca, Cd, K, Pb und Zn aus Proben von Böden, Biofilmen und atmosphärischem partikulärem Eintrag vom Untersberg. Die Abschnitte „Boden oben“, „Boden unten“, „Biofilme“ und „Atmosphäre“ sind im Diagramm gekennzeichnet. Alle Konzentrationen sind in µg/g angegeben. Die Werte der Bodenproben sind um ihren C_{org}-Gehalt korrigiert. Der C_{org}-Gehalt des Bodens betrug zwischen 29 % (30-35 cm Tiefe) und 40 % (Humusauflage).

Aus den dargestellten geochemischen Daten (Abb. 4.20) lassen sich folgende Aussagen ableiten:

- Die Biofilme zeigen für die *lithogenen* Elemente Al, Ca und Fe gegenüber den Böden deutlich (meist etwa um den Faktor 10) geringere Konzentrationen. Das *Nährstoffelement* K liegt in den Biofilmen in Konzentrationen vor, die in der gleichen Größenordnung liegen wie in den Böden. Die *technogenen* Elemente Cd, Pb und Zn liegen in den Biofilmen zwar in substantiellen Konzentrationen vor, erreichen aber nicht die Werte der Böden, deren Senkenwirkung deutlich effizienter ist.
- Der Boden oberhalb weist deutlich geringere Elementkonzentrationen auf, als der Boden unterhalb der Felswand. Dies kann als Indiz dafür gewertet werden, daß ein Großteil der Elementmengen, die auf die Gesteinsoberfläche gelangen (vgl. Pfade 2 und 4 in Abb. 4.19), weitertransportiert und im Boden *unterhalb* des Aufschlusses dauerhaft festgelegt wird. Darauf weisen auch die erhöhten Ca-Gehalte hin. Wäre nur oder überwiegend der direkte atmosphärische Eintrag relevant, so müßten die Böden ober- und unterhalb der Felsoberfläche die gleichen Gehalte aufweisen.
- In den Böden zeigen sich (besonders unterhalb der Aufschlußfläche) deutliche Trends hinsichtlich der Konzentrationen lithogener und technogener Elemente: Während die Konzentrationen der lithogenen Elemente über die gesamte Teufe etwa gleichbleiben oder leicht ansteigen, nehmen die der technogenen (Cd, Pb, Zn) deutlich ab. Ähnlich den Seesedimenten des Attersees scheint auch hier ein Gedächtnis der Böden für die anthropogene, quellenferne Deposition technogener Schwermetalle vorzuliegen.

Als repräsentativ für die aktuelle Zusammensetzung atmosphärischer Einträge wurde die Sedimentprobe aus einem „rock pool“ im Kammbereich des Untersberges beprobt. Die exponierte Lage des „pools“ schließt Einträge von umliegenden Karbonatoberflächen weitgehend aus. Das Elementspektrum aus dieser Senke unterscheidet sich in seiner Elementzusammensetzung kaum von jener der Böden. Dies ist ein Hinweis darauf, daß der Boden überwiegend aus extern eingebrachtem Material besteht und nicht aus den detritischen Komponenten des Karbonatgitters. Unterstützt wird diese Annahme durch einen Vergleich der Elementkonzentrationen von rock pool, Böden und mittleren detritischen Komponenten, die in Abbildung 4.21 dargestellt sind. Die Daten sind zudem in Tabelle 4.6 zusammengefaßt.

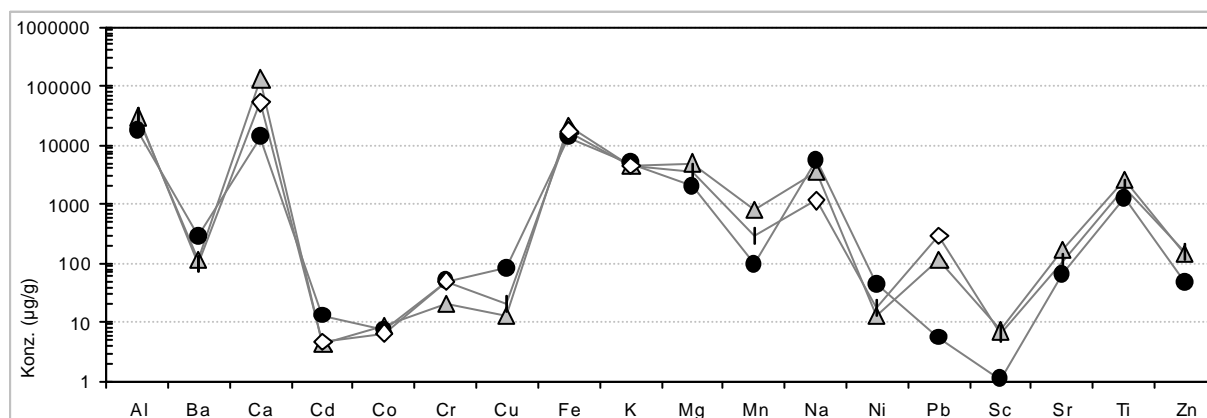


Abbildung 4.21: Gegenüberstellung der Elementkonzentrationen (in µg/g) von Sedimenten aus einem rock-pool als Äquivalent atmosphärischer Einträge (Dreiecke), Böden (Karas) sowie aus Karbonatgesteinen isolierten, detritischen Komponenten (Kreise). Alle Proben stammen vom Untersberg (Salzburg, Österreich).

Aus den Daten geht hervor, daß Rock pool-Sedimente (als atmosphärische Einträge) und Detritus signifikante Differenzen zeigen, besonders bei den Elementen Ba, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Sc und Zn. Hingegen stimmen die Konzentrationen in den Böden generell gut mit denen der atmosphärischen Einträge überein. Der Beitrag detritischer Partikel aus der Karbonatverwitterung zur Bodenbildung scheint demnach sehr gering zu sein. Das kann als Indiz gelten, daß endolithisch besiedelte Karbonatoberflächen *über vergleichsweise lange Zeiträume stabil* bleiben.

Tabelle 4.7: Elementkonzentrationen (in µg/g) im rock-pool-Sediment, detritischen Komponenten aus Kalksteinen sowie Böden im Gipfelbereich des Salzburger Hochthrons, Untersberg (Österreich)

Element (µg/g)	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K
rock pool	30630	113	131131	4.3	8.8	21	13	21476	4502
Detritus	17705	284	13712	13.2	7.4	50	82	13772	5025
Boden	31767	99	52237	4.8	6.6	49	21	17407	4305
Element (µg/g)	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sc	Sr	Ti	Zn
rock pool	5094	799	3537	13.0	114	7.2	162	2578	147
Detritus	1959	94	5476	43.6	5.4	1.1	66	1249	49
Boden	3562	286	1154	16.9	293	6.4	106	1914	158

In Abbildung 4.22 sind für Biofilme, atmosphärischen Eintrag und mehrere Bodenproben Anreicherungs-faktoren (EF) aus einer Normierung über Al gegenüber dem geogenen Hintergrund (mittlerer Tonstein) dargestellt.

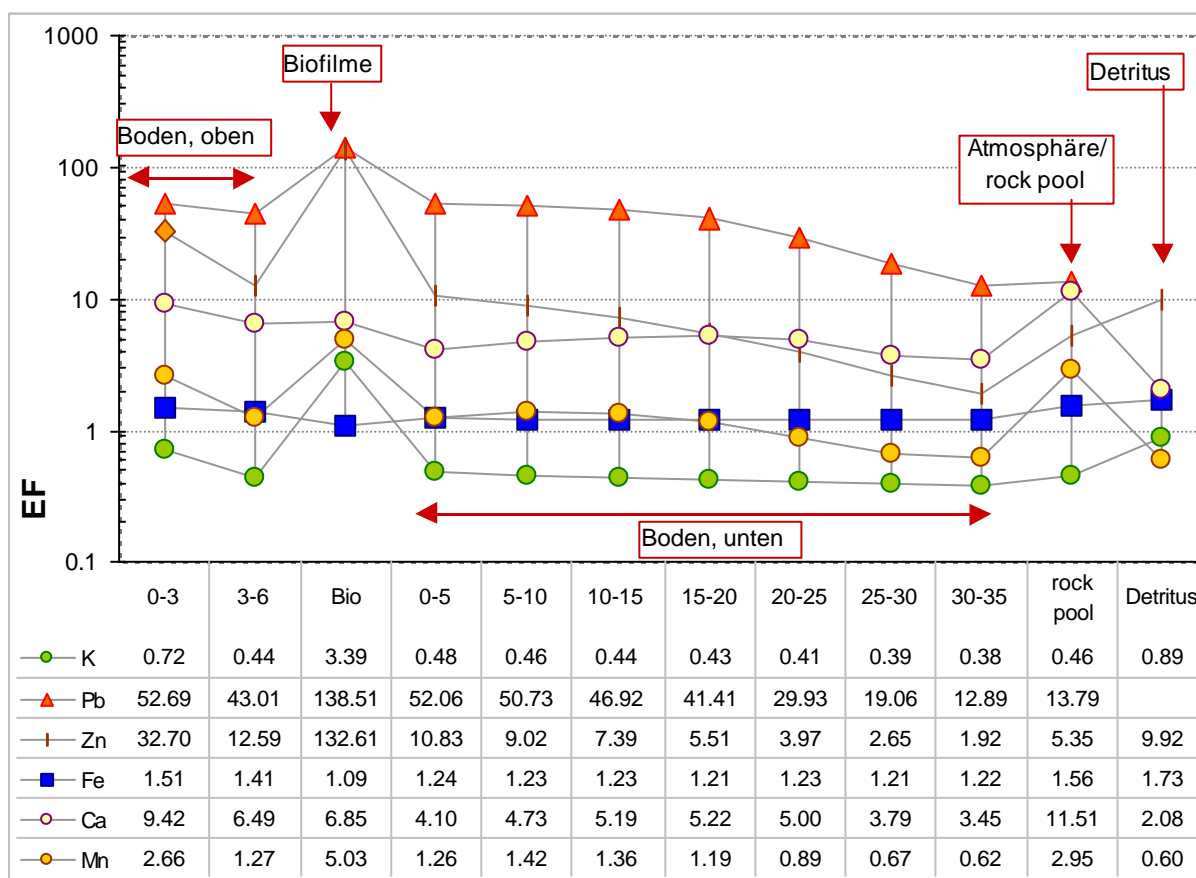


Abbildung 4.22: Anreicherungs-faktoren (EF) der Elemente Ca, Fe, K, Mn, Pb und Zn aus Proben von Böden, Biofilmen und atmosphärischem partikulärem Eintrag vom Untersberg (s. auch Abb. 4.19 und 4.20). Die Abschnitte „Boden oben“, „Boden unten“, „Biofilme“ und „Atmosphäre“ (dem rock-pool-Sediment gleichgesetzt) sind im oberen Diagrammbereich gekennzeichnet. Die Normierung erfolgte auf einen mittleren Tonstein, Normierungselement ist Al.

Aus den im Diagramm enthaltenen Informationen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- In den Biofilmen sind die Al-normierten Anreicherungsfaktoren für technogene Elemente am höchsten. Auch das Nährstoff-Element K zeigt im Biofilm deutlich höhere EF als in der Senke „Boden“ oder im atmosphärischen partikulären Eintrag. Das überwiegend lithogene Makroelement Fe hingegen ist in den Biofilmen, wie in Böden und atmosphärischem Eintrag, gegenüber dem geogenen Hintergrund nicht angereichert.
- In den Böden sind die EF für technogene Elemente oberflächennah (0-5 cm) relativ hoch (ca. 50 für Pb, ca. 10 für Zn). In einer Tiefe von 30-35 cm unter Geländeoberkante betragen die EF nur noch ca. 12 für Pb und ca. 2 für Zn. Die EF lithogener Elemente hingegen bleiben stabil und liegen dicht am Wert 1, was gegenüber dem geogenen Hintergrund weder eine Anreicherung noch Verarmung bedeutet.
- Auch im rock-pool als Senke für atmosphärische Einträge zeigt sich die anthropogene Beeinflussung durch die erhöhten Anreicherungsfaktoren für Pb (ca. 14) und Zn (ca. 5). Allerdings sind in den oberflächennahen Bodenproben sowohl die Konzentrationen (vgl. Abb. 4.19) als auch die Anreicherungsfaktoren deutlich höher als in den atmosphärischen Einträgen. Für diese Senken liegt vermutlich eine kumulative Anreicherung von Pb und Zn technogener und substrat-stämmiger Herkunft vor.

In Abbildung 4.23 sind die Al-normierten Anreicherungsfaktoren der jeweils obersten Bodenproben ober- und unterhalb des Aufschlusses am Salzburger Hochthron, der Biofilme und der rock-pool-Sedimente gegenüber einem mittleren Tonstein dargestellt. Verglichen werden sie mit entsprechenden Anreicherungsfaktoren (EF) in mittleren Stadtstäuben (nach Heinrichs 1993), die wiederum gegenüber dem relativen lithogenen Hintergrund berechnet wurden. Deutlich ist zu erkennen, daß der Trend der EF in Böden und rock-pool-Sedimenten den mittleren Stadtstäuben zwar folgt, die Werte aber deutlich tiefer liegen.

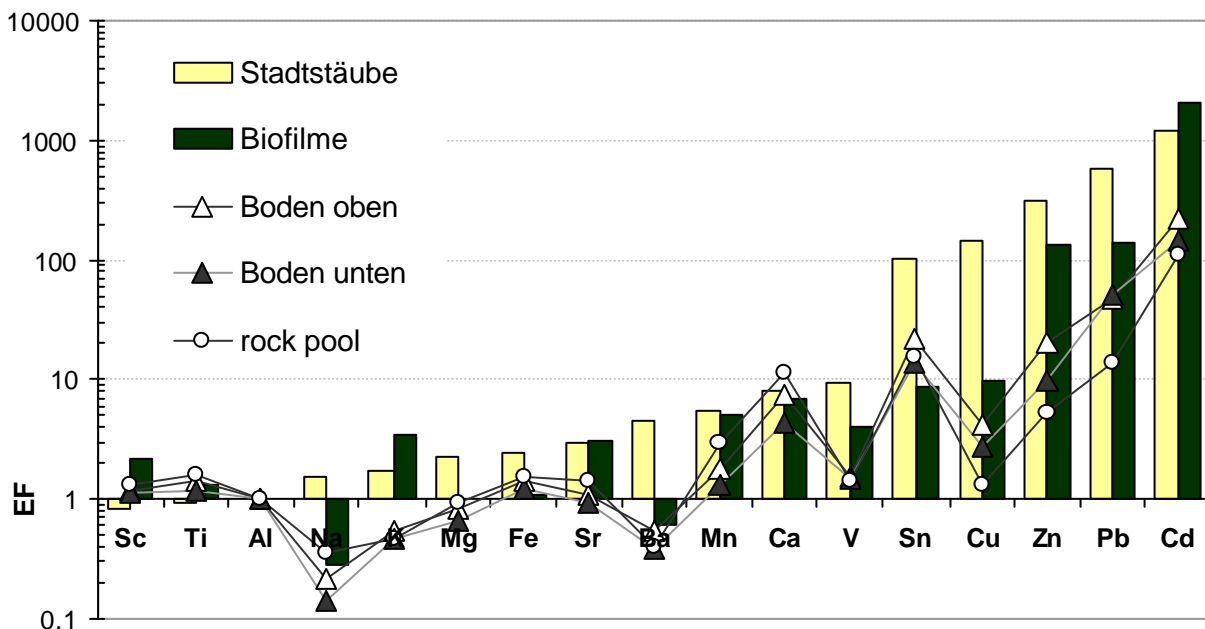


Abbildung 4.23: Graphische Darstellung der mittleren Anreicherungsfaktoren (EF) von Stadtstäuben, Biofilmen, Böden und rock-pool-Sedimenten vom Gipfelbereich des Untersberges in Salzburg gegenüber einem mittleren Tonstein. Normierungselement ist Al.

Auffällig hingegen sind die EF in den Biofilmen der untersuchten Gesteinsoberfläche: Bei den meisten Elementen liegen die EF in der selben Größenordnung wie in den mittleren Stadtstäuben (Zn, Pb), bei Cd und K sogar darüber. Endolithische Biofilme reagieren demnach in ihrem Anreicherungsverhalten wesentlich sensibler als z. B. Böden oder atmosphärische Partikel. Sie können somit als *äußerst empfindliche* Indikatoren diffuser atmosphärischer Schadstoff-Einträge gewertet werden. Dies könnte auf eine Diskriminierung typisch detritischer Elemente durch die Organismen zurückzuführen sein, durch welche eine Überhöhung der Anreicherungsfaktoren in den Biofilmen erzeugt würde. Denkbar ist etwa eine mechanische Separation größerer silikatischer detritischer Partikel von einer schwermetallreichen Feinstfraktion, die eher an den Gesteinsoberflächen haften bliebe und den Organismen zur Inkorporation zur Verfügung stünde.

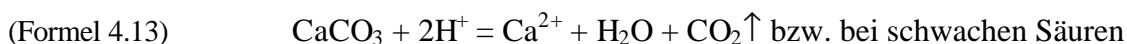
Insgesamt deuten die geochemischen Daten darauf hin, daß an Gesteinsoberflächen zwar eine selektive Anreicherung bestimmter Elemente erfolgt, diese Prozesse jedoch – was die Konzentrationen anbelangt - in einem niedrigen Skalenbereich stattfinden. Die quantitative Hauptsenke in alpinen Regionen für die dort eingetragenen Elemente ist der Boden, wobei dessen morphologische Lage für sein Akkumulationsverhalten eine entscheidende Rolle spielt. Während Böden in erhöhter Lage nur als Senken für atmosphärische Einträge fungieren, addieren sich in Böden unterhalb von Felsoberflächen

- die direkt auf den Böden deponierten atmosphärischen Einträge
- die primär auf die Gesteinsoberfläche deponierten und dann weiter transportierten Frachten und
- die aus dem Gestein mobilisierte Elementfracht.

Je nach topographischer und morphologischer Lage können somit in bestimmten Bodenbereichen deutlich höhere Elementgehalte vorliegen, als zunächst durch regionale Eintragsbilanzen zu vermuten wäre. Als verstärkender Faktor kommt hinzu, daß im Hochgebirge der Eintrag verdünnenden detritischen Staubes üblicherweise geringer ist, als in tieferen Lagen (mündl. Mitt. H. Ruppert).

4.4. Zur Rolle organischer Säuren

Zahlreiche Autoren (z. B. Gehrman-Janßen 1995, Wilson 1995) beschreiben organische Säuren, besonders die Oxalsäure, als Substanzen, die bei der Substratlösung durch epi- und endolithische Mikroorganismen eine Hauptrolle spielen. Andere Autoren (z. B. Krumbein 1973, Banfield et al. 1998, Welch et al. 1999) halten organische Säuren wegen ihrer Fähigkeiten zur Chelatbildung für effizientere Mineral-Lösungsmittel, als beispielsweise HCl oder H₂SO₄. Besonders auf karbonatischen Gesteinen sind polare organische Verbindungen, v. a. ihre freisetzbaren H⁺-Ionen tatsächlich ein effizientes Werkzeug zur Dissoziation und Mobilisierung des karbonatischen Substrats in die mobilen Phasen CO₂ und H₂O nach der Formel



In den hier durchgeführten, ersten Arbeiten an endolithischen Biofilmen wurde vorerst ein Kollektiv von 16 Proben untersucht, für die bereits bildanalytisch ermittelte Biomasse-Werte und detaillierte geochemische Untersuchungen vorlagen. Die Originaldaten der organischen Analytik liegen dieser Arbeit als Anhang 3.6 bei. In Abbildung 4.24 sind die *relativen prozentualen Anteile* der drei organischen Säuren Oxal-, Malein- und Fumarsäure als Funktion der endolithischen Biomassen dargestellt.

Die relativen Anteile (RA) wurden z. B. für Oxalsäure nach

$$(Formel 4.15) \quad RA(\%) = \left[\frac{C_{Oxal}}{(C_{Oxal} + C_{Malein} + C_{Fumar})} \right] \times 100$$

berechnet. Aus der Abbildung geht hervor, daß

- Oxalsäure auf Karbonatoberflächen hinsichtlich der relativen Konzentration dominiert; sie liegt um den Faktor 10 - 100 über den Konzentrationen von Malein- und Fumarsäure.
- Der relative Oxalsäureanteil eine deutlich negative Korrelation mit der Biomasse zeigt.
- Maleinsäure eine deutliche und
- Fumarsäure eine etwas schwächere positive Korrelation mit der Biomasse aufweist.

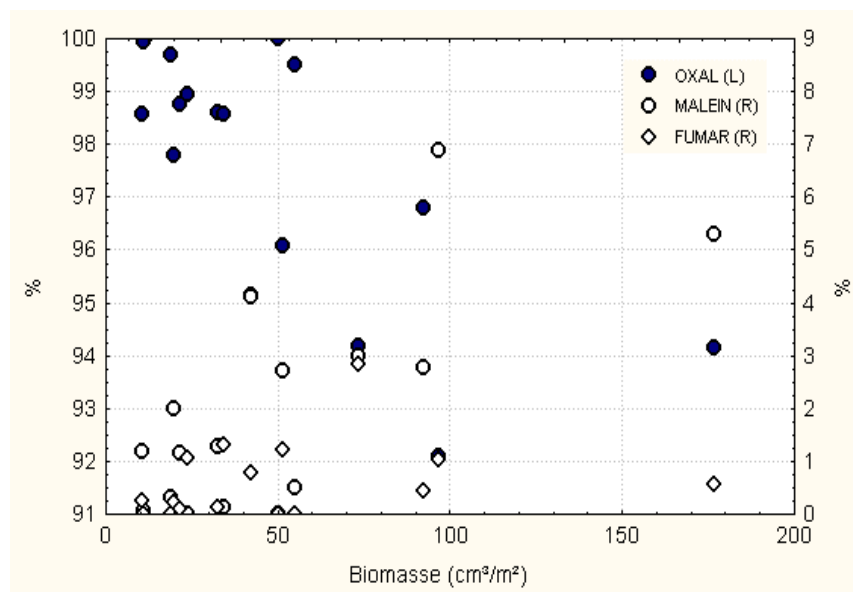


Abbildung 4.24: Verhältnisse organischer Säuren als Funktion der Biomasse: Auf der linken Größenachse ist der Oxalsäureanteil an der Gesamtmenge an organischen Säuren in % aufgetragen, auf der rechten ebenfalls in % der Anteil von Malein- und Fumarsäure. Die x-Achse stellt die Biomasse in cm³/m² dar. Der Oxalsäureanteil zeigt eine deutlich negative, die Anteile von Malein- und Fumarsäure eine positive Korrelation mit der Biomasse.

Eine kausale Erklärung für diese Beobachtungen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geliefert werden. Vermutlich spielen hier Abhängigkeiten von (möglicherweise artspezifischen) physiologischen Faktoren, oder von Alter, Exposition, Höhenlage oder Klima eine Rolle. In Abbildung 4.25 sind für unterschiedliche Oberflächen- bzw. Besiedlungstypen die relativen Anteile an organischen Säuren dargestellt:

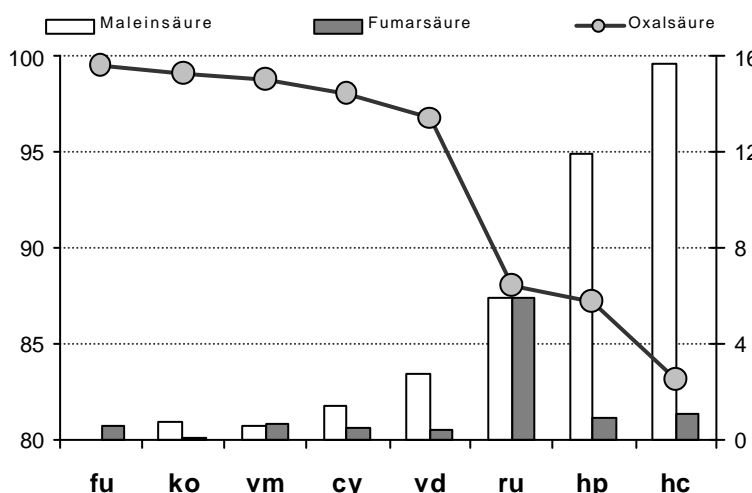


Abbildung 4.25: Relative Anteile organischer Säuren in Abhängigkeit des Oberflächen- bzw. Besiedlungstyps: Oxalsäure (links, in %) einerseits, Malein und Fumarsäure (rechts, in %) andererseits zeigen eine deutliche, umgekehrte Proportionalität.

- fu = undifferenzierte Flechten
- ko = korrosive Oberflächen
- vm = *Verrucaria marmorea*
- cy = Cyanobakterien
- vd = *Verrucaria dufourii*
- ru = *Rhizocarpon umbilicatum*
- hp = *Hymenelia prevostii*
- hc = *Hymenelia coerulea*

Abbildung 4.25 zeigt, daß es deutliche, artenabhängige Unterschiede der Verhältnisse der organischen Säuren gibt. Generell scheint ein Trend zu existieren, daß je vitaler und produktiver ein Biofilm ist, desto mehr Malein- und Fumarsäure gebildet werden:

In der Flechte *Hymenelia coerulea* (hc), die meist an feuchten, nordwestexponierten Flächen zu finden ist, erreichen Malein- und Fumarsäure gemeinsam einen relativen Anteil von nahezu 20%. Hingegen ist die Dominanz der Oxalsäure auf extremeren (d. h. heißen, strahlungsintensiven, trockeneren) Standorten wesentlich klarer: Sowohl korrosiv geprägte (ko), als auch durch die ökologisch toleranteren Cyanobakterien (cy) oder *Verrucaria*-Arten (vm und vd) besiedelte Oberflächen zeigen kaum nennenswerte Anteile an Malein- und Fumarsäure.

In Abbildung 4.26 ist der Einfluß der Richtung des größten Einfallens auf die relativen Anteile der organischen Säuren dargestellt. Deutlich zeichnen sich die gegenläufigen Trendlinien für Oxalsäure und Maleinsäure ab. Zusammen mit Abbildung 4.25 deutet Abbildung 4.26 darauf hin, daß mittels der Konzentrationsverhältnisse organischer Säuren möglicherweise Aussagen zur allgemeinen Vitalität und Produktivität, oder sogar zu genaueren physiologischen Prozessen eines Biofilmes getroffen werden können.

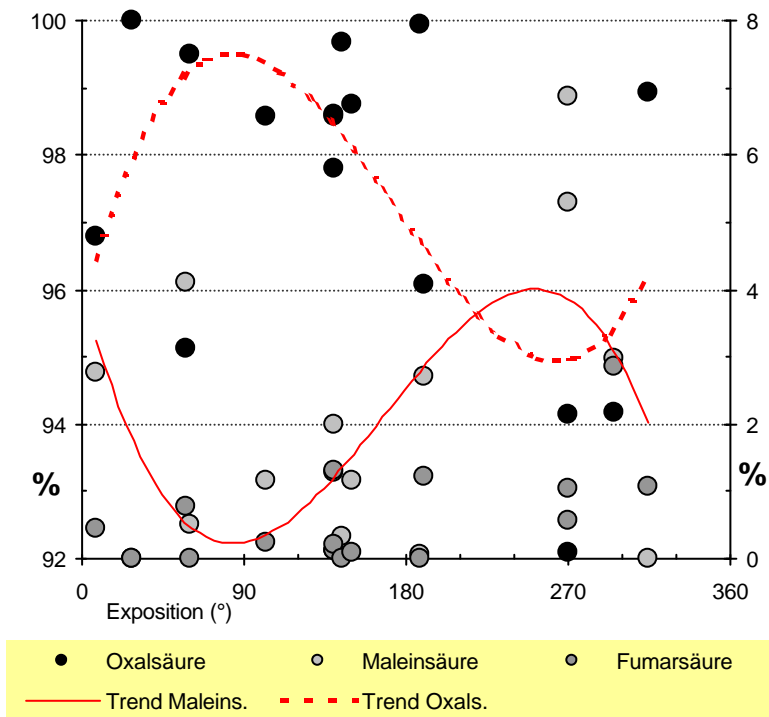


Abbildung 4.26: Relative Anteile organischer Säuren in Abhängigkeit der Richtung des größten Einfallens (Exposition). Auf der linken Achse ist die Oxalsäure, auf der rechten sind Malein- und Fumarsäure in % aufgetragen.

Deutlich zeichnet sich für die Oxalsäure ein Maximum bei südöstlich einfallenden, für Malein und Fumarsäure bei nordwestlich exponierten Flächen ab.

Die genauere Untersuchung dieser Zusammenhänge, besonders auch die Verknüpfung mit geochemischen Daten, wäre eine dankbare künftige Forschungsaufgabe.

4.5 Zusammenfassung des Kapitels

Von mikrobiell besiedelten Karbonatgesteinen wurden die Elementkonzentrationen der Gesteine, ihrer nichtkarbonatischen, detritischen Komponenten und der endolithischen Biofilme bestimmt. Von letzteren wurden Al-normierte Anreicherungsfaktoren (EF) von Gesteinen gegenüber einem mittleren Tonstein bzw. von Biofilmen gegenüber einem Tonstein und dem jeweils spezifischen Substrat berechnet.

Die Elemente im Substrat verteilen sich ungleich auf das Karbonatgitter und schwer lösliche, detritische Komponenten. Das hat Konsequenzen für die Verfügbarkeit von Elementen für den Biofilm: Eher im Karbonatgitter steckende Elemente (z. B. Ca, Mg, Na, Cd und Co) werden bei der Platznahme der Endolithen zwangsläufig mobilisiert. Die eher an detritische Komponenten gebundenen Elemente (z. B. K und Fe) stehen bei der Auflösung des Kalksteins nicht unbedingt zur Verfügung, weil sie sich in schwer löslichen Phasen befinden.

Viele Elemente, darunter auch die „technogenen Indexelemente“ Cd, Cu, Mo und Pb sind im Substrat gegenüber einem mittleren Tonstein deutlich angereichert. Anreicherungsfaktoren der Biofilme gegenüber einem mittleren Tonstein müssen somit vorsichtig bewertet werden, da sich hier die substrat-intrinsischen EF „durchpausen“ können.

Die endolithischen Biofilme zeigen gegenüber dem karbonatischen Substrat deutlich erhöhte Konzentrationen der Elemente Al, Cd, Fe, K, Mn, Mo, Pb, Sc, Ti und Zn. Die Al-normierten Anreicherungsfaktoren gegenüber dem jeweiligen Substrat sind für die Elemente Cd, K, Pb und Zn am deutlichsten. Für diese Elemente kann am ehesten auf weitgehend externe Einträge in den Biofilm geschlossen werden. Vergleiche von Element/Al-Verhältnissen aus Biofilmen und Substrat mit möglichen externen Quellen (z. B. natürlichen atmosphärischen Stäuben von näherungsweise Tonsteinzusammensetzung) sprechen für einige Nährelemente (z. B. K, Fe) ebenfalls für überwiegend externe Einträge. Bestätigend werden hier EMS-Bilder von krustösen Biofilmen gewertet, wo Größenunterschiede um den Faktor 100 zwischen detritischen Partikeln im Substrat und in der Kruste deutlich werden.

Über Sedimente des Attersees als geochemisches Archiv konnte der anthropogene atmosphärische Eintrag der letzten 150-180 Jahre abgeschätzt werden. Diese Depositionsmengen werden gleichzeitig als für nordalpine Karbonatoberflächen relevanter Mindesteintrag gewertet. Die Elementvorräte von Cd, Pb und Zn in Seesedimenten liegen jeweils mindestens um den Faktor 10^2 über denen in endolithischen Biofilmen. Da rasches „Elementrecycling“ im Rhythmus weniger Wochen als physiologisch unplausibel ausscheidet, ist das ein Hinweis darauf, daß ein Großteil des auf die Oberflächen gelangenden Elementangebotes von den Biofilmen gar nicht erst aufgenommen wird. Aus detaillierten Untersuchungen an einem einzelnen Kalkaufschluß nahe dem Salzburger Hochthron (Untersberg, Österreich) geht hervor, daß die Hauptsenke tatsächlich lokale Böden sind. Vor allem die im Boden unterhalb des Aufschlusses deutlich höheren Gehalte der technogenen Elemente Cd, Pb und Zn als oberhalb belegen, daß der Großteil der auf die Gesteinsoberfläche eingetragenen Elemente weiter transportiert und erst im Boden endgültig deponiert wird.

Ein Vergleich der Elementkonzentrationen von atmosphärischen Einträgen (ein rock-pool-Sediment), detritischen Partikeln aus den Karbonaten und Böden (alle vom Untersberg) deutet zudem darauf hin, daß zur Bodenbildung hauptsächlich atmosphärische Einträge, *nicht* aus dem Kalkstein mobilisierte detritische Phasen beitragen.

Vergleicht man Anreicherungsfaktoren (gegenüber einem mittleren Tonstein) in Böden, rock-pool-Sedimenten und Biofilmen mit denen mittlerer Stadtstäube, erweisen sich die endolithischen Biofilme als die sensibelsten Indikatoren anthropogen-technogener Beeinflussung.

Organische Säuren konnten an allen endolithisch besiedelten Gesteinsoberflächen in signifikanten Konzentrationen gemessen werden, wobei die Oxalsäure quantitativ dominiert. Die relativen Anteile der analysierten Säuren (Oxal-, Malein- und Fumarsäure) sind klar von den Parametern Biomasse, Oberflächen-/Besiedlungstyp und Richtung des größten Einfallens abhängig. Immer zeigen Oxalsäure einerseits, Malein- und Fumarsäure andererseits in ihrem Trendverhalten eine umgekehrte Proportionalität.

Quintessenz: Endolithische Biofilme benötigen die Elemente aus dem Substrat *nicht*. Das Karbonatgestein dient ihnen lediglich als Behausung, ihr gesamter Metabolismus ist mit Gasen, Wasser und Elementen aus *externen* Quellen bestreitbar.

Nachfolgend einige beispielhafte Belege:

- Der Vergleich der Elementvorräte in Attersee und Biofilmen der nördlichen Kalkalpen zeigt, daß den Lithobionten über den atmosphärischen Pfad ein überreiches Elementangebot zur Verfügung steht, das sie nur zu kleinsten Bruchteilen benötigen und nutzen.
- Die Mikrosonden-Analytik epilithischer Krusten zeigt, daß trotz sehr geringer Konzentrationen bestimmter Elemente (z. B. Fe) im Substrat hohe Konzentrationen in den Krusten vorliegen können. Die Konzentrationsverteilung läßt auf eine biogene Beteiligung bei der Elementfixierung schließen. Zudem sind die in den Krusten beobachteten Körner deutlich größer, als die im Substrat fein verteilten detritischen Komponenten.
- Bei einer auf Nährstoffgewinnung ausgerichteten, biogenen Karbonatverwitterung müßten massiv detritische Partikel aus dem gelösten Substrat freigesetzt werden. Der Anteil „kalkbürtiger“ detritischer Partikel an der Bodenbildung am Untersberg ist allerdings gering. Wie Vergleiche der Elementzusammensetzungen zeigen, ist der Hauptanteil atmosphärischer Herkunft. Das deutet darauf hin, daß die anstehenden Kalke nur sehr langsam gelöst werden, die Karbonatoberflächen also essentiell sehr stabil sein müssen. Angesichts der guten Löslichkeit von Kalk, besonders bei niedrigen pH-Werten des Niederschlags, geht die stabilisierende, protektive Wirkung sehr wahrscheinlich von den Biofilmen aus.

5. Die Einflüsse von Umweltfaktoren

5.1 Die zeitliche Entwicklung endolithischer Biofilme

Zeitlich aufgelöste Informationen zum Abbau von natürlichen Gesteinen, Bauwerken und Denkmälern sind nur schwer zu gewinnen und noch schwerer zu verallgemeinern. Besonders die Rolle lebender Organismen ist bei der Degradation des Substratabbaues und deren Dynamik von großem Interesse, aber schwer quantifizierbar. Einige Arbeiten (Kieslinger 1932, Krumbein 1969, 1973; Bock et al. 1989, Griffin et al. 1991, Diakumaku et al. 1995, Hirsch et al. 1995) beschäftigen sich deshalb mit der Untersuchungen an verbauten Naturwerksteinen, deren Alter baugeschichtlich dokumentiert ist. Die Untersuchung dieser Werksteine birgt einige Schwierigkeiten, welche die Interpretation des Datenmaterials erschweren können:

- die Expositionen der Werksteine sind komplex und variabel
- daraus resultierend variiert die tatsächliche Exposition gegenüber Niederschlägen, Insolation und Temperatur kleinräumig stark und ist damit schwer erfassbar
- der überwiegende Teil der Untersuchungsobjekte befindet sich in ökologisch stark veränderten, von intensiver anthropogener Immission geprägten urbanen Räumen und unterliegt damit zahlreichen komplexen, schwer meßbaren und oft kurzzeitig stark schwankenden Parametern (Nährstoffeintrag, Atmosphären- und Niederschlagschemie).
- Restaurierungsmaßnahmen „stören“ die kontinuierliche Entwicklung und erschweren längerfristige Untersuchungen.

Um diesen methodischen und interpretativen Schwierigkeiten auszuweichen und die biologisch beeinflusste (oder sogar kontrollierte) Verwitterung in einem naturnahen System beobachten zu können, wurde aus einem geologisch geeigneten Gletscherrückzugsgebiet (Dachsteingruppe, Oberösterreich) ein seinem Expositionsalter nach charakterisierbares Probenkollektiv gewonnen.

5.1.1. Gewinnung datierbarer Oberflächenproben

Als geeignetes Arbeitsgebiet zur Gewinnung zeitlich datierbarer Proben endolithisch besiedelter Karbonatoberflächen wurde die Dachsteingruppe in Oberösterreich ausgewählt. Die hierfür entscheidenden Kriterien waren

- Hochgebirgszone, kaum Phanerogamen-Vegetation
- gute Aufschlußverhältnisse
- geeignetes geologisches Substrat mit (zusätzlich begünstigend) etwa hangparallelem Einfallen der Schichten. Somit war die Beschränkung auf eine weitgehend homogene lithostratigraphische Einheit möglich.
- seit ca. 150 a Gletscherrückzug ohne größere Zwischenvorstöße
- seit ca. 80 a jährliche Dokumentation der Gletscherstände durch den Österreichischen Alpenverein (ÖAV)
- seit ca. 40 a Markierung der Gletscherstände im Gelände
- Einheitliche Klima- und Witterungsbedingungen im Untersuchungsgebiet.
- Vorliegen geologischer, geomorphologischer und vegetationskundlicher Arbeiten

Die Lage des Arbeitsgebietes ist in der Karte in Abbildung 5.1 verzeichnet. Die Orientierung im Gelände erfolgte mit Hilfe der Alpenvereinskarte Nr. 14, „Dachsteingruppe“ im Maßstab 1:25.000. Die beprobten Profillinien lagen WNW‘ der südlichen Zunge des Großen Gosaugletschers und NW‘ des Schneelochgletschers (vgl. Abb. 5.1).

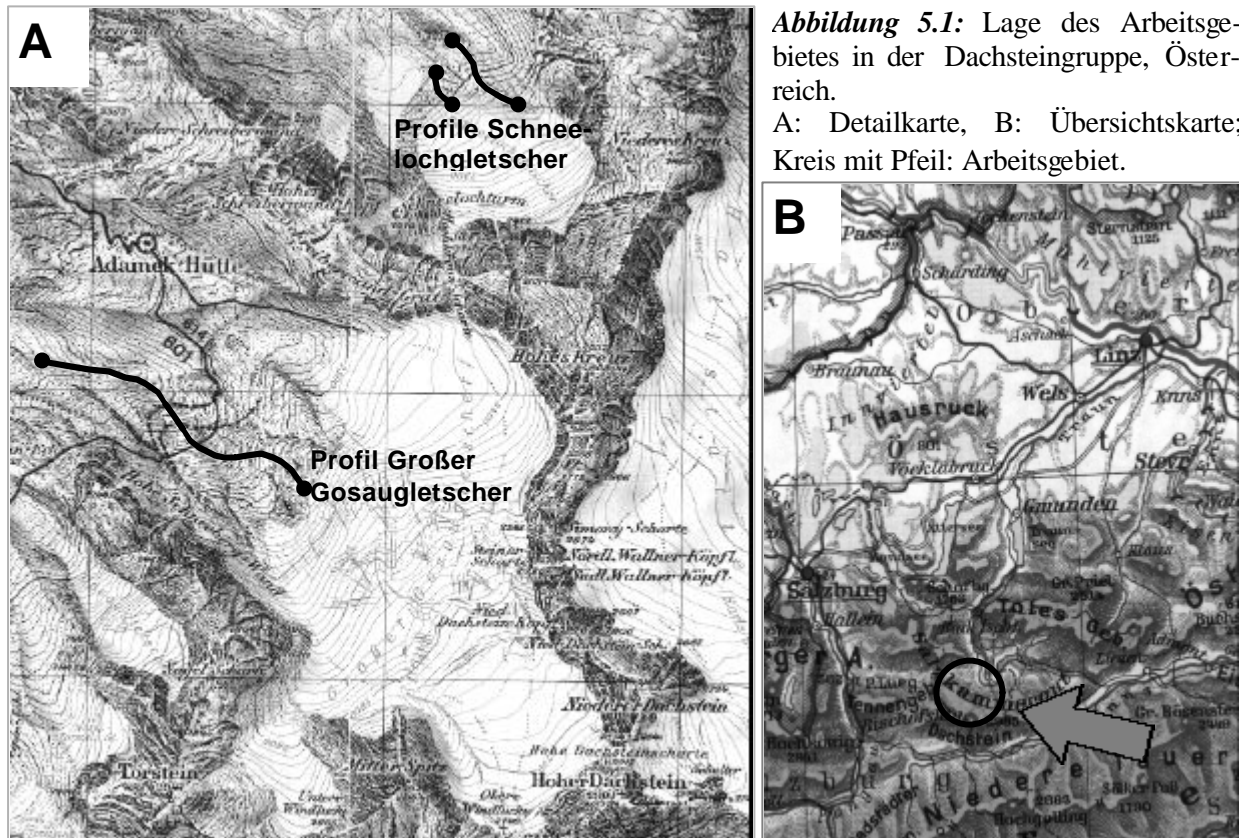


Abbildung 5.1: Lage des Arbeitsgebietes in der Dachsteingruppe, Österreich.

A: Detailkarte, B: Übersichtskarte; Kreis mit Pfeil: Arbeitsgebiet.

Die Längenänderungen während der letzten 50 a für den Großen Gosaugletscher und den Schneelochgletscher wurden im Zuge einer Recherche in den Archiven des ÖAV, Sektion Innsbruck, kompiliert. Die jährlich erscheinenden Gletscherberichte mit der Dokumentation der Längenänderungen der wichtigsten Gletscher Österreichs können generell dem zweiten Heft des jeweiligen Jahrganges der Alpenvereinszeitschrift entnommen werden. Die Datierungsmöglichkeit im Gelände ist danach prinzipiell einfach: Eine Entfernungsmessung vom Gletscherrand ermöglicht das Ableiten des zugehörigen Alters. Über die im Gelände markierten jüngeren Eisstände kann zusätzlich das der jeweiligen Lokalität zugeordnete Alter kontrolliert und ggf. korrigiert werden. In der detaillierten Dachstein-Monographie von Moser (1997) sind zudem Gletscherstände von der Gegenwart bis in prähistorische Zeiten dargestellt. Sie können mittels einer genauen topographischen Karte (s. o.) im Gelände lokalisiert werden. Eine Liste der entnommenen Proben liegt als Anhang 1.2 bei.

5.1.2. Messung der endolithischen Biomasseverteilung

Die Kalksteine der beprobten Gletschervorlandbereiche sind grundsätzlich gut zur Herstellung von Dünnschliffen zur bildanalytischen Datengewinnung geeignet. Die hellen, mikritischen Kalke zeigen nur selten opake Partien oder verdunkelnde Einschlüsse. Die Biofilme wurden zur besseren Kontrastierung mit Osmiumtetroxid (OsO_4) schwarz gefärbt, mit Kunstharz fixiert (casting-embedding-Methode, vgl. Kapitel, 2.1). Senkrecht zur Gesteinsoberfläche wurden Dünnschliffe mit einer Dicke von 40-50 μm für bildanalytische Untersuchungen hergestellt. Die gegenüber herkömmlichen petrographischen Schliffen etwas erhöhte Dicke diente einer möglichst schonenden Behandlung von Substrat und kunstharzfixiertem Biofilm.

Die Dünnschliffe der fixierten *in situ*-Präparate wurden unter polarisiertem Licht mittels einer digitalen Kamera (Megavision T2 Capture Station) mit einer Auflösung von 1024 x 1024 pixel abgebildet. Die so erstellten Bilddateien wurden in das Programm ZeissVision KS 400 eingelesen und dort, wie in Kapitel 2.3 geschildert, bearbeitet. Die Durchführung der Messungen, die rechnergestützte Nachbearbeitung der Dateien, das Meßprinzip und die Berechnung der Biomasse pro Einheit Gesteinsoberfläche aus den erzeugten Meßwerten ist ebenfalls eingehend in Kapitel 2.3 geschildert.

Die Meßwerte wurden mit einfachen statistischen Algorithmen ausgewertet, um ggf. Kennwerte zur Charakterisierung der Biofilme in ihrer Altersentwicklung zu erhalten. Diese Kennwerte sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt. Die „Schiefe“ beschreibt hier die Symmetrie, die „Kurtosis“ die Spitzheit einer Verteilung im Verhältnis zur Normalverteilung. Eine ideal symmetrische Verteilung hätte den Wert Null, je größer die (positive/negative) Abweichung, desto asymmetrischer die Verteilung. Eine negative Kurtosis deutet auf eine flachere, eine positive eine spitzere Verteilung gegenüber der Normalverteilung hin (vgl. Kap. 3.3.3).

Tabelle 5.1: Statistische Kenngrößen bildanalytisch ermittelter Daten endolithischer Biofilme von datierten Karbonatoberflächen aus der Dachsteingruppe, Österreich (vgl. auch Tabelle 3.4). $\bar{V}_{\text{bio}}/V_{\text{sub}}$ = Durchschnittlicher Volumenverhältnis; $\text{max. } V_{\text{bio}}/V_{\text{sub}}$ = maximales Volumenverhältnis

Probenbezeichnung	Alter (a)	Biomasse (cm^3m^{-2})	Schiefe	Kurtosis	max. $V_{\text{bio}}/V_{\text{sub}}$	$\bar{V}_{\text{bio}}/V_{\text{sub}}$	max. Tiefe (μm)
GG03-2	5	1.91	1.16	1.25	0.06	0.01	0
GG07-3	12	20.64	0.59	-1.23	0.45	0.12	200
GG04-2	13	20.02	0.82	0.32	0.26	0.04	300
GG10-3	34	0.57	1.31	1.14	0.04	0.01	60
GG12-2	83	14.92	-0.17	-1.43	0.31	0.13	140
GG13-2	115	13.57	1.15	0.41	0.20	0.05	230
GG13-4	115	34.49	1.18	0.85	0.49	0.11	350
SL06-2	1	7.41	0.12	-0.72	0.14	0.05	200
SL01-2	7	0.60	0.49	0.30	0.03	0.01	90
SL07-1	23	14.46	0.68	-0.93	0.35	0.13	150
SL05-3	24	5.74	1.35	1.56	0.22	0.06	120
SL09-3	100	23.25	0.04	-1.23	0.37	0.16	170

5.1.3. Zeitliche Entwicklung der Biomasse

Erkennbare Trends, wenn auch mit z. T. erheblichen Varianzen liefern die Messungen der Biomasse an den datierten Proben der Rückzugsgebiete des Großen Gosaugletschers und des Schneelochgletschers. Der Zuwachs an Biomasse korreliert grob mit einer logarithmischen Funktion, wie in Abbildung 5.2 dargestellt.

Aus der Abbildung geht hervor, daß die Zunahme an endolithischer Biomasse (d. h. die Kolonisation des Substrates durch Mikroorganismen) innerhalb weniger Jahre rasch und deutlich zunimmt. Der mittlere Zuwachs über den Beobachtungszeitraum von etwa 120 a betrug ca. **0.25 cm^3** pro Jahr und m^2 . Die Streubreite ist allerdings z. T. erheblich: die Altersabhängigkeit der Biomasse ist statistisch zwar gegeben, für Einzelproben aber nicht immer gültig.

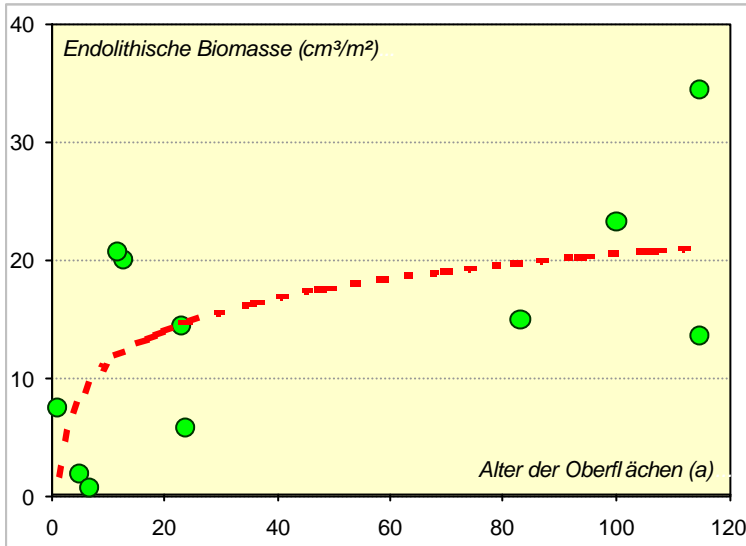


Abbildung 5.2: Altersabhängige Entwicklung der bildanalytisch bestimmbaren endolithischen Biomasse in datierten Proben aus Gletscherrückzugsgebieten der Dachsteingruppe (Oberösterreich). Die Besiedlung folgt grob einer logarithmischen Funktion, wird allerdings neben dem Oberflächenalter von weiteren Standort- und Umweltfaktoren stark beeinflusst. Die zugehörigen Werte sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Neben dem Alter spielen demnach offenbar zusätzliche Faktoren eine erhebliche Rolle (Mikrotopographie und daraus resultierend v. a. das Feuchtigkeitsangebot). Deutlich wird die Rolle der Mikromorphologie an Abbildung 5.3 (das Photo stammt aus dem Hafelekar bei Innsbruck, Tirol, Österreich): Im Umfeld von feinen Rissen auf einer durch Wegebau geschaffenen, relativ jungen Kalkstein-Oberfläche befinden sich zahlreiche kleine (offenbar juvenile) Thalli der Flechte *Hymenelia prevostii*. Sie profitieren offenbar von den Rissen als Wasserspeicher und -leiter. Schon diese minimalen zusätzlichen Wassermengen schaffen für diesen speziellen Standort den entscheidenden ökologischen Vorteil für den Flechtenwuchs.

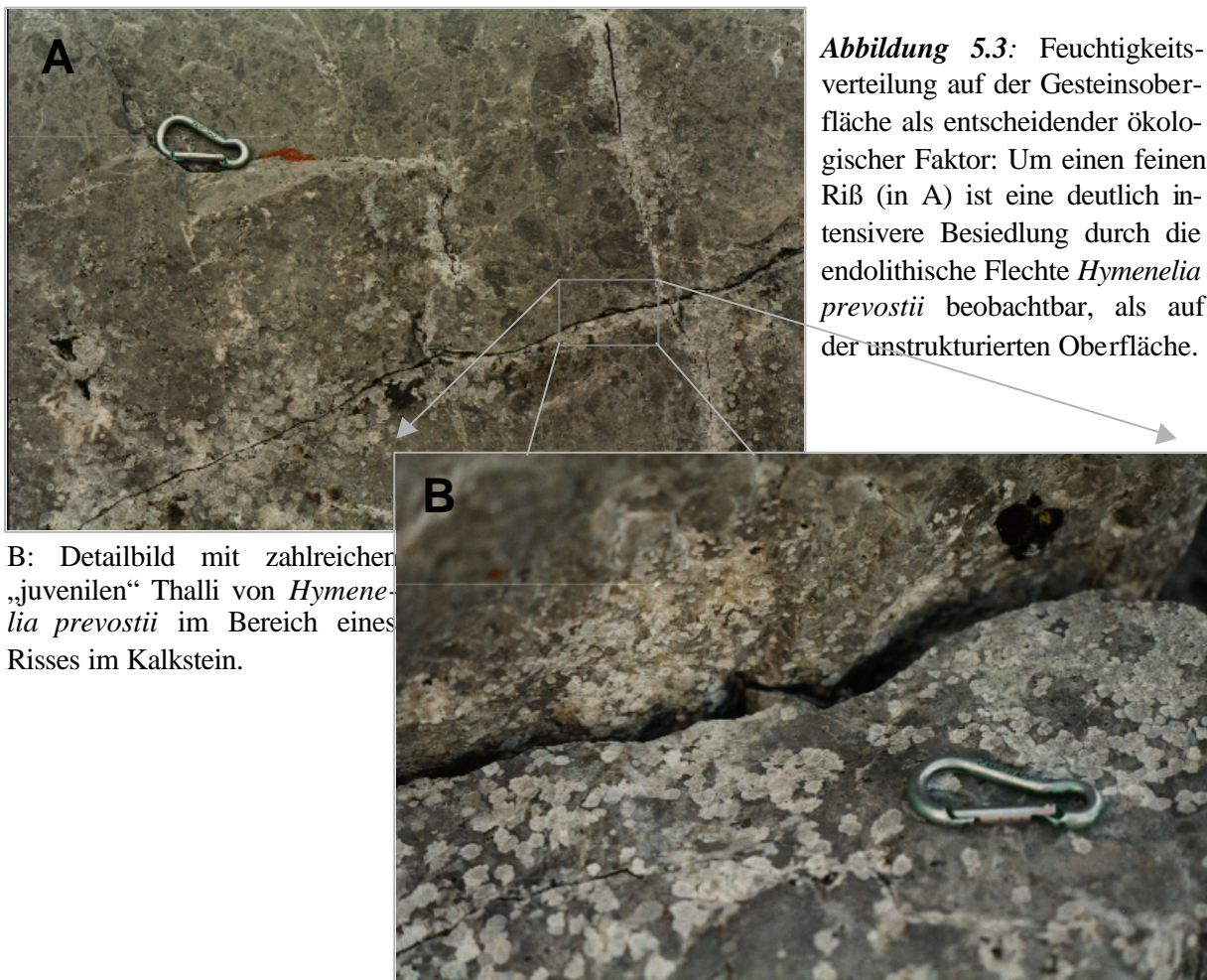


Abbildung 5.3: Feuchtigkeitsverteilung auf der Gesteinsoberfläche als entscheidender ökologischer Faktor: Um einen feinen Riß (in A) ist eine deutlich intensivere Besiedlung durch die endolithische Flechte *Hymenelia prevostii* beobachtbar, als auf der unstrukturierten Oberfläche.

B: Detailbild mit zahlreichen „juvenilen“ Thalli von *Hymenelia prevostii* im Bereich eines Risses im Kalkstein.

Abbildung 5.4 zeigt die Entwicklung der endolithischen Besiedlung von Karbonatgesteinen durch endolithische Biofilme nach Rückzug der Gletscher beispielhaft in vier Stadien. In den einzelnen Diagrammen sind links die als Meßgrundlage verwendeten, binarisierten Dünnschliffbilder, rechts daneben die tiefenbezogenen Volumenverhältnisse von Biomasse und Substrat ($V_{\text{Bio}}/V_{\text{Sub}}$) dargestellt. In der „Wertespalte“ sind einige charakteristische Kennwerte aufgeführt: das Expositionsalter der Oberfläche, die maximale Besiedlungstiefe, das maximal erreichte $V_{\text{Bio}}/V_{\text{Sub}}$ -Verhältnis und die Biomasse pro Flächeneinheit.

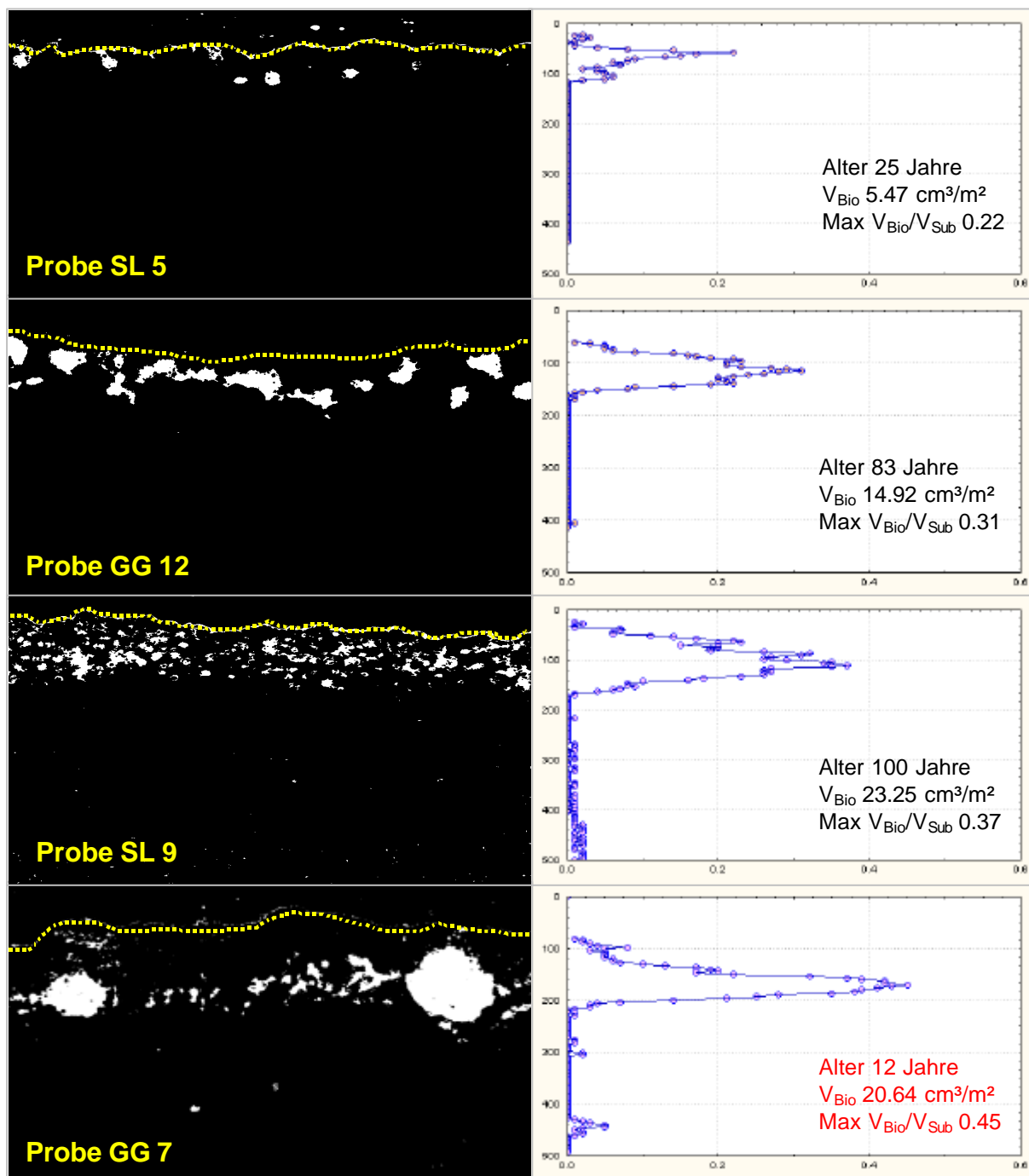


Abbildung 5.4: Vier beispielhafte Entwicklungsstadien endolithischer Biofilme aus dem Dachsteingebiet. x-Achsen: $V_{\text{Bio}}/V_{\text{Sub}}$, y-Achsen: Tiefe in μm . Trotz genereller, altersabhängiger Zunahmetrends für Biomasse pro Flächeneinheit (V_{Bio}) und maximal ersetzt Substratvolumen ($V_{\text{Bio}}/V_{\text{Sub}}$) wie an den Proben SL 5, GG 12 und SL 9 ersichtlich, spielen andere Standortfaktoren für die Geschwindigkeit der Besiedlung ebenfalls eine wichtige Rolle. So können schon junge Biofilme eine sehr reife Zusammensetzung aufweisen (Probe GG 7).

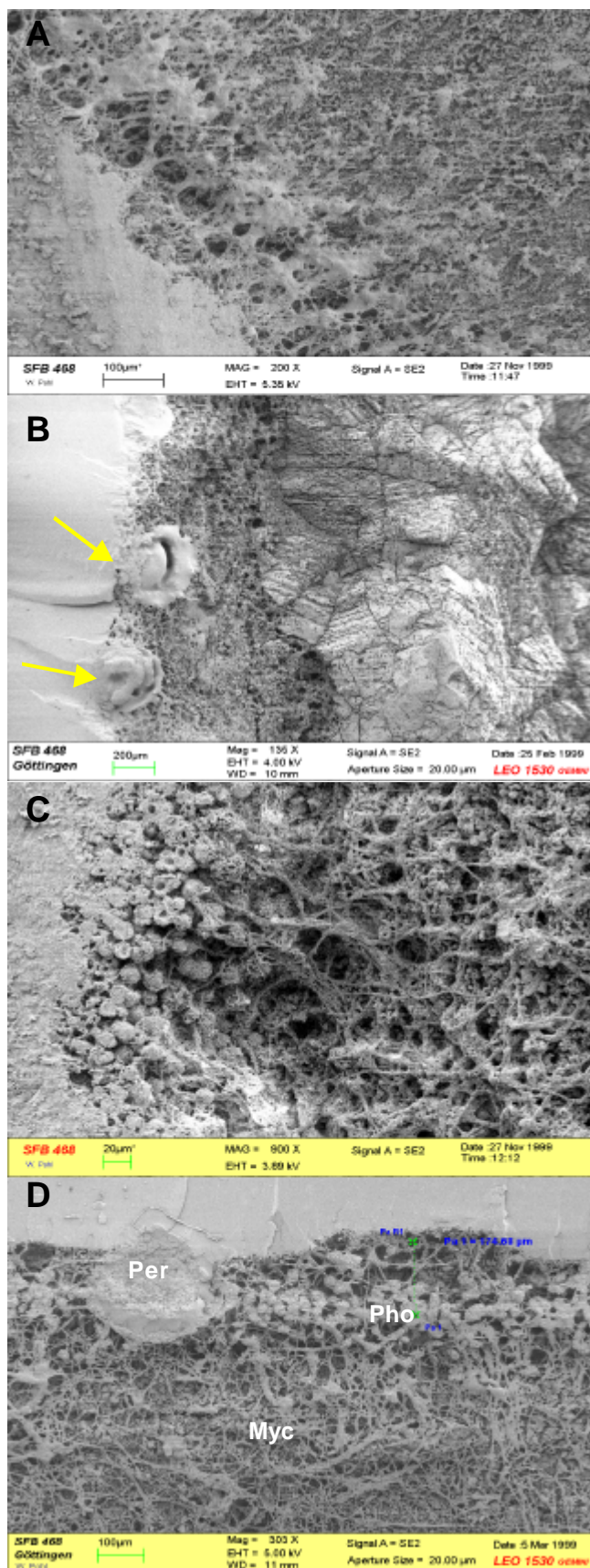


Abbildung 5.5: FE-REM Bilder vier zeitlich gestaffelter endolithischer Besiedlungsstadien von Karbonatgesteinen. Die Bilder/Proben korrelieren mit den Darstellungen der bildanalytischen Untersuchungen in Abbildung 5.4.

A: Die initiale Besiedlung des Substrates erfolgt durch hyphal wachsende endolithische Pilze (Ascomyceten). Photobionten treten nicht oder nur vereinzelt auf. Das Probenalter beträgt 25 Jahre.

B: Nach 83 Jahren ist bereits ein Biofilm entwickelt, der einen hohen Lichenisierungsgrad aufweist und bereits zur Bildung von Perithezien (Pfeile) imstande ist. Das Hyphengeflecht weist eine hohe Netzdicke auf, Photobionten treten in diesem Biofilm eher zurück.

C: Dieser 100 Jahre alte Biofilm wird durch eine dicke Schicht endolithischer Grünalgen (Bestimmung mittels TEM, Flies 1999) dominiert, darunter folgt ein ebenfalls dichtes Hyphennetz des Mycobionten. Die Grünalgen weisen extrem dicke EPS auf und sind ungewöhnlicherweise nicht zu Kolonien gruppiert.

D: Dieser nur 12 Jahre alte Biofilm (vgl. GG7 in Abb. 5.4) zeigt von allen ausgewerteten Proben den höchsten Reife- bzw. Lichenisierungsgrad. Neben einer deutlich differenzierten Photobiontenzone (Pho) ist ein dichtes, tiefreichendes Hyphengeflecht (Myc) entwickelt. Nahe der Substratoberfläche bzw. diese durchbrechend sind zahlreiche große Perithezien (Per) beobachtbar. Der Biofilm stellt eine noch nicht näher bestimmte endolithische Flechte dar.

Der anhand von Abbildung 5.2 vorgestellte generelle Trend einer altersabhängigen Zunahme der Biomasse ist für die ersten drei Diagramme (Proben SL 5, GG 12 und SL 9) nachvollziehbar. Sowohl visuell als auch aus den Diagrammen geht deutlich die mit dem Expositionsalter der Oberflächen steigende Besiedlungsdichte, -tiefe und -intensität hervor. Ein Ausreißer ist allerdings die Probe GG 7 (ganz unten in Abb. 5.4), die nach nur 12 Jahren Eisfreiheit der Oberfläche schon einen reifen, differenzierten endolithischen Biofilm aus Grünalgen und Pilzen zeigt (vgl. Abb. 5.5 D und 3.21), welcher sogar schon Fortpflanzungsorgane (Perithezien) gebildet hat. Hier spielen sicherlich lokale Variationen von ökologischen und evtl. geologisch-mineralogischen Faktoren (Korngröße und -grenzen, Mikrorisse, Substratchemismus) eine Rolle.

Um die Entwicklung der endolithischen Biofilme hinsichtlich ihrer morphologischen Entwicklung im Substrat visualisieren und besser verstehen zu können, ist in Abbildung 5.6 die zeitliche und räumliche Volumenentwicklung ($V_{\text{Bio}}/V_{\text{Sub}}$ im Verhältnis zur Substratoberfläche und zum Probenalter) der Biomasse dargestellt.

Erkennbar sind die initial oberflächennahen, von geringen $V_{\text{Bio}}/V_{\text{Sub}}$ -Verhältnissen gekennzeichneten Besiedlungsstadien in den Altersstufen von 0 bis 10 a. Mit zunehmendem Alter tiefen sich die endolithischen Biofilme rasch in das Substrat ein und zeigen progressiv höhere $V_{\text{Bio}}/V_{\text{Sub}}$ -Verhältnisse, wobei je nach Standortbedingungen bereits nach 12 bis 15 a differenzierte, fortpflanzungsfähige Flechtenthalli entstehen können. Die Tiefe der maximalen $V_{\text{Bio}}/V_{\text{Sub}}$ -Verhältnisse ändert sich nach der initialen Kolonisation nicht mehr signifikant und liegt nach ca. 150 Jahren Oberflächenexposition nach wie vor bei ca. 150 bis 200 μm .

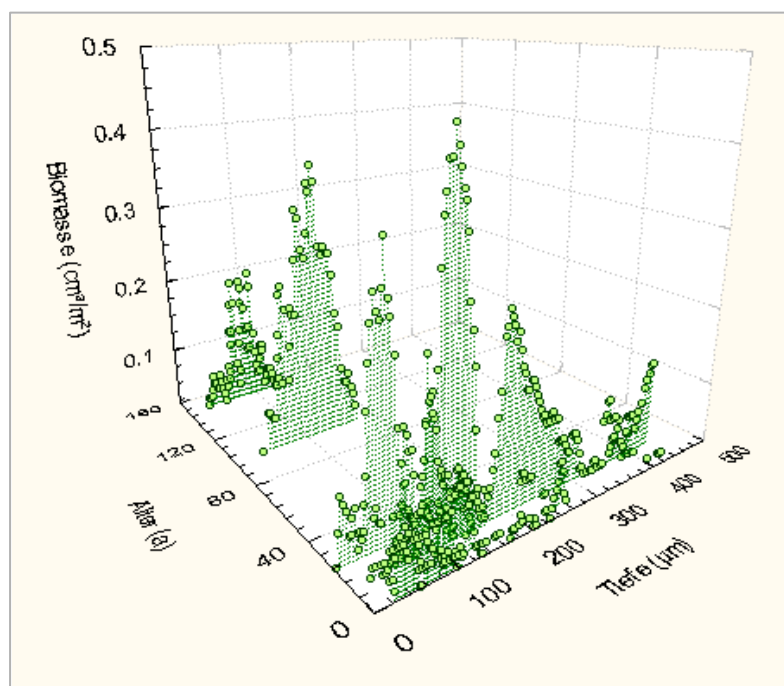


Abbildung 5.6: Darstellung der zeitlichen Entwicklung der endolithischen Biomasse in Karbonatgesteinsoberflächen der Dachsteingruppe (Österreich). Die initiale Kolonisierung wird durch einen raschen Anstieg der Biomasse gekennzeichnet, der schon nach 15 Jahren zu fortpflanzungsfähigen endolithischen Flechten führen kann. Ältere Proben fallen gegenüber den jüngeren durch klar umgrenzte, symmetrische Biomasseverteilungen auf.

Zusätzliche Informationen können Tabelle 5.1 und Abbildung 5.7 entnommen werden. Hier ist die Entwicklung der Kenngrößen

- Kurtosis und Schiefe der Biomasseverteilung
- durchschnittliche und maximale $V_{\text{Bio}}/V_{\text{Sub}}$ -Verhältnisse
- maximale Besiedlungstiefe

als Funktion des Expositionsalters der Gesteinsoberflächen dargestellt.

Erkennbare Trends in Richtung einer altersbedingten Zunahme zeigen die Parameter $V_{\text{Bio}}/V_{\text{Sub}}$ -Verhältnisse und maximale Besiedlungstiefe. Die maximale Besiedlungstiefe steigt (i. d. R. durch Pilze, die das Substrat unterhalb der Lithobiontenschicht penetrieren) bis zum Ende des Beobachtungszeitraumes (115 a) an. Wenig Zusammenhang mit dem Expositionsalter zeigen Schiefe und Kurtosis der Biomasse-Verteilung. Zwar deuten relativ hohe Werte dieser Kenngrößen bei älteren Proben auf eine Konsolidierung der Biofilme bei spitzen, asymmetrischen Verteilungen, doch sind die Varianzen innerhalb der Zeitreihe sehr hoch.

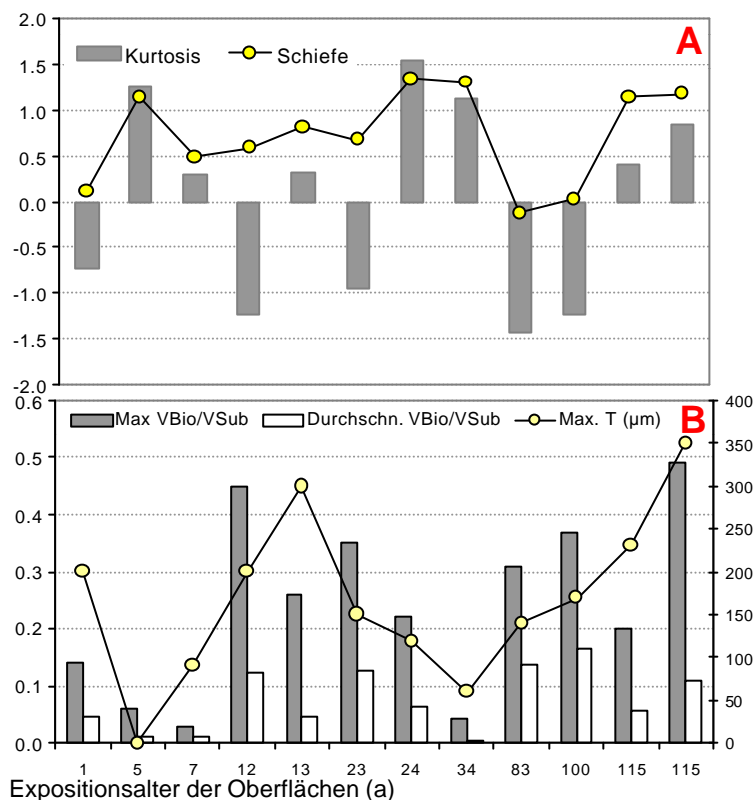


Abbildung 5.7: Darstellung bildanalytisch ermittelter Kennwerte (Kurtosis und Schiefe der Biomasseverteilung, maximales und durchschnittliche $V_{\text{Bio}}/V_{\text{Sub}}$ -Verhältnis und maximale Besiedlungstiefe) als Funktion des Expositionsalters von Karbonatoberflächen aus der Dachsteingruppe, Österreich. Die zugehörigen Werte sind in [Tabelle 5.1](#) zusammengestellt.

Die altersabhängige Zunahme der Biomasse und Besiedlungstiefe ist in Diagramm B dargestellt. $V_{\text{Bio}}/V_{\text{Sub}}$ ist rechts, die maximale Tiefe (max. T, in μm) auf der linken Größenachse aufgetragen. Mit höherem Alter entsteht eine spitzere (höhere Kurtosis), jedoch asymmetrischere Biomasseverteilung (höhere Schiefe, Diagramm A).

5.1.4. Zeitliche Entwicklung der geochemischen Eigenschaften

Bereits in Kapitel 4 wurde gezeigt, daß endolithische Biofilme den Elementbestand an Gesteinsoberflächen deutlich und charakteristisch verändern können. Neben der Veränderung der absoluten Konzentrationen einiger Elemente im endolithisch besiedelten Bereich verschieben sich auch die Elementverhältnisse, d. h. einige Elemente werden – bezogen auf ein konservatives Bezugselement - angereichert, andere verarmen. Ziel des nun folgenden Abschnittes ist die Darstellung der Rolle des Zeitfaktors in den geochemischen Prozessen an Karbonatoberflächen. Hierzu wurden zwei unterschiedliche Datensätze verwendet:

- Pauschalchemische Analysen der (z. T.) endolithisch besiedelten Gesteinsoberflächen, die an chemischen Totalaufschlüssen mittels ICP-OES durchgeführt wurden liefern **Konzentrationen** (zur Methodik vgl. Kap 2.6.2). Die Konzentrationen wurden nach Formel 4.1 substratfrei gerechnet. Aus den Konzentrationsverhältnissen lassen sich durch geeignete Normierungen (vgl. Kap. 4.2.1) **Elementanreicherungen und -verluste** bestimmen. Da die absoluten Elementkonzentrationen bei geringen Biomassen-Anteilen in den Oberflächenproben (d. h. gerade bei der initial besiedelten) mit hohen Fehlern behaftet sein können, sind hier allerdings die Anreicherungsfaktoren zur Beschreibung der geochemischen Veränderungen an Kalkstein-Oberflächen aussagekräftiger.

- Hochortsauflösende Mikroanalytik mittels Laser-Ablations- (LA) -ICP-MS (vgl. Kap. 2.7.1 und Kap. 4.2.5.1) an quer zur Probenoberfläche gesägten Dünnschnitten. Hierdurch können lediglich Informationen über *Elementverhältnisse* gewonnen werden. Normierungen über externe Standards (z. B. einen mittleren Tonstein) liefern Aussagen zu Elementanreicherungen oder -verarmungen.

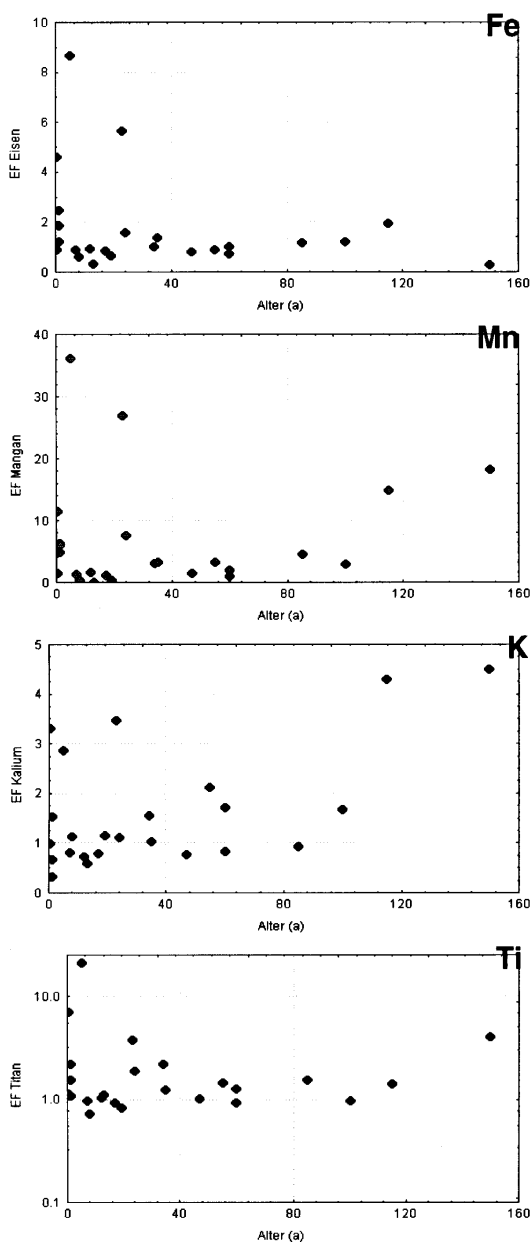
Im folgenden werden aus den substratkorrigierten Elementkonzentrationen berechnete *Anreicherungs-faktoren (EF)* in den Biofilmen dargestellt. (Tabelle 5.2). Die Betrachtung der *absoluten* Konzentrationen ist gerade bei jungen, gering besiedelten Gesteinsoberflächen mit hohen Fehlern behaftet. Diese Fehler resultieren aus den sehr geringen Ca-Konzentrationsdifferenzen von Biofilm- und Substratproben: Bei der Verdünnungskorrektur werden z. T. immense Konzentrationen berechnet, die sich aber nur auf geringste Anteile an nicht-karbonatischen Phasen (Detritus, Biomasse) beziehen und somit für die Gesamtheit der Oberflächenprozesse kaum eine Rolle spielen.

Tabelle 5.2: Anreicherungs-faktoren von substratkorrigierten Elementkonzentrationen in endolithischen Biofilmen altersdatierter Karbonatoberflächen nach Al-Normierung über einen mittleren Tonstein. Die durch n.b. (nicht bestimmbar) ersetzten Werte betragen nach der rechnerischen Substratkorrektur < 0.

Probe	Alter (a)	Cd	Cu	Fe	K	Mn	Pb	Ti	Zn
GG 1	0.5	6954	242	4.6	3.3	11.5	1793	7.1	1389
GG 2	1	226	36	1.9	0.3	6.3	395	2.2	193
GG 5	1	1556	15	1.2	1.5	4.9	148	1.1	46
GG 3	5	4526	262	8.7	2.9	36.1	1435	21.0	1371
SL 1	7	85	3	0.9	0.8	1.2	n.b.	1.0	12
GG 6	8	105	0.8	0.6	1.1	0.3	10	0.7	5
GG 7	12	428	1	0.9	0.7	1.6	85	1.0	24
GG 4	13	n.b.	4	0.3	0.6	n.b.	133	1.1	n.b.
GG 9	19	68	1	0.6	1.1	0.3	16	0.8	2
GG 10	34	n.b.	12	1.0	1.5	3.0	n.b.	2.2	85
GG 8	47	311	2	0.8	0.8	1.4	37	1.0	24
GG 11-1	60	855	6	1.0	1.7	1.9	n.b.	1.3	28
GG 11-2	60	n.b.	1	0.7	0.8	0.9	n.b.	0.9	5
GG 12	85	1131	7	1.2	0.9	4.5	177	1.6	41
GG 13	115	2639	18	1.9	4.3	14.8	148	1.4	278
SL 2	0.5	204	3	0.9	1.0	1.5	20	1.1	6
SL 6	1	1366	11	2.4	0.7	5.9	271	1.5	54
SL 3	17	232	6	0.8	0.8	1.2	14	0.9	14
SL 7	23	3143	244	5.6	3.4	27.0	812	3.8	236
SL 5	24	963	16	1.6	1.1	7.6	111	1.88	42
SL 8	35	1238	4	1.3	1.0	3.3	179	1.2	30
SL 4	55	1338	12	0.9	2.1	3.2	217	1.4	90
SL 9	100	1056	4	1.2	1.7	2.9	84	1.0	64
SL 10-1	150	8776	17	0.3	4.5	18.3	863	4.0	502
SL 10-2	150	4166	25	0.4	3.4	6.6	568	12.8	333

Bei der danach folgenden grafischen Auswertung (s. Abbildung 5.8) wird in zwei Elementgruppen differenziert: Die überwiegend lithogenen Elemente Al, Fe, K, Mn und Ti und die vorwiegend technogenen Elemente Cd, Cu, Pb und Zn. Ergänzende und verfeinernde Informationen liefern die Ergebnisse der örtlich hochauflösenden Analytik mittels LA-ICP-MS.

geogene Elemente



technogene Elemente

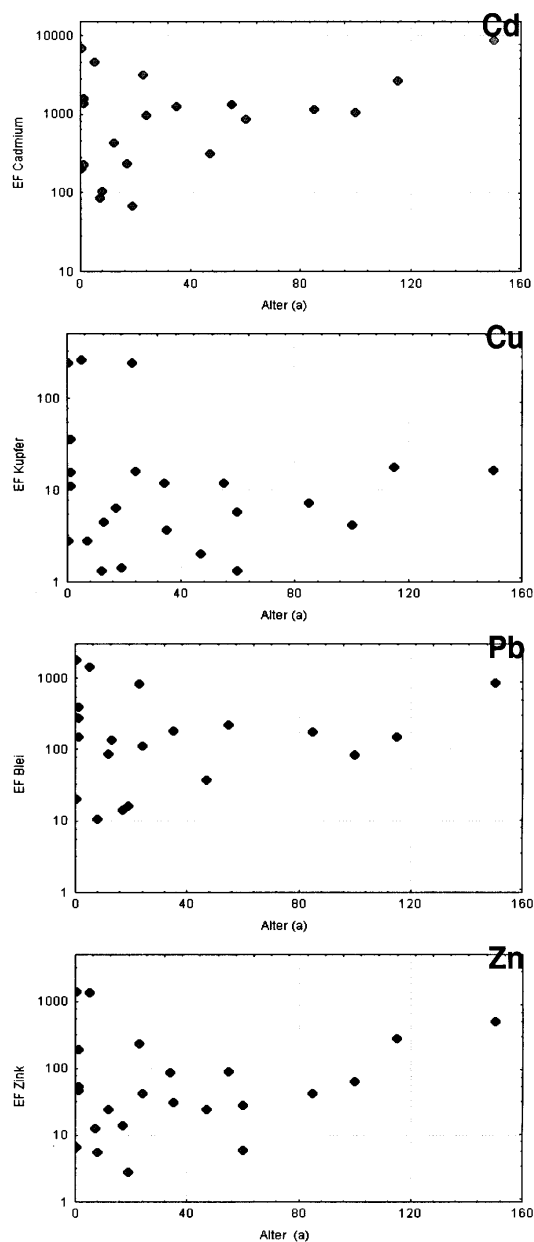


Abbildung 5.8: Entwicklung von Anreicherungsfaktoren für überwiegend geogene (Fe, K, Mn und Ti) bzw. überwiegend technogene Elemente (Cd, Cu, Pb und Zn). Auf den x-Achsen sind in allen Diagrammen die Expositionsalter der beprobten Oberflächen (in Jahren) angegeben. Die y-Achsen stellen die Anreicherungsfaktoren gegenüber einem mittleren Tonstein dar.

Wie aus Abbildung 5.8 hervorgeht, zeigen die geogenen Elemente auf jüngeren Oberflächen eher hohe EF, während sie auf älteren Proben abnehmen. Das wird als Hinweis darauf gewertet, daß auf relativ jungen, generell noch wenig besiedelten Karbonatoberflächen die Anlagerung detritischer Partikel aus der Atmosphäre oder eine relativ rasche, anorganisch geprägte Auflösung des Karbonatgesteins eine bedeutende Rolle spielt. Eine Ausnahme bildet K, das gerade auf den ältesten, „reifen“ Oberflächen eine deutliche Anreicherung zeigt.

Die hohen Werte auf jüngeren Oberflächen, die auch für die technogenen Elemente Cd, Cu, Pb und Zn beobachtet wurden (vgl. Abb. 5.8), könnten auf eine hohe Befruchtung der frischen Gesteinsoberflächen mit aus dem abschmelzenden Gletscher freigegebenen, akkumulierten atmosphärischen Partikeln hindeuten. Diese bestehen aus lithogenem Material (etwa mittlerer Tonsteinzusammensetzung) und technogen geprägten Immissionen der Zusammensetzung mittlerer Stadtstäube (Heinrichs 1993; Alloway & Ayres 1993, S. 151; Plessow 1999).

Die initialen, miteinander korrelierenden EF von Fe und Mn, deren höchste ebenfalls in Proben mit Altern unter 20 a liegen, sind besonders beachtenswert: Sie könnten ein Hinweis auf die Bildung von Fe-Mn-Oxidhydroxidphasen auf den frischen Gesteinsoberflächen sein. Diese hätten durch ihre kolloidale Struktur eine hohe Sorptionskapazität gegenüber einer Reihe von anderen (z. B. technogenen Elementen wie etwa Cd, Pb und Zn). Sie könnten demnach in einer frühen Phase zu einer anorganisch geprägten Elementanreicherung an der Gesteinsoberfläche führen. Die bei weiterer Alterung der Gesteinsoberflächen abnehmende Anreicherung von Fe und Mn deutet auf einen Abbau der Fe-Mn-Oxidhydroxidphasen hin. Die mit dem Alter eher sinkenden EF für Ti sind ein zusätzliche Indiz für eine Abnahme des detritischen Anteils der an der Oberfläche fixierten Elemente.

Ein weiterer, in diesem Zusammenhang relevanter Prozess könnte eine höhere Karbonatlösung bei jüngeren, geringer besiedelten Oberflächen sein. Hier wäre vorstellbar, daß die bei der Kaliumlösung freigesetzten schwer löslichen detritischen Komponenten aus dem Substrat an der Oberfläche akkumuliert werden und so zu einer Erhöhung v. a. der lithogenen Elementgehalte führen (vgl. Kapitel 6).

Ein von diesem allgemeinen Trend abweichendes Element ist Kalium, welches zwar überwiegend aus lithogenen Quellen stammt, aber dennoch mit zunehmendem Oberflächenalter eine deutliche Anreicherung gegenüber einem mittleren Tonstein zeigt. Hier spielt sicherlich die physiologische Bedeutung als Nährstoffelement für den Biofilm eine Rolle.

Etwas anders verhalten sich die überwiegend technogenen Elemente Cd, Pb und Zn. Im Gegensatz zu den lithogenen Elementen zeigen sie im Verlauf der Oberflächenalterung deutlich steigenden Anreicherungs-faktoren. Diese belegen eine Zunahme des luftbürtigen *technogenen* Einflusses bei zunehmendem Expositionsalter. Beachtenswert sind die z. T. sehr hohen Werte für sehr junge Expositionsalter, denen evtl. anorganische Mechanismen zugrunde liegen (s. o.). Cu widersetzt sich mit seinen altersabhängig deutlich sinkenden EF dem Trend der übrigen technogenen Elemente, möglicherweise als Folge einer „Abwehrreaktion“ der Biofilme auf die ausgeprägte Toxizität von Cu. Für die Elemente Fe, Mn, Ti, Pb und Zn sind in Abbildung 5.9 die Ergebnisse der LA-ICP-MS-Untersuchungen dargestellt und näher beschrieben. Sie bestätigen generell die Ergebnisse der Pauschalanalytik: Auch hier finden sich - nun örtlich aufgelöst - für lithogene Elemente (Fe, Mn, Ti) die höheren EF bei den eher jungen, für technogene Elemente (Pb, Zn) bei älteren Karbonatoberflächen.

Welche Mechanismen genau für die hohen Konzentrationen und Anreicherungs-faktoren an jungen Karbonatoberflächen verantwortlich sind, sollte ein Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Denkbar sind - neben der oben beschriebenen Bildung von Fe-Mn-Oxidhydroxiden und der verstärkten, anorganischen Karbonatlösung auf unbesiedelten Oberflächen - strukturelle Faktoren (Korngrenzenfestigung, Mikro- und Entlastungsrisse, Oberflächenrauigkeit), die zur Ausbildung innerer Oberflächen physikalischer Genese (durch Temperaturzyklen, Feuchtigkeit, Frost; vgl. Siegesmund et al. 1999, Weiss et al. 1999) und damit zur Vergrößerung der reaktiven anorganischen Karbonatoberfläche führen können. Mikrorisse und erweiterte intergranulare Poren könnten zudem als Fallen für atmosphärisch eingetragene Partikel fungieren.

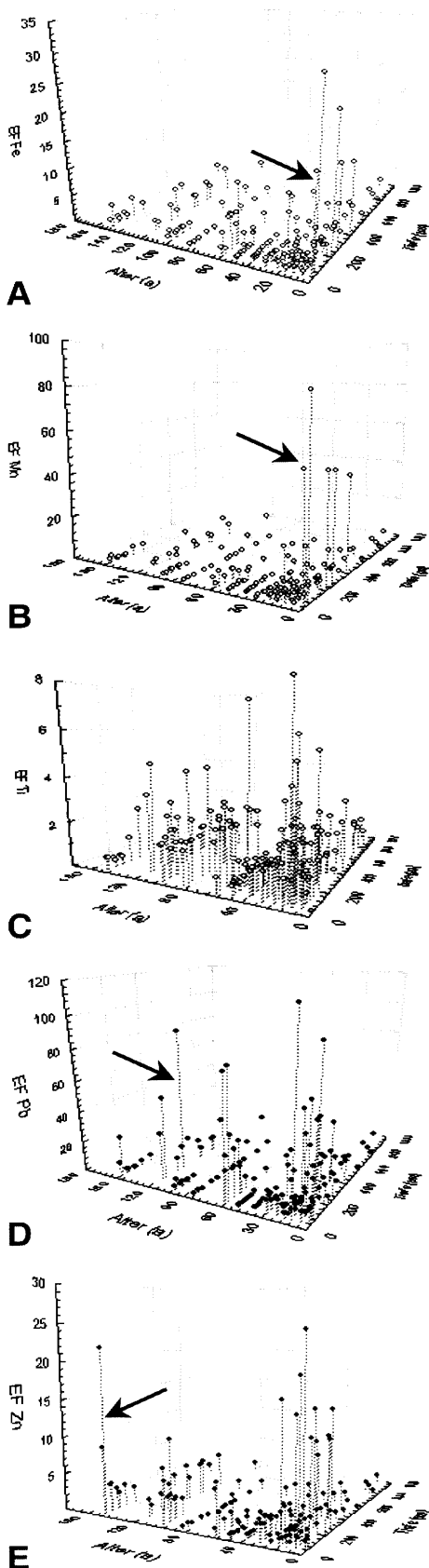


Abbildung 5.9: Ergebnisse der örtlichen Mikroanalytik mittels LA-ICP-MS. Alter und Tiefe sind auf x- bzw. y-Achse aufgetragen und nehmen nach links hinten bzw. rechts hinten zu. Die z-Achse beschreibt Al-normierte Anreicherungsfaktoren gegenüber einem mittleren Tonstein. Jeder Punkt stellt eine Einzelmessung auf einem Profil senkrecht zur Oberfläche der jeweiligen Probe dar.

A und B: Wie bereits für die pauschalanalytischen Daten beschrieben, sind junge Karbonatoberflächen durch hohe Fe- und Mn-Anreicherungsfaktoren gekennzeichnet, die wahrscheinlich die Bildung von Fe-Mn-Oxidhydroxiden widerspiegeln. Beide Diagramme bestätigen diese Hypothese durch hohe EF in relativ oberflächennahen Bereichen junger Proben (Pfeile).

C: Ti korreliert ebenfalls gut mit den Ergebnissen der Pauschalanalytik. Hohe EF bei jungen Proben deuten auf eine Anreicherung detritischer Elemente, möglicherweise auch aus dem Substrat selbst. Bei progressiv älteren Oberflächen nimmt der Einfluß detritischer Phasen ab, was durch einen Trend zu niedrigeren EF von Titan angedeutet wird.

D und E: Die überwiegend technogenen Elemente Pb und Zn werden ebenfalls in jüngeren Proben stark angereichert, wobei anorganische Sorptionsmechanismen eine wichtige Rolle spielen könnten.

Auch die älteren Biofilme zeigen für diese Elemente hohe EF, die tendenziell in tieferen Bereichen der endolithisch besiedelten Gesteinsoberfläche auftreten (Pfeile). Diese EF sind ein Hinweis auf biogene Faktoren bei der Elementakkumulation.

Allerdings sind die Anreicherungsfaktoren der Elemente Pb und Zn (vgl. Abb. 5.8) im Hinblick auf den beträchtlichen atmosphärischen Eintrag (vgl. Kapitel 4.3) überraschend gering. Auch diese Daten scheinen somit auf aktive Schutzmechanismen der endolithischen Biofilme gegenüber physiologisch überflüssigen oder schädlichen Elementkonzentrationen hinzuweisen.

Es ist wahrscheinlich, daß diese initialen, physikalischen Einflüsse durch endolithisch lebende Mikroorganismen gestört bzw. schließlich weitgehend ausgeschaltet werden. Zwar werden die inneren Oberflächen von Karbonatgesteinen bei der endolithischen Besiedlung deutlich vergrößert, dafür tritt die Grenzfläche zwischen Gestein und Atmosphäre (bei jungen Oberflächen dominant) in den Hintergrund. Wesentlich vergrößert wird hingegen die Grenzfläche Lithobiont/Gestein. An dieser Grenzfläche existiert aber ein mikrochemisches Milieu, das durch organische Säuren, die der Lithobiont zur Schaffung seiner „Wohnhöhlen“ verwendet, dominiert wird (vgl. Kapitel 4.4). Der dadurch erniedrigte pH-Wert verhindert die Anlagerung vieler Kationen und könnte auch die Remobilisierung bereits gebundener Elemente fördern.

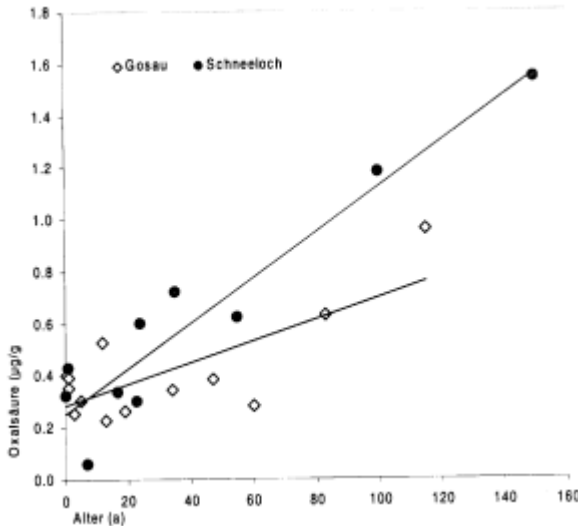


Abbildung 5.10: Darstellung der an Karbonat-Oberflächen nachweisbaren Oxalsäure als Funktion des Expositionsalters.

Kreise: Schneelochgletscher

Karos: Großes Gosaugletscher

Bei beiden Probenkollektiven, beim Schneelochgletscher etwas steiler, ist ein deutlicher Anstieg der Oxalsäurekonzentrationen mit zunehmendem Alter beobachtbar.

Zwar sind die in Abbildung 5.10 dargestellten Säurekonzentrationen nur semiquantitativ, doch können die Trends aus dennoch als gültig angesehen werden: Die für die Kalklösung wesentlichen Oxalsäurekonzentrationen steigen mit zunehmendem Expositionsalter der Karbonatoberflächen deutlich an. Damit stünde auf älteren Oberflächen mehr dieser zur Lösung, zur Komplexierung und zum Transport von Kationen gut geeigneten Substanzen zur Verfügung, der organisch-geochemische nimmt mit zunehmender Alterung zu. In Abbildung 5.11 ist das Verhältnis von Oxalsäure zu Maleinsäure als Funktion des Expositionsalters dargestellt:

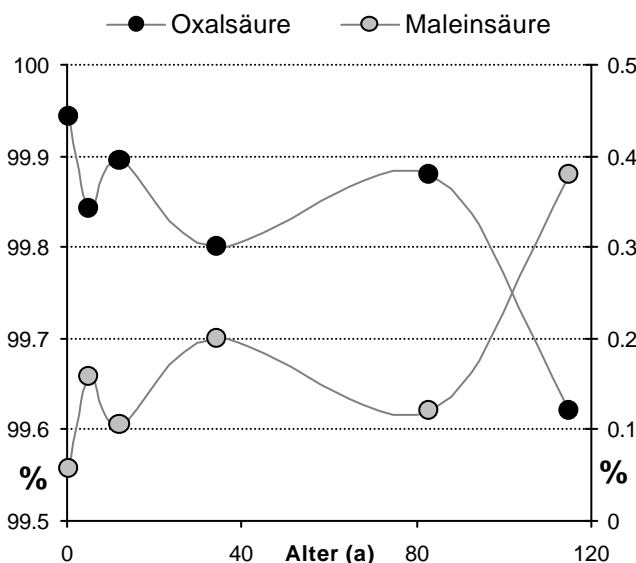


Abbildung 5.11: Altersabhängige Verschiebungen der relativen Anteile von Oxalsäure und Maleinsäure in Biofilm-Proben des großen Gosaugletschers (Dachstein, Österreich). Die Oxalsäureanteile sind in % auf der linken, die der Maleinsäure (ebenfalls in %) auf der rechten y-Achse aufgetragen.

Deutlich sind gegenläufige Trends der relativen Anteile der organischen Säuren ersichtlich: Während der Anteil der Oxalsäure mit dem Alter geringfügig abnimmt, steigt die relative Maleinsäurekonzentration deutlich an. Hier sind Übereinstimmungen mit Kapitel 4.4 offensichtlich, wo der relative Maleinsäureanteil – wie hier auch – mit höheren Biomassen bzw. höherer Vitalität der Biofilme zu korrelieren scheint.

Um über die beobachteten geochemischen Daten zusätzliche Informationen zu gewinnen bzw. sie in aussagefähige Strukturen (d. h. Gruppen ähnlicher Variablen) einzuteilen, wurden sie einer Clusteranalyse unterzogen (vgl. Kapitel 2.9). Hierbei werden alle Einzelvariablen (hier Elementkonzentrationen, Alter und Biomassen) Gruppen zugeordnet, innerhalb derer relativ hohe Übereinstimmungen bestimmter Eigenschaften herrschen. Der Grad der Übereinstimmung wird über mathematische Klassifikationsalgorithmen bestimmt und durch die Distanzachse (hier die euklidische Distanz) relativ beschrieben. Die Ergebnisse der Clusteranalyse werden, wie in Abbildung 5.12, am besten als Dendrogramm (Baumdiagramm) veranschaulicht:

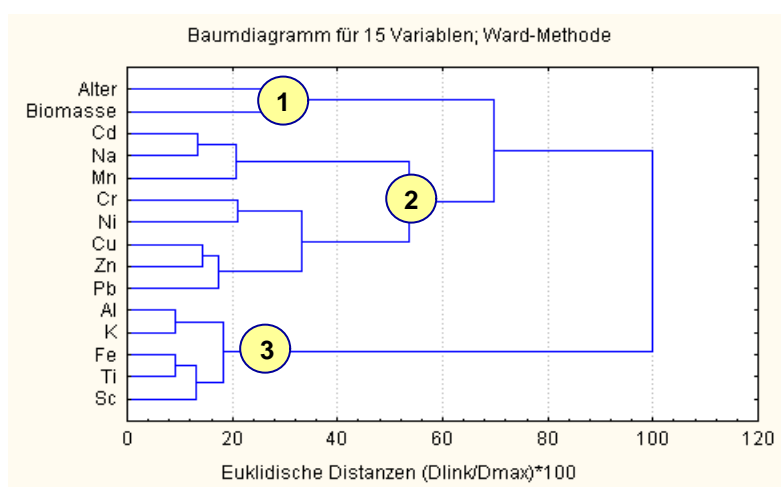


Abbildung 5.12: Dendrogramm zur Darstellung von Clustern von 15 Variablen eines Kollektivs von 15 altersdatierten Proben vom Dachstein (Österreich). Die Cluster wurden nach der Ward-Methode fusioniert, die Distanzen der Variablen sind als normierte euklidische Distanzen dargestellt.

Die Variablen sind zu drei klar unterscheidbaren Clustern gruppiert.

Aus Abbildung 5.12 ist ersichtlich, daß die untersuchten Variablen in drei deutlich von einander abgesetzte Cluster zerfallen: Einer enthält lediglich Alter und Biomasse. Der zweite, größte Cluster beinhaltet – mit der Ausnahme Mn - ausschließlich Elemente überwiegend technogener Provenienz. Der dritte Cluster besteht ausschließlich aus den typisch lithogenen Elementen Al, Fe, K, Sc und Ti. Die Distanzen zwischen den Clustern sind deutlich, so daß auf relativ stringente kausale Ursachen der Variablenverteilung geschlossen werden kann. Dieser Kausalität liegen wahrscheinlich die für die Oberflächen relevanten, unterschiedlichen Eintrags- und Transportmechanismen zugrunde (vgl. Abb 4.1), z. B. hinsichtlich ihrer Elementzusammensetzung unterschiedliche Phasen (etwa geogene Stäube vs. technogene Aerosole).

Wie die große Distanz zwischen Alter / Biomasse und den Elementkonzentrationen zeigt, wird zumindest im speziellen Falle der untersuchten Dachstein-Gletscher die Elementanreicherung nur wenig von der Oberflächenalterung und der Zunahme der Biomasse beeinflusst.

Als kausale Ursachen für diese Entkopplung von zeitlichen und biologischen Faktoren von der Elementanreicherung kommen in Frage:

- das Überangebot aus atmosphärischen Quellen. Pro Jahr und m² werden ca. 10-150 mg Blei eingetragen (nach Müller et al. 1983 und Wolf-Brozio et al. 1999 auf Grundlage von Seesedimenten), die Pb-Vorräte in reifen Biofilmen in den Nordalpen betragen aber nur ca. 8 mg Blei pro m² (vgl. Abbildung 4.18).
- eine Beeinflussung der Elementmobilität durch progressiv gebildete organische Säuren
- die Wegfuhr (Abspülen, Verwehung) eingetragener Elemente von der Gesteinsoberfläche, bevor es zu nennenswerten Interaktionen kommen kann.

Zur Clusteranalyse ist allerdings kritisch anzumerken, daß die Datenbasis relativ gering ist. Die im natürlichen System vorliegenden, hohen Varianzen verlangen an und für sich eine große Probenmenge, um für die Grundgesamtheit (d. h. eine angenommen „unendliche“ Menge von Fällen bzw. Proben aus den Gletschervorfeldern) tatsächlich „wahre“ Ergebnisse zu liefern.

5.2 Die Rolle von Klima und Exposition

5.2.1. Biomasse-Verteilung

Die Expositionsabhängigkeit der epi- und endolithischen Besiedlung von Gesteinsoberflächen wurde bereits sehr früh erkannt und beschrieben (Jaag 1945, Krumbein 1973), wobei allerdings hauptsächlich qualitative Aussagen gemacht wurden. Wenn die Gesteinsbesiedlung quantifiziert wurde, dann lediglich deren Flächenanteil an der betrachteten Gesamtoberfläche bzw. der jeweilige Anteil einer spezifischen, an der Besiedlung beteiligten Art. Hier wurde ein anderer Untersuchungsansatz gewählt: Nicht die zweidimensionale Betrachtung der Oberfläche stand im Vordergrund (diese wurde als standortspezifisch-homogen angenommen), sondern die Darstellung und Messung der im Gestein gebundenen Biomasse. Es wurden Ebenen senkrecht zur Gesteinsoberfläche betrachtet und mit dem Standortfaktor Exposition (hier synonym für „Richtung des größten Einfallens“ verwendet) in Beziehung gesetzt.

In Abbildung 5.13 ist die Menge an Biomasse gegen die Exposition der beprobten Fläche aufgetragen. Für das aus dem gesamten Alpenraum stammende Probenkollektiv ergibt sich eine deutliche, bimodale Verteilung. Das Maximum mit den höchsten Biomassen liegt bei westlichen, ein zweites, weniger definiertes bei nordöstlichen Expositionen.

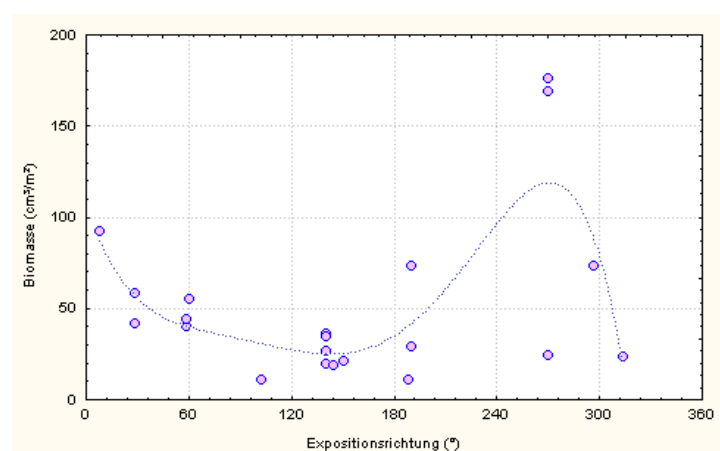


Abbildung 5.13: Darstellung der endolithischen Biomasse als Funktion der Exposition. Daten aus allen Arbeitsgebieten.

Die höchsten Werte wurden auf westlich exponierten Flächen gemessen, ein zweites, schwächeres Maximum zeichnet sich für nördliche Expositionsrichtungen ab.

Der geographische Standort und mit ihm die klimatischen Verhältnisse spielen für die endolithische Biomasse-Verteilung ebenfalls eine Rolle. So liegt der Mittelwert der gemessenen Biomasse für die Nordalpen bei **72 cm³/m²**, für die Südalpen bei lediglich **30 cm³/m²**. Die maximale, bildanalytisch nachweisbare Besiedlungstiefe beträgt für die Nordalpen **388 µm**, für Südalpen und Provence mit **213 µm** nur gut die Hälfte. Ähnliche Differenzen sind auch für das maximale und das durchschnittliche Volumenverhältnis von Biomasse und Restsubstrat ($V_{\text{bio}}/V_{\text{sub}}$) beobachtbar.

Innerhalb der regionalen klimatischen Bedingungen zeigen sich für eng gefaßte Probenahme-Gebiete wiederum eindeutig expositionabhängige, deutliche Varianzen: In der Montagne St. Victoire in der Provence, Frankreich, wurden im Rahmen einer Nord-Süd-Traversalen Proben sowohl südlicher, als auch nördlicher Expositionen entnommen. Der Mittelwert dreier südexpozierter Proben beträgt 17.5 cm³/m² (Werte zwischen 10.9 und 22.5 cm³/m²), der einer nördlich exponierten Probe liegt mit 55.2 cm³/m² wesentlich höher (vgl. Kap. 3.3.4).

5.2.2. Geochemische Eigenschaften

Die Korrelation der Raumlage (Exposition und Einfallen) einer beprobten Fläche v. a. mit organischen Säuren und Elementkonzentrationen wurde bereits in Kapitel 4.4 für ein relativ kleines Probenkollektiv vorgestellt. Hier soll nun an einer größeren Probenzahl ($n = 56$) der korrelative Zusammenhang zwischen Raumlage einer endolithisch besiedelten Fläche und den Konzentrationen ausgewählter Elemente betrachtet werden. In Abbildung 5.14 sind die (substratfrei gerechneten) Konzentrationen ausgewählter Elemente (Al, Cd, und K) aus Biofilm- bzw. Oberflächenproben gegen die Richtung und den Betrag des größten Einfallens der jeweils beprobten Fläche aufgetragen.

Wie aus den Scatterplots hervorgeht, liegen für Expositionsrichtung, Einfallen und Elementakkumulation auf Karbonatoberflächen keine klaren korrelativen Beziehungen vor. Dies mag auf den ersten Blick unplausibel scheinen, da bei der Immission von z. B. technogenen Elementen (hier Cd), aber auch detritischen Phasen (z. B. Al) und der Verfügbarkeit von Nährelementen (K) die Hauptwindrichtung sicherlich Relevanz hat. Auch wäre zu vermuten, daß die Raumlage der Fläche gegenüber der korrosiven Wirkung von Niederschlägen eine Rolle spielt.

Wenn diese Annahmen zutreffen, sind geochemische Daten zumindest nicht das geeignete Werkzeug, diese nachzuweisen. Wie in Kapitel 5.1.4 gezeigt wurde, beträgt schon der *jährliche* Elementeintrag der meisten Elemente ein Vielfaches dessen, was endolithische Biofilme zu akkumulieren vermögen. Wenn also an Karbonatoberflächen selektive Mechanismen wirken, dann sicherlich eher solche der aktiven Elementexklusion oder -inhibition, nicht der aktiven Akkumulation.

Der in Abbildung 5.14 beispielhaft dargestellte fehlende Zusammenhang zwischen Raumlage und Elementakkumulation gilt auch für weitere, untersuchte Elemente (Fe, Mn, Pb, Sc, Ti, Zn), die hier nicht gesondert dargestellt sind.

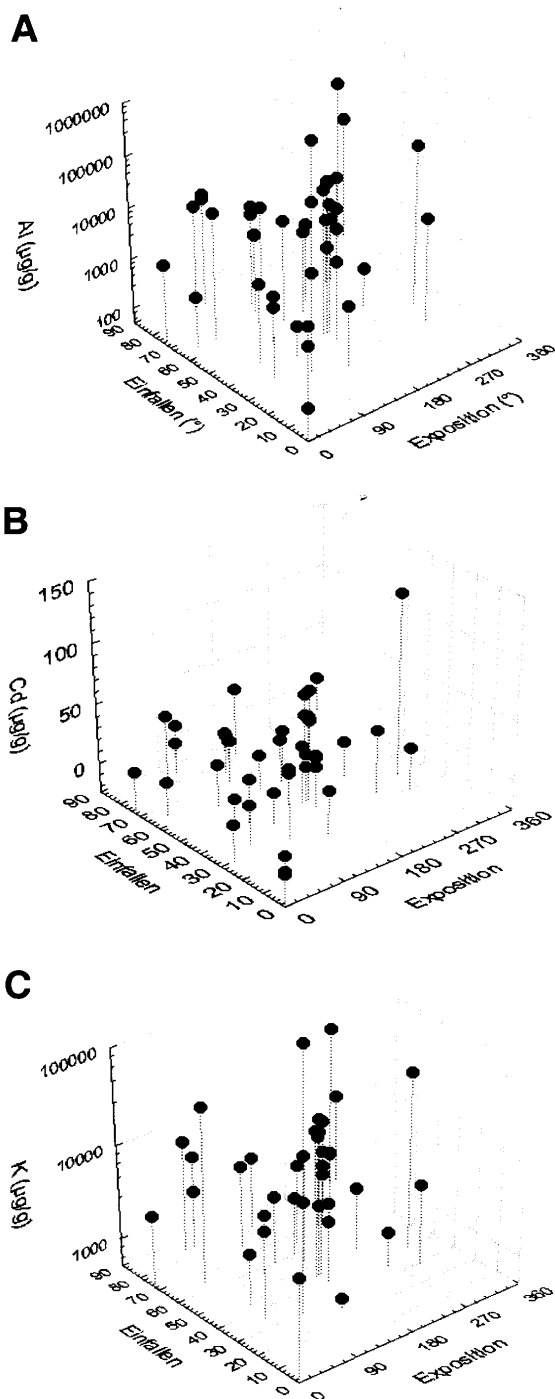


Abbildung 5.14: Darstellung der (um den Substratanteil korrigierten) Konzentrationen von drei ausgewählten Elementen: in Oberflächenproben als Funktion der Expositionsrichtung:

A: Al als typisch detritisches Element

B: Cd als technogenes Element

C: K als Nährstoffelement.

Die Proben stammen aus allen Arbeitsgebieten

Auf x- und y-Achsen sind die Richtung des größten Einfallens ("Exposition") und das Einfallen in ° aufgetragen. Die z-Achse stellt die jeweiligen Elementkonzentrationen in µg/g dar.

Wie aus den Scattergrammen hervorgeht, sind für die Elementkonzentrationen *keine* klaren Trends hinsichtlich der Raumlage der endolithisch besiedelten Oberflächen erkennbar. Im Gegensatz zur Biomasse (vgl. Abbildung 5.13) scheint die Expositionsrichtung für die Elementakkumulation auf Karbonatoberflächen keine Rolle zu spielen.

5.3 Die Rolle umweltgeochemischer Einflüsse

Die Eignung *epilithischer* und *epiphytischer* Flechten zur Beobachtung kontaminationsbezogener Zustandsbilder und Veränderungen (kurz: Biomonitoring) ist in der Fachliteratur hinreichend bekannt. Gute Beispiele für großflächige Schadstoffkartierungen mit der Baumflechte *Hypogymnia physodes* in Finnland finden sich bei Kubin (1990, 1991). Die Abhängigkeit der Konzentration der umweltrelevanten, typischerweise technogenen Elemente Pb und Cd von der Höhenlage wurde durch Kral et al. (1989) ebenfalls an *Hypogymnia physodes* nachgewiesen. Bei Zechmeister (1995) wird der generelle Zusammenhang zwischen Höhenlage und Schwermetalldeposition am Beispiel der Hohen Tauern (Österreich) aufgezeigt.

In dieser Arbeit wurden nicht epilithische, sondern *endolithische* Mikroorganismen auf ihre Suszeptibilität gegenüber den Einträgen technogener Elemente untersucht. Daß endolithische Biofilme gegenüber technogenen Elementen prinzipiell sensibel sind, konnte in Kapitel 4 gezeigt werden. In Kapitel 5.1.4 und 5.2.2 wurde versucht, diesen geochemischen Veränderungen eine zeitliche Dimension beizuordnen. Die untersuchten Oberflächentypen waren hierbei nicht lichenisierte Cyanobakterien-Biofilme sowie die endolithischen Flechten *Hymenelia prevostii*, *Hymenelia coerulea* und *Protoblastenia incrustans*.

Hier soll nun, wieder am Fallbeispiel des Untersbergs (Salzburg, Österreich), die Abhängigkeit von *Anreicherungsfaktoren* technogener Elemente vom Höhengradienten dargestellt werden. In Abbildung 5.15 sind Al-normierte Anreicherungsfaktoren (EF) der Elemente Cd, Cu, Pb und Zn gegenüber einem mittleren Tonstein (EF_{Tonstein} , Turekian & Wedepohl 1961, Wedepohl 1991) bzw. dem probenspezifisch mitanalysierten karbonatischen Substrat (EF_{Substrat}) als Funktion der Höhenlage dargestellt.

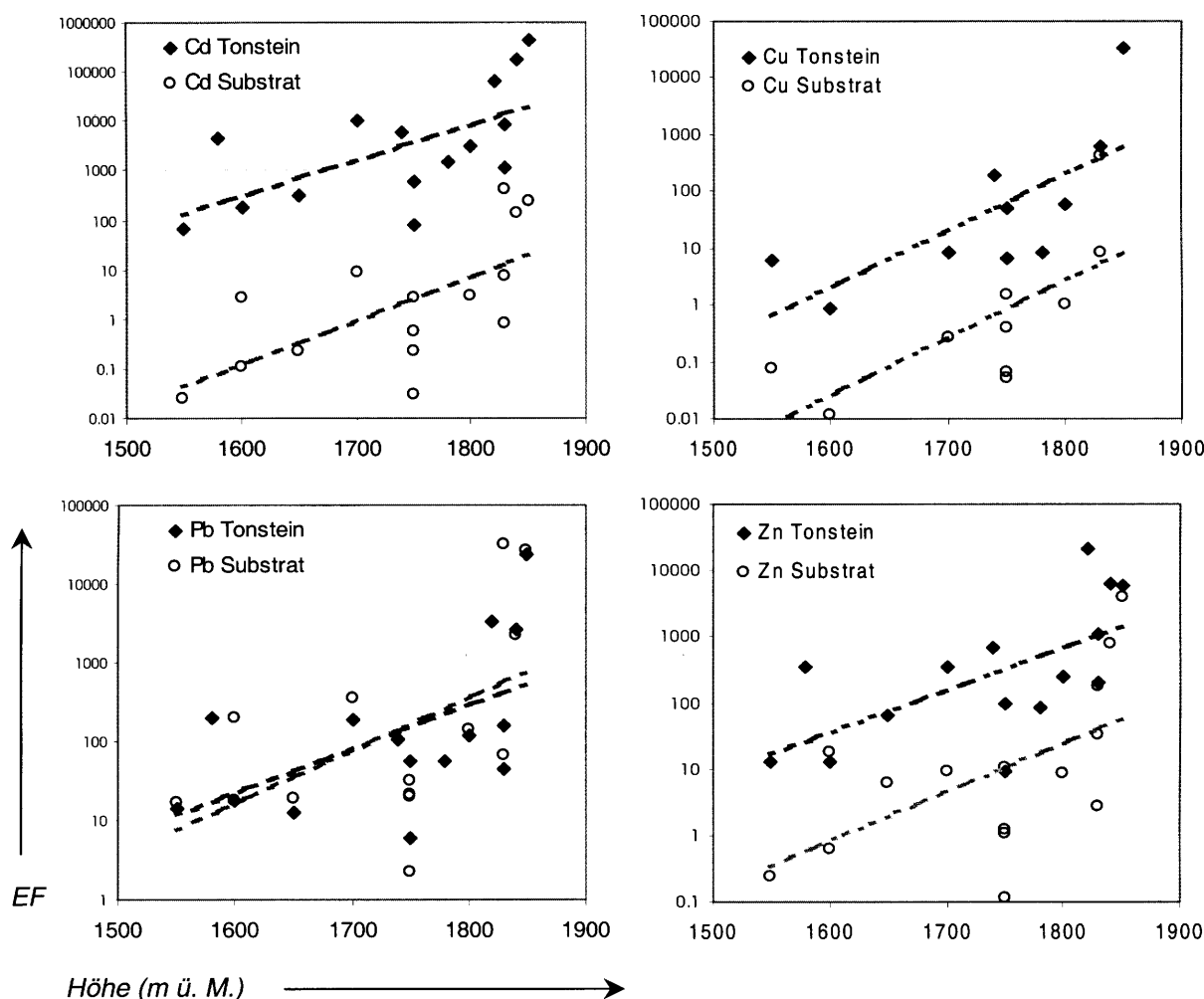


Abbildung 5.15: Dargestellt sind unterschiedliche, auf substratfrei gerechneten Elementkonzentrationen basierende Al-normierte Anreicherungsfaktoren in endolithischen Biofilmen am Untersberg (Salzburg). Karos beziehen sich auf einen mittleren Tonstein, Kreise auf das probenspezifische Substrat. Mit steigender Höhe (x-Achsen) nehmen die Anreicherungsfaktoren (EF, logarithmische y-Achsen) der technogenen Elemente Cd, Cu, Pb und Zn zu. Die Trendlinien sind nach der Formel $y = ce^{bx}$ berechnet (b, c: Konstanten, e: Basis des natürlichen Logarithmus) und belegen einen exponentiell von der Höhenlage abhängigen Anstieg der Schwermetall-EF.

Deutlich ist eine exponentielle Zunahme der Anreicherungsfaktoren mit steigender Höhe beobachtbar. Das stimmt mit den allgemein mit der Höhe eines als topographische Barriere wirkenden Gebirges steigenden Niederschlagsraten überein. Besonders hoch ist die Elementanreicherung in der Kammlage des Untersberges, wo sie offensichtlich mit den dort herrschenden Niederschlagsmaxima korreliert. Sicherlich spielt auch die trockene Deposition bei Nebellagen eine synergetische Rolle.

Die Zunahme der EF_{Tonstein} ist ein Hinweis auf den steigenden Anteil technogener Elemente an der Gesamtdeposition mit zunehmender Höhe. Daß die Anreicherungsfaktoren nicht substratintrinsisch sind, d. h. nicht durch geochemische Variationen der Karbonatgesteine erzeugt werden, geht aus den simultan ansteigenden EF_{Substrat} hervor. Es kann somit gezeigt werden, daß über *Anreicherungsfaktoren* ein graduelles Reaktionsmuster auf anthropogene/technogene Kontaminationen in endolithischen Biofilmen nachweisbar und damit ein anthropogener/technogener Einfluß qualitativ differenzierbar ist.

Als weitere Bestätigung hierfür kann Abbildung 5.16 gewertet werden: Hier wurden nach den karbonatbürtigen Elementkonzentrationen auch die an Tonmineralphasen gebundenen Elementanteile über die Verhältnisse der Al-Gehalte der jeweiligen Probe und eines mittleren Tonsteines rechnerisch eliminiert. Die verwendete Korrekturformel lautet:

$$(Formel\ 5.1) \quad C_{\text{kor}}^{\text{Element}} = \left[C_{\text{Biofilm}}^{\text{Element}} - \left(\frac{C_{\text{Biofilm}}^{\text{Al}}}{C_{\text{Tonstein}}^{\text{Al}}} \times C_{\text{Tonstein}}^{\text{Element}} \right) \right] \times \left(\frac{C_{\text{Tonstein}}^{\text{Al}}}{C_{\text{Tonstein}}^{\text{Al}} - C_{\text{Biofilm}}^{\text{Al}}} \right)$$

Diese doppelt korrigierten Elementkonzentrationen sind für drei typische technogene Elemente (Cd, Pb, Zn) in Abbildung 5.16 zusammen mit einem schematisierten Höhenprofil des Untersberges aufgetragen. Interessanterweise ist eine den Anreicherungsfaktoren entgegengesetzte Tendenz beobachtbar: Die Konzentrationen anthropogen eingetragener Schwermetalle scheinen im Gipfelbereich des Salzburger Hochthrons etwas geringer zu sein, während sie besonders im „Lee“ (d. h. auf der SE-Seite) des Untersberges mit fallender Höhenlage ansteigen.

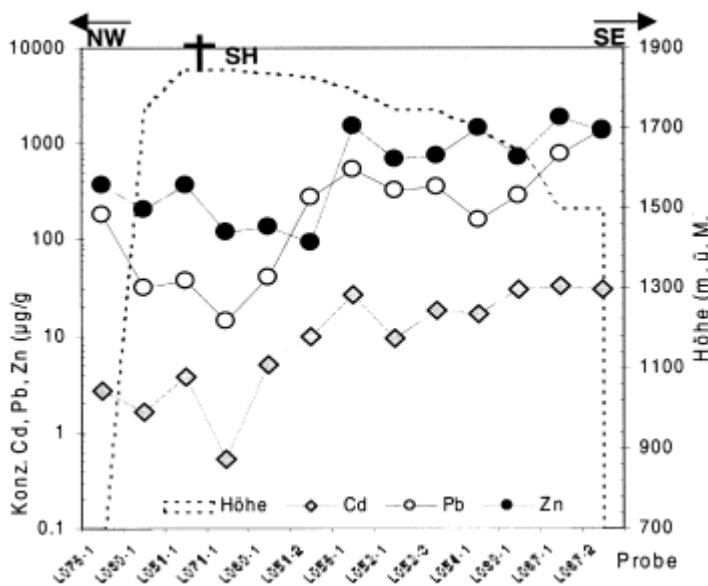


Abbildung 5.16: Schwermetallkonzentrationen in Biofilmen, die um den jeweiligen Anteil in der Karbonat- und Tonsteinphase korrigiert wurden. Sie stellen somit die rechnerisch isolierte anthropogene Komponente dar. Die Proben sind gemäß ihrer Entnahmeorte am Untersberg (Österreich) als Höhenprofil angeordnet. Die Konzentrationsverteilung scheint im Gegensatz zu den Anreicherungsfaktoren (vgl. Abb. 5.15) zur Höhe umgekehrt proportional.

SH = Salzburger Hochthron.

Natürlich zeigt dieser Trend eine hohe Varianz, da neben der Höhe noch zahlreiche weitere Faktoren (Exposition, Mikorelief, Besiedlungstyp, Mikroklima u. v. m.) auf das Akkumulationsverhalten Einfluß nehmen können. Möglicherweise spielt hier auch die trockene Deposition eine entscheidende Rolle, da in den Luftwirbeln und den generell geringeren Windgeschwindigkeiten die Ablagerung von Partikeln, aber z. B. auch Aerosolen in Nebelsituationen eher möglich ist. Auch die an der NW-Seite gemessenen, höheren Biomassen könnten die absoluten Konzentrationen durch ihren verdünnenden Einfluß erniedrigen.

5.4. Die Rolle des Oberflächentyps

In diesem Abschnitt soll übersichtsartig auf den Einfluß des Oberflächentyps auf das Anreicherungsverhalten einer Karbonatoberfläche eingegangen werden. Der Oberflächentyp wird hier durch das optisch erkennbare Hauptmerkmal entweder morphologisch oder – wenn möglich – taxonomisch definiert: Gering oder unbesiedelte Oberflächen werden in Abbildung 5.17 in (chemisch) korrosiv geprägte („ko“) und von micropitting („mp“) dominierte Flächen differenziert. An stärker biogen beeinflussten Oberflächen wurden von Cyanobakterien (cy) oder den endolithischen Flechten *Hymenelia coerulea* (hc), *Hymenelia prevostii* (hp), *Protoblastenia incrustans* (pi) und *Verrucaria muralis* (vm) besiedelte Bereiche untersucht.

Über die Rolle der besiedelnden Arten können in dieser Arbeit allerdings nur grob orientierende, als vorsichtige Tendenzen zu wertende Aussagen gemacht werden. Die Zahl der Variablen (Arten bzw. Oberflächentypen, Umweltfaktoren) ist relativ hoch, die Probenanzahl reicht für eine signifikante statistische Auswertung, insbesondere Korrelationen entsprechender Stärke und Zuverlässigkeit und zur Ableitung eindeutiger kausaler Zusammenhänge kaum aus. Um wenigstens die hohe Varianz eines Faktors, der Elementkonzentrationen an Karbonatoberflächen, zu eliminieren, wurden die substratfrei gerechneten Konzentrationen Al-normiert und auf den Medianwert der beprobten Karbonatgesteine (EF_{Substrat}) bezogen. So werden Scheinanreicherungen, die sich aus den niedrigen Al-Gehalten der Karbonatgesteine ergeben können, vermieden. Die Anreicherungsfaktoren (EF) sind in Abbildung 5.17 dargestellt.

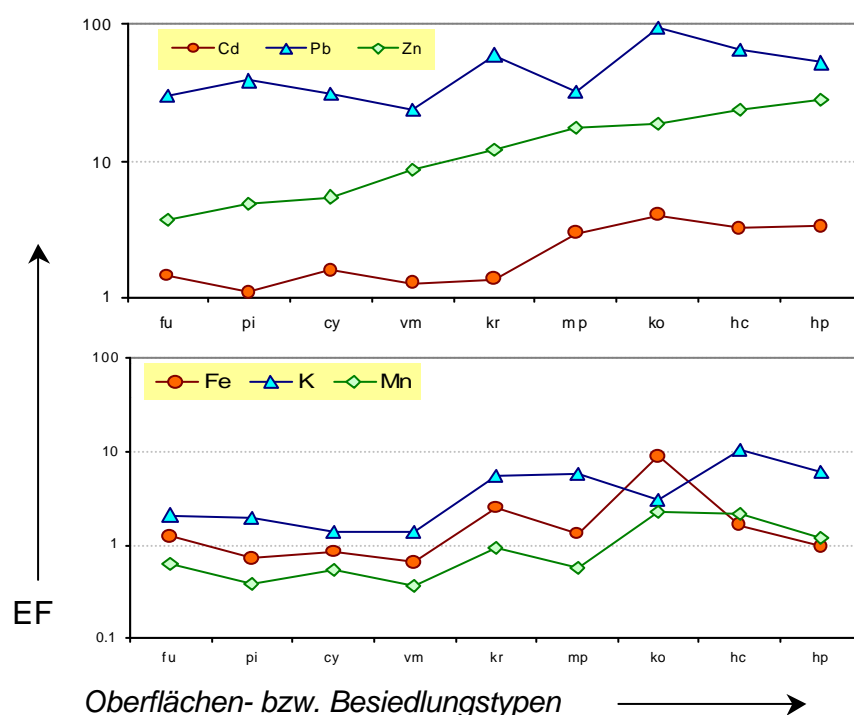


Abbildung 5.17: Anreicherungsfaktoren von unterschiedlichen Besiedlungs- bzw. Oberflächentypen aus allen Arbeitsgebieten (Al-normierte über mediane Gehalte der karbonatischen Substrate).

fu: undiff. Flechten (n=8)
 pi: *Protoblast. incrust.* (n=4)
 cy: Cyanobakterien (n=15)
 vm: *Verrucaria muralis* (n=3)
 kr: Krustenbildungen (n=4)
 mp: micropitting (n=4)
 ko: Korrosionsoberfl. (n=10)
 hc: *Hymenelia coerulea* (n=4)
 hp: *Hymenelia prevostii* (n=4)

Die Elemente Cd, Pb und Zn sind in den endolithischen Flechten *Hymenelia coerulea* und *Hymenelia prevostii* (hp und hc) sowie auf korrosiv geprägten Oberflächen (ko) am deutlichsten angereichert. Das Nährstoffelement K wird durch die Endolithen angereichert, während es sich von korrosiven Oberflächen nicht beeinflussen läßt.

Hingegen zeigen Fe und Mn bei den korrosiv geprägten, kaum besiedelten Oberflächen ein deutliches Anreicherungsverhalten, was wieder ein Hinweis auf gelartige Überzüge von Fe/Mn-Oxidhydroxiden ist. Somit könnte angenommen werden, daß auf direkt (d. h. ohne mittelnde Funktion eines zwischenliegenden Biofilms) mit der Atmosphäre in Kontakt stehende Karbonatoberflächen tatsächlich die Bildung von Fe/Mn-Oxidhydroxiden begünstigt wird. Diese wiederum können gelartige Häutchen auf den Gesteinsoberflächen bilden und, wie die beträchtlichen EF von Pb, Zn und besonders Cd zeigen, ihrerseits atmosphärisch eingetragene Elemente absorbieren. Diese Interpretation wäre konsistent mit den Beobachtungen für junge, noch kaum besiedelte, Karbonatoberflächen im Vorfeld der Dachsteingletscher (vgl. Kap. 5.1.4). Deutlich moderatere EF finden sich bei

- Krusten (kr), die fast immer an geschützten Orten wie leicht überhängenden Felswänden, in Höhlungen oder Spalten entstehen.
- Cyanobakterien (cy) und die endolithische Flechte *Verrucaria muralis* (vm), die generell eher südlich bis östlich exponierte Flächen besiedeln, auf die weniger Niederschlag fällt. Zudem ist dort die endolithische Biomasse aufgrund des Matrixstress meist geringer und das Pilzmycel weniger ausgeprägt, was zu weniger biogenen Sorptionsplätzen führt. Ein weiterer Faktor, der die Anreicherungsöglichkeiten von Elementen an der Oberfläche gegenüber den korrosiven Oberflächen vermindert, sind die bereits erwähnten (vgl. Kap 4.3 und 5.1.4) regulatorischen Mechanismen endolithischer Biofilme.

Eine weitere Betrachtung des Akkumulationsverhaltens unterschiedlicher Biofilme bzw. Oberflächentypen wird durch Abbildung 5.18 veranschaulicht. Hier sind karbonatfrei gerechnete Elementkonzentrationen dargestellt, wobei die Oberflächentypen auf zwei Kategorien reduziert wurden: Besiedelte Oberflächen (Flechten, Cyanobakterien und Micropits) und unbesiedelte (i. w. korrosiv geprägte Oberflächen).

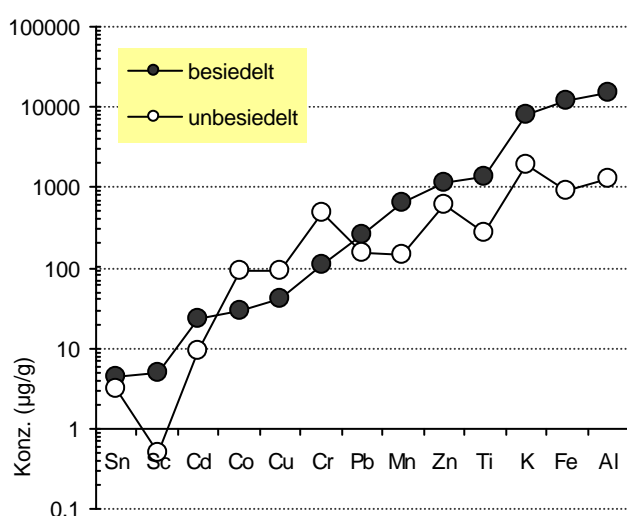


Abbildung 5.18: Mittelwerte von karbonat- und detritusfrei gerechneten Elementkonzentrationen auf endolithisch besiedelten (n=38) und unbesiedelten (n=10) Karbonatoberflächen.

Die Proben stammen aus allen Arbeitsgebieten.

Wie aus Abbildung 5.18 hervorgeht, unterscheiden sich die Elementverteilungsmuster für besiedelte und nicht besiedelte Oberflächen eklatant. Am augenfälligsten ist die Dominanz von K, Fe und Al auf den besiedelten Oberflächen.

Hierfür dürfte einerseits der Eintrag von geogenem, tonsteinähnlichem Material verantwortlich sein, andererseits der Bedarf der Organismen an dem Nährstoffelement Kalium. Interessant ist auch die für besiedelte und unbesiedelte Oberflächen unterschiedliche Anreicherung von Schwermetallen: Während Cd, Pb und Zn auf besiedelten in deutlich höheren Konzentrationen vorliegen, sind Co, Cr und Cu auf unbesiedelten höher angereichert. Vergleicht man diese Datenlage mit der Cluster-Analyse in Abb. 4.10, fällt auf, daß dort sowohl Cd, Pb und Zn als auch Co, Cr und Cu jeweils einen separaten Subcluster bilden. Offenbar spielen auf besiedelten Oberflächen tatsächlich chemische und biologische Selektionsmechanismen eine Rolle, die auch für Spurenelemente zu charakteristischen Elementverhältnissen führen.

5.5. Die Rolle der geochemischen Zusammensetzung des Substrates

Zur Verdeutlichung der geochemischen Prozesse wird hier kurz auf einige gegenüber dem Gros der Proben geochemisch auffällige Karbonatgesteine eingegangen: Es handelt sich um ein Probenkollektiv aus der Provence (Luberon, St. Victoire und Calanques; Proben 143 bis 164 in Anhang 1.1), die aus den lithostratigraphischen Einheiten Tithonian (Ob. Jura) bis Apt und Barreme (Untere Kreide) stammen. Die Substratproben dieser Standorte zeigen für einige Elemente gegenüber dem Rest des Gesamtkollektivs, v. a. Proben aus den Nordalpen und Norditalien, deutliche Konzentrationsunterschiede. Es handelt sich hierbei vor allem um die Elemente Cu, Fe, K, Mn, Pb und Zn.

In Tabelle 5.3 sind die mittleren Konzentrationen in Substraten und Biofilmen der beiden Probenkollektive aufgeführt. In den Provence-Proben deutlich niedrigere Gehalte an K, Fe und Mn stehen den in den übrigen Proben deutlich erhöhten Cu-, Pb- und Zn-Konzentrationen gegenüber. Diese Effekte pausen sich geochemisch allerdings *nicht* in die Biofilme durch: Das Nährstoffelement K liegt in Biofilmen der Provence und der übrigen Arbeitsgebiete in etwa gleichen Konzentrationen vor und auch die Konzentrationen für die übrigen Elemente zeigen wesentlich geringere Unterschiede als in den Substraten.

Tabelle 5.3: Mittlere Konzentrationen (in $\mu\text{g/g}$) in Biofilm- und Substratproben: geochemisch auffällige Proben aus der Provence sind denen der übrigen Arbeitsgebiete (Untersberg, Hochkalter, Hafelekar, Höllebirge, Norditalien) gegenübergestellt.

Element	Substrate		Biofilme	
	übrige	Provence	übrige	Provence
Cu	3.5	9.4	106	71
Fe	427	90	67746	22251
K	306	47	27651	27612
Mn	37	7.1	1511	1427
Pb	0.13	57	299	841
Zn	4.5	9.4	1052	1804

In Abbildung 5.19 sind die entsprechenden Verhältnisse der mittleren Elementkonzentrationen in Biofilmen und Substraten verglichen. Die z. B. für Blei weit gefächerten Elementverhältnisse der Substrate von Provence und übrigen Proben zwischen 0.13 (K) und über 430 (Pb) machen die beträchtlichen geochemischen Unterschiede deutlich. Ganz anders ist die Situation für die Biofilme, deren Verhältnisse nur zwischen 0.3 (Fe) und 2.8 (Pb) schwanken.

Für die Elemente K, Fe und Mn, alle drei essentielle Nährstoffelemente, bedeutet das für die Provence-Proben für Cu, Pb und (schwächer ausgeprägt) Zn eine gegenüber dem an diesen Elementen relativ armen Substrat überproportionale Anreicherung in den Biofilmen.

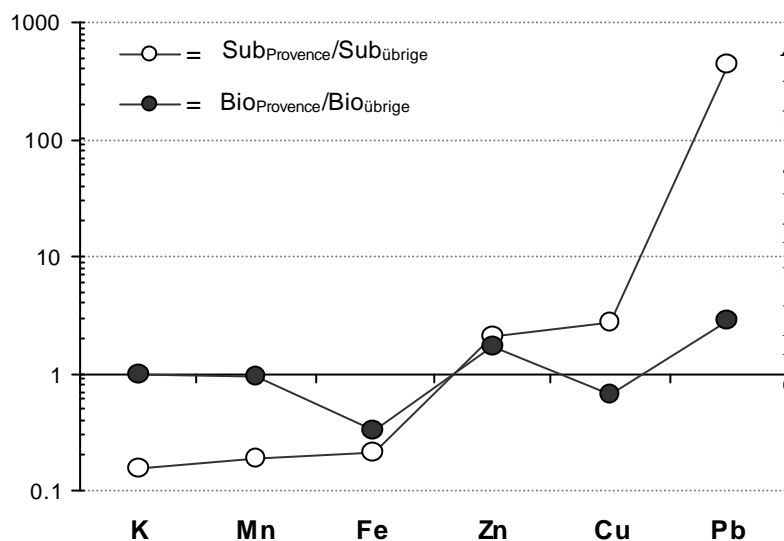


Abbildung 5.19: An den Konzentrationsverhältnissen von Substratproben (die der Provence zeigen für ausgewählte Elemente gegenüber den übrigen Proben ungewöhnlich hohe/niedrige Elementkonzentrationen) und den zugehörigen Biofilmproben wird der geochemisch nivellierende Effekt endolithischer Biofilme auf Gesteinsoberflächen deutlich.

Diese Daten sind wichtige Indizien für einige bereits implizierte „Gepflogenheiten“ der Biofilme im Umgang mit ihren Substraten: Biofilme besitzen offenbar die Fähigkeit, potentiell toxische Elemente aus ihrem Lebensbereich, besonders ihrer Biomasse, fernzuhalten. Elemente aus dem Substrat sind in der Biomasse keineswegs in Konzentrationen proportional zum Substrat wiederzufinden, sondern können je nach physiologischem Nutzen für den Biofilm (die Skala reicht hier vom Nährstoffelement als limitierendem Faktor bis hin zum toxischen Element) selektiv an- oder abgereichert werden.

5.6. Zusammenfassung des Kapitels

Untersucht wurde die Entwicklung von Biomasse, Elementkonzentrationen/-anreicherung und organischen Säuren auf initial unbesiedelten Kalkoberflächen. Datierbare Proben konnten im Vorfeld zweier Gletscher (Großer Gosau- und Schneelochgletscher) in der Dachsteingruppe (Österreich) gewonnen werden. Weiterhin wurden die Einflüsse von Expositionsrichtung, Klima, Wasserverfügbarkeit, Höhenlage und Oberflächentyp auf die Biofilme abgeschätzt.

Bei der initialen Kolonisation unbesiedelter Kalkstein-Oberflächen durch endolithische Lithobionten liegt ein logarithmischer Zusammenhang zwischen endolithischer Biomasse und Alter vor. Die anfangs rasch steigende Zunahme geht allmählich in konsolidierte, gleichbleibende Biomasse-Gehalte über. Allerdings zeigt dieser Trend hohe Varianzen, da neben dem Oberflächenalter noch andere, oft mit geringster Raumauflösung stark variierende Faktoren (z. B. die Wasserverfügbarkeit) eine wichtige Rolle spielen. Bessere Korrelationen mit dem Oberflächenalter als die Biomasse zeigen organische Säuren (v. a. die Oxalsäure). Für zwei unabhängige Probenkollektive (Großer Gosau- und Schneelochgletscher) wurde ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Oberflächenalter und Oxalsäurekonzentration festgestellt.

Quantitative Messungen der endolithischen Biomasse ließen folgendes beobachten: Die innere Morphologie der Biofilme läuft mit steigendem Alter auf eine 150-300 µm unter der Gesteinsoberfläche sitzende, klar umgrenzte Photobiontenschicht und ein darunter liegendes Pilzmycel hinaus. Daraus resultiert (vertikal zur Gesteinsoberfläche betrachtet) eine spitzere, weniger symmetrische Biomasse-Verteilung. Auf „reifen“ Standorten ist die Biomasse klar von der Expositionsrichtung und regionalen, klimatischen Verhältnissen abhängig.

Bei den geochemischen Eigenschaften der Gesteinsoberflächen zeigen die Al-normierten Anreicherungsfaktoren über einen mittleren Tonstein schwache Korrelationen mit dem Alter: Bei technogenen Elementen werden tendenziell zunehmende, bei lithogenen Elementen mit dem Alter eher abnehmende EF beobachtet. Für alle untersuchten Elemente wurden häufig an jungen, vor kurzem eisfrei gewordenen Proben die höchsten Anreicherungsfaktoren beobachtet. Es scheint, daß zumindest in der initialen Phase der Besiedlung anorganische Mechanismen bei der Elementfixierung dominieren. Gleichbleibende oder abnehmenden Elementkonzentrationen bei zunehmendem Alter (z. B. für Cu, Fe, Mn) werden als Hemmung der Elementfixierung durch die Biofilme gewertet. Möglicherweise spielt auf jungen, wenig besiedelten Oberflächen auch eine relativ rasche, anorganisch geprägte Auflösung der Karbonate ebenfalls eine Rolle. Eine klare Expositionsabhängigkeit der Elementanreicherungen konnte nicht beobachtet werden.

Sehr deutliche Trends lassen sich anhand von Daten vom Untersberg (Österreich) für die Anreicherung der technogenen Elemente Cd, Cu, Pb und Zn in Abhängigkeit von der Höhenlage erkennen. Hier paust sich die lokale Immissions-Situation (mit der Höhenlage steigende Niederschläge und Elementinträge) in die endolithischen Biofilme durch, wobei diese durch steigende Anreicherungsfaktoren ein graduelles, höhenspezifisches Reaktionsmuster zeigen.

Der Oberflächentyp (i. e. Grad und Art der Besiedlung) prägt zwar das Anreicherungsverhalten bestimmter Elemente, die Unterschiede sind jedoch wenig signifikant. *Hymenelia coerulea* und *H. prevostii* erwiesen sich als Flechten mit relativ hohem Akkumulationspotential gegenüber technogenen Elementen. Jedoch zeigen auch korrosive, anorganische oder nur schwach besiedelte Oberflächen (micropits) erhöhte Elementkonzentrationen und Anreicherungsfaktoren der Elemente Cd, Pb und Zn.

Beim Vergleich zwischen besiedelten und unbesiedelten Oberflächen ist bei den lithogenen Elementen die Dominanz von K, Fe und Al auf den besiedelten Oberflächen am augenfälligsten. Bei den technogenen Elementen sind es Cd, Pb und Zn, die auf besiedelten Oberflächen in höheren Konzentrationen vorliegen, als auf unbesiedelten. Umgekehrt verhalten sich hingegen Co, Cr und Cu. Ein klares *artspezifisches* Anreicherungsmuster („geochemische Fingerabdrücke“) konnte nicht gefunden werden.

Über den Vergleich zweier Probenkollektive mit sehr unterschiedlichen Elementkonzentrationen von Cu, Fe, K, Mn, Pb und Zn im Substrat (den Karbonatgesteinen) wurde der geochemisch nivellierende Effekt endolithischer Biofilme auf Karbonatoberflächen nachgewiesen. Vor allem das Element Blei (Pb) ist in den Biofilmen der Provence - trotz wesentlich höherer Gehalte im Substrat – nicht höher konzentriert als in den übrigen Proben, deren Substrate z. T. nur Hundertstel der Provence-Konzentrationen erreichen. Hingegen enthalten die Gesteine der Provence deutlich geringere Konzentrationen des Nährstoffelementes *Kalium*, welches in den provencalischen Biofilmen aber die gleichen Konzentrationen aufweist, wie in den Nordalpen.

Hiermit können zwei Tatsachen belegt bzw. im Hinblick auf die o. g. Schlußfolgerungen bestätigt werden:

- Biofilme besitzen die Fähigkeit, potentiell toxische Elemente aus ihrem Lebensbereich, besonders ihrer Biomasse, fernzuhalten
- Biofilme sind in der Lage, Nährstoffelemente selektiv aus der Atmosphäre anzureichern.

6. Interpretation und Diskussion

Bereits Leonardo da Vinci betrachtete in seinen 1506 bis 1510 entstandenen technischen und wissenschaftlichen Schriften, die heute als Codex Leicester bekannt sind, die Erde als einen lebenden Gesamtorganismus. Dieser Gedanke findet sich, etwas modifiziert, modernisiert und v. a. mit zahlreichen wissenschaftlichen Belegen untermauert in der Gaia-Hypothese von Lovelock & Margulis (1974) wieder. Wie da Vinci sehen sie die Erde einer globalen Lebensdynamik unterworfen, die Altern ebenso enthält wie Krankheit oder Sterben. Vor allem wird aber die Ansicht vertreten und anhand zahlreicher Beispiele belegt, daß jeder Prozeß, jedes Kompartiment und jede Sphäre der Erde eine für die Gesamtheit relevante Rolle spielt und mit anderen vielfältige Beziehungen eingeht. Besonders den Wechselwirkungen zwischen belebter und unbelebter Natur und den dabei relevanten Prozessen wird in Bezug auf den Bestand des Systems Gaia große Bedeutung beigemessen.

Nun ist allerdings das globale Gleichgewicht zwischen anorganisch und mikrobiell gesteuerten Prozessen in Hydro-, Bio- und Lithosphäre gegenwärtig noch wenig bis kaum bekannt. Die quantitativen Einflüsse von Mikroorganismen auf geochemische Zyklen können meist nur grob abgeschätzt werden. Wegen dieser momentan herrschenden, generellen Unkenntnis der Bedeutung mikrobiellen Lebens für das System Erde sollte jeder neue Beitrag, damit auch die nachfolgende Diskussion, als ein weiteres Mosaiksteinchen gewertet werden, das künftig vielleicht die Erschließung neuer Zusammenhänge des heute weitgehend unbekanntes Gesamtbildes ermöglicht.

6.1. Besiedlungs- und Lebensstrategien endolithischer Biofilme

Auf klastischen Sedimentgesteinen (v. a. Sandsteinen) wurden von Friedmann & Ocampo (1976), Friedmann (1982), Wessels & Schoemann (1988) und Wessels & Wessels (1995) charakteristische Lebenszyklen endolithischer Mikroorganismen beobachtet: Einer Kolonisierung mit Ausbildung einer von Photobionten dominierten Zone einige mm unter der Gesteinsoberfläche folgt eine zunehmende mechanische Entfestigung des Gesteines im Bereich des Besiedlungsmaximums und subsequent ein Abschuppen oder Abplatzen planarer Gesteinsbruchstücke (Desquamation). Dieses für die Organismen katastrophale Ereignis führt im Bereich der Abschuppung zu einer Vernichtung des endolithischen Biofilms, auf die der nächste Kolonisationszyklus folgt. Ähnliches wurde von Sterflinger & Krumbein (1997) auf Marmoren der Insel Delos (Griechenland) und experimentell auf Carrara-Marmor für hefeartige Pilze beobachtet. Hier spielt sich der Zyklus aus Kolonisierung, endolithischer Reifung und Desquamation allerdings in kleinerem Maßstab, nämlich auf der Ebene einzelner Körner ab.

Diese von Sterflinger & Krumbein (1997) für Karbonatgesteine vertretene Auffassung einer zyklischen, mechanischen Desquamation einzelner Körner durch endolithische Pilze wurde in dieser Arbeit nicht beobachtet und gilt vermutlich nur für bestimmte Karbonat-Typen bzw. extreme ökologische Nischen (z. B. extrem trocken, dazu salzreich), die durch Photobionten nicht zu besiedeln sind, von Pilzen dominiert werden und damit anderen biogenen Einflüssen unterworfen sind.

Die hier vorgestellten Überlegungen zur (Über-) Lebensstrategie endolithischer Flechten und Biofilme an Karbonatgesteins-Oberflächen läßt sich wie folgt zusammenfassen:

Eine Spore oder juvenile Grünalge oder Cyanobakterie, die auf einer natürlichen Karbonatgesteins-Oberfläche in der alpinen Höhenstufe (etwa 2000 m ü. M.) zu liegen kommt, sieht sich lebensbedrohlichen Bedingungen ausgesetzt: Hohen Temperaturschwankungen, häufigem Passieren des Gefrierpunktes, starker elektromagnetischer Strahlung, periodischem Wassermangel und mechanischem Bombardement durch Eiskristalle bei Schneestürmen. Der logische Zufluchtsort liegt im Gestein. Wer Glück hat, findet als Krypto- oder Chasmoendolith (s. Golubic et al. 1980) sein Auskommen, doch Risse und Porenräume sind in mikritischen Kalken selten. Also muß das Substrat aktiv erschlossen werden, was mittels organischer Säuren auf dem gut löslichen Kalk relativ leicht möglich ist.

Das initiale Phänomen bei der Besiedlung von Karbonatgesteinen ist deshalb das sog. „biopitting“. Euendolithische Mikroorganismen schaffen sich aktiv kleine Grübchen (engl. „pits“), welche der ersten Erschließung des Substrates dienen. Hier finden die Organismen befristet Schutz und haben eine Basis zur weiteren Verbreitung. Abhängig von den jeweils herrschenden Ökofaktoren wandern sie weiter in das Gestein und finden in einer bestimmten Tiefe ihr Optimum, wobei Biomasseproduktion und Stoffwechselaktivität ein Maximum erreichen. Diese Tiefe liegt bei nahezu allen hier ausgewerteten Proben zwischen 150 und 300 µm unter der Gesteinsoberfläche.

Sobald die Organismen begonnen haben, kollektiv (als Kolonien) die euendolithische Lebensweise zu praktizieren, werden zahlreiche Vorteile spürbar: Durch die residuale Substratschicht und die darunterliegende EPS wird die Wasserretention erhöht (vgl. Abbildung 3.22), die Strahlung vermindert, die „Wohnhöhlen“ bieten Schutz vor mechanischen Einflüssen. Die Organismen prosperieren und vermehren sich. Als Photobionten sind sie dabei allerdings an eine Zone gebunden, die nach unten hin durch die Verfügbarkeit von Licht, nach oben durch Strahlungsintensität, Matrixstress und die mechanische Empfindlichkeit des Substrates limitiert wird. So entsteht die charakteristische Photobiontenzone ca 150-300 µm unter der Gesteinsoberfläche (vgl. Abbildungen 3.21, 3.26 und 3.29 sowie 5.6). Das Substrat, das nicht bei der Erschließung des Gesteinsinneren entfernt wurde, bleibt auch weiterhin unangetastet und stellt einen mineralischen Schutzschild nach oben hin dar (vgl. Abb. 6.3).

Die Entwicklung von unbesiedelten Karbonatoberflächen hin zum endolithischen Lebensraum korreliert deutlich mit einer Zunahme der Oxalsäurekonzentrationen. Offenbar spielen also in der Kolonisierungsphase organische Säuren eine wichtige Rolle bei der Auflösung des Substrates (s. auch Gehrman-Jaßen 1995). Bei älteren und schließlich „reifen“ Biofilmen (d. h. bei Proben, die von natürlichen Oberflächen entnommen wurden, die seit einigen 100 bis 1000 Jahren exogenen Prozessen unterworfen sind) wurde wiederum eine Korrelation zwischen einer Zunahme der Konzentrationsverhältnisse zwischen Maleinsäure und Oxalsäure und der endolithischen Biomasse festgestellt. Gleiches wurde für die Säurenverhältnisse und das Oberflächenalter, die Expositionsrichtung und den Oberflächentyp beobachtet. Das könnte als Indiz gewertet werden, daß die Oxalsäure in reifen Biofilmen zwar weiter produziert wird, aber an physiologischer Relevanz verliert, etwa weil sie nicht mehr vorwiegend als Instrument zur Substratlösung eingesetzt wird. Vermutlich kommen der Oxalsäure und – je „vitaler“ ein Biofilm ist – auch der Maleinsäure im Metabolismus reifer endolithischer Biofilme spezielle physiologische Aufgaben zu, etwa Nährstoffelemente aus extern eingetragenen detritischen Partikeln (z. B. Tonmineralen) verfügbar zu machen (Banfield et al. 1999).

Auch Pilze spielen bei der initialen Besiedlung von Karbonatgesteinen oft eine wichtige Rolle. Sie können, ebenso wie Grünalgen oder Cyanobakterien, als initiale Besiedler auftreten. Auf besonders heißen, trockenen Standorten (z. B. den Südwänden der Montagne St. Victoire, Provence, Frankreich) wurden sie aber auch im ökologischen Gleichgewichtszustand als dominant beobachtet. Das deckt sich mit den Beobachtungen von Sterflinger & Krumbein (1997), die auf extrem heißen, trockenen, zusätzlich durch osmotischen Streß gekennzeichneten Karbonatoberflächen vor allem Pilze fanden, die auch ohne Assoziation mit Photobionten das Gestein nahezu ubiquitär epi-, chasmo- und euendolithisch besiedeln.

Als ideale Symbiose kann das gemeinsame endolithische Auftreten von Photobionten und Pilzen betrachtet werden. Energetisch sind Photobionten zu wesentlich höherer Produktivität fähig, als die chemolithtrophen Pilze und können diese mit Energieträgern wie z. B. Zucker (Banfield et al. 1999) versorgen. Die Pilze wiederum bieten den Photobionten den entscheidenden Vorteil, mittels ihrer Zellen und EPS für eine enorme Vergrößerung der Speicherkapazität für Wasser und Nährstoffe zu sorgen, ohne dabei an die photische Zone im Gestein gebunden zu sein. Der Pilzpartner ist demnach für die Photobionten die Lösung ihres Bevorratungsproblems, mit dem sie ohne Symbiosepartner innerhalb ihres eng begrenzten (photischen) Lebensbereiches konfrontiert wären.

Was passiert nun mit einem etablierten Biofilm? Eine Möglichkeit wären die von Sandsteinen beschriebenen Zyklen aus stetem Besiedeln, Abplatzen und Neubesiedeln. Hinweise auf diese Prozesse konnten aber bei karbonatbewohnenden Endolithen nicht beobachtet werden. Eine mechanische Entfestigungszone (wie z. B. von Wessels & Wessels 1995 und Walton 1993 beschrieben) wurde an Karbonatoberflächen nicht gefunden. Das endolithisch besiedelte Karbonatgestein macht generell einen kompakten Eindruck. Versucht man durch Abschaben Material zu gewinnen, erhält man stets Pulver, nie Schuppen oder Krusten (eine Ausnahme ist die teils endo-, teils epilithische Flechte *Rhizocarpon umbilicatum*). Frische Gesteinsoberflächen, die nach dem Abplatzen von Gesteins-Biofilm-Fragmenten sichtbar werden müßten, wurden während der Geländearbeiten nicht beobachtet. Zwar wurden als residuale Micro- und Mesopits „Abdrücke“ inzwischen verschwundener Flechtenthalli gefunden (was ein Resultat der anthropogen verschlechterten Atmosphärenchemie sein dürfte; vgl. Türk 1992), jedoch befinden sich unterhalb dieser Bereiche meist bereits neue, biologisch weniger differenzierte, gegenüber Schadstoffbelastung widerstandsfähigere Biofilme (z. B. nicht lichenisierte Cyanobakterien und/oder Pilze statt endolithischer Flechten).

Essentiell scheint sich ein endolithischer Biofilm demnach sehr konservativ zu verhalten, sobald er sich mit den am jeweiligen Standort herrschenden Ökofaktoren (Temperatur, Wasserangebot, Licht-/Strahlungsintensität, Nährstoffangebot) im Gleichgewicht befindet. Eine weitere Eintaufung in das Substrat wäre nur bei gleichzeitiger Reduzierung der oberhalb der Photobiontenzone liegenden Substratschicht möglich. Das hätte allerdings einen Verlust der Schutzfunktion zur Folge, was schon kurzfristig (innerhalb von Wochen oder Monaten) zu einer Schädigung des Biofilmes führen müßte. Es kann angenommen werden, daß wenn irgend eine Möglichkeit zur Erhaltung der residualen Substratschicht als Schutzschild existiert, ein endolithischer Biofilm auf jeden Fall Strategien entwickeln würde, diese zu nutzen. Die durch die TEM-Untersuchungen nachgewiesene Fähigkeit zum „Zellrecycling“ innerhalb der Photobiontenschicht ist hierfür ein zusätzlicher Hinweis (vgl. Kapitel 6.2).

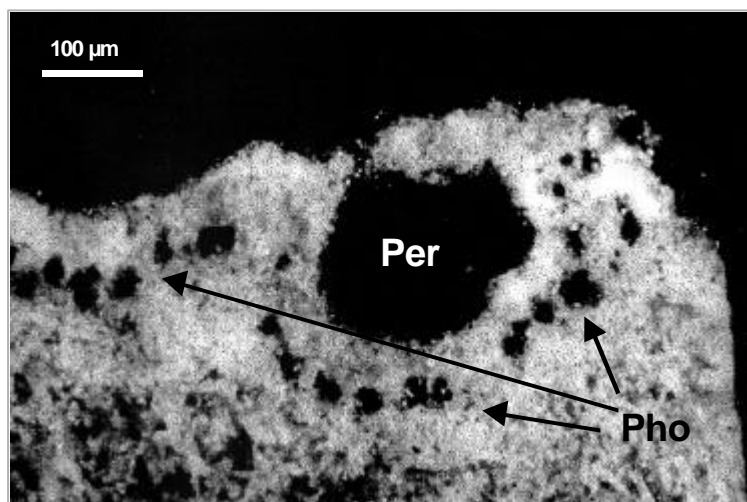


Abbildung 6.1: Im Bereich von Perithecien („Per“) wird die Photobiontenzone („Pho“, Pfeile) tiefer in das Gesteinsinnere verlegt. Nach Extrusion der Sporen ist hier bereits wieder für eine entsprechende Konsolidierung des Substrates gesorgt (modifiziert nach Gehrman-Janßen 1995).

Ein gewisses Problem stellen die Perithecien dar. Sie bilden Schwachstellen in der schützenden Substratschicht, da sie mit Tiefen von weit über 100 µm oft bis in oder unter die Photobiontenzone reichen. Sind die Sporen abgegeben, bricht das Perithecium zusammen und hinterläßt ein tiefes Loch, auf dessen Grund die Photobiontenzone exponiert ist. Darauf kann der Biofilm durch verstärkte EPS-Bildung (dazu ist er in der Lage, vgl. Kapitel 3.3.2.2) oder durch Opfern einer gewissen Zellzahl reagieren, die dann einen verstärkten Cortex bilden. Oft unterwandern die Photobiontenkolonien aber einfach das Perithecium (Abbildung 6.1 nach Gehrman Janßen 1995) und konsolidieren so erneut das darunter liegende Substrat.

Wem die geschilderten Hypothesen der endolithischen Besiedlungsstrategien in Karbonatgesteinen zu gewagt scheinen und wer Mikroorganismen derartiges „strategisch geplantes“ Vorgehen ungerne zubilligen möchte, der sei an Krumbein & Jens (1981) verwiesen. Die Autoren vertreten die Ansicht, daß sich Mikroorganismen in der Wüste Negev (Israel) in Form von „Wüstenlack“ *aktiv* einen Schutzschild gegen die extrem heißen, strahlungsintensiven und trockenen Bedingungen aufbauen. Nur in dieser ‚pseudoendolithischen‘ ökologischen Nische ist unter diesen Extrembedingungen ein Überleben möglich. Man kann nicht umhin, diesen konstruktiven Prozeß in seinem energetischen und organisatorischen Aufwand fast noch über die Anpassungsleistung der Euendolithen zu stellen.

6.2. Schutz von Oberflächen oder beschleunigter Abbau?

Gleichgültig, ob man sich für globale Stoffströme und deren Bilanzierung, für geo- oder speziell karstmorphologische Fragestellungen oder für Belange des Bauten- und Denkmalschutzes interessiert, die Crux bei der Bewertung der Interaktion endolithischer Biofilme mit ihrem Substratum ist deren Netto-Einfluß auf die Gesteins- (hier Karbonat-) -oberflächen. Üben endolithische Biofilme im Vergleich zu rein anorganischen Prozessen eine eher protektive, verwitterungsverzögernde bzw. eher destruktive, abbaubeschleunigende Wirkung aus? Für silikatische Gesteine wurden in jüngster Zeit von Lee & Parsons (1999) und Silva et al. (1999) schon Vermutungen in Richtung eines eher protektiven Einflusses geäußert. Hier wird nun die Meinung vertreten, daß endolithische Biofilme auch auf natürliche Karbonatgesteins-Oberflächen eine eher protektive Wirkung ausüben (können). Diese Hypothese kann mit folgenden Beobachtungen und Schlußfolgerungen begründet werden:

6.2.1. Morphologische Indizien

Das vielleicht überzeugendste Indiz für eine essentiell protektive Wirkung endolithischer Biofilme auf Karbonatgesteine ist deren Besiedlungsstrategie: Es wurde *kein* mit einem ständigen Materialverschleiß (z. B. Abplatzen, Abschuppen; vgl. Kap. 6.1) verknüpfter Lebenszyklus beobachtet. Zwar ist die Massenbilanz an der Karbonatoberfläche in der Phase der Kolonisierung negativ, d. h. es wird von den Endolithen so viel Gestein gelöst, wie sie zur Entwicklung ihrer Lebenssphäre unter der Gesteinsoberfläche benötigen. Danach verlieren die Biofilme allerdings an Dynamik, verhalten sich konservativ und gehen schonend mit dem sie umgebenden Substrat um, da es ihnen als Schutz und Behausung dient (vgl. Abschnitt 6.1).

Ein konkreter morphologischer Hinweis ist auch das *Fehlen* eines Prozesses, der von Sandsteinen (Ortega-Calvo et al. 1991) und Karbonatgesteinen unter extrem ariden Bedingungen (Danin 1993, Sterflinger & Krumbein 1997) beschrieben wird: der Lockerung und schließlich Absprengung einzelner Körner oder Aggregate (bis hin zu Schüppchen) durch den Zell-Turgor der Pilze und Photobionten. In Karbonatgesteinen (zumindest den hier untersuchten, mikritischen Kalksteinen) wurde keine mechanische Interaktion der Mikroorganismen mit dem Substrat beobachtet. Der hier beobachtete Prozess ist ein präzises Herausätzen der Höhlen, das von Korngrenzen und subtilen lithologischen Unterschieden des Substrates (z. B. Fossilien, sekundäre Kluffüllungen) unabhängig ist. Beispiele für diese exakte, auf die Gestalt der Endolithen zugeschnittene Substratlösung gibt Abbildung 6.2.

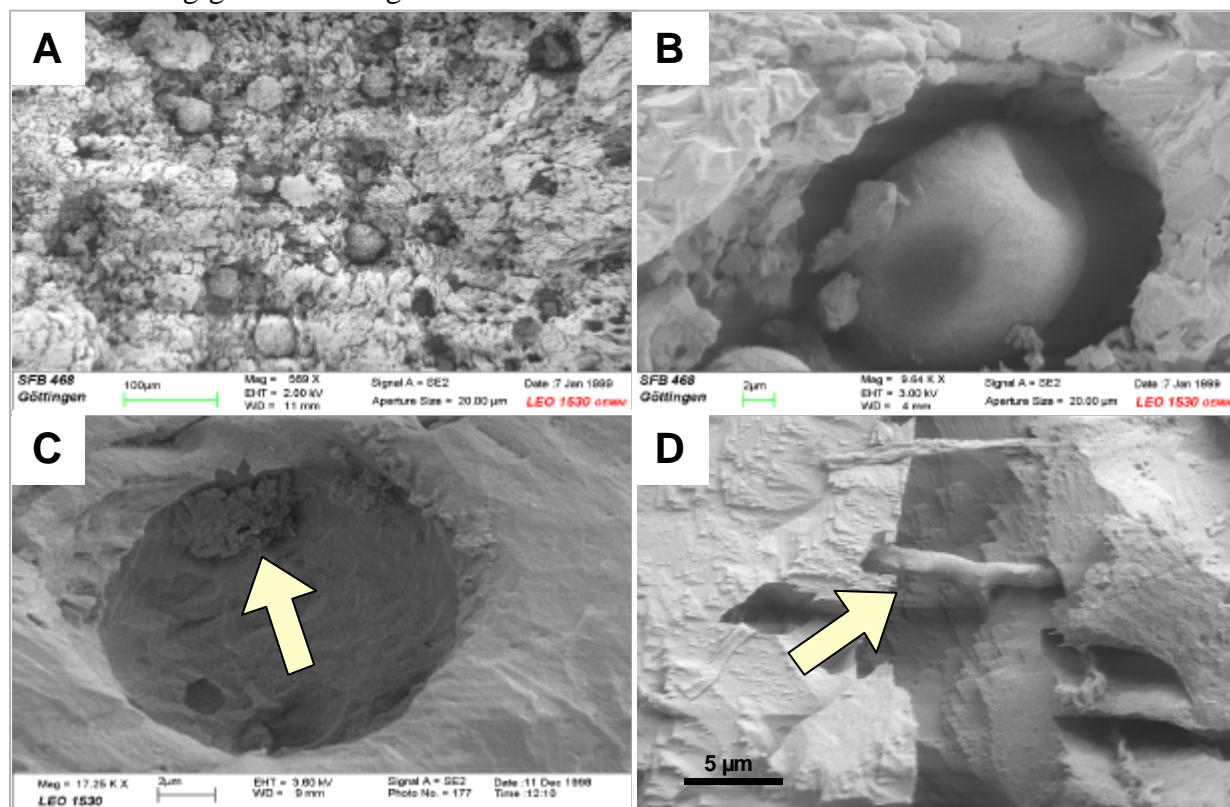


Abbildung 6.2: FE-REM-Bilder endolithische besiedelter Karbonatgesteins-Oberflächen: Die beobachtete Interaktion zwischen Mikroorganismen und Kalksteinen erfolgt chemisch, durch exaktes Herauslösen des Substrates.

A: Oberfläche mit eingesenkten Photobionten. **B:** Detail eines Photobionten *in situ*. **C:** Leere Wohnhöhle eines Photobionten mit sekundären Mineralisaten (Pfeil). **D:** Eine Pilzhyphe (Pfeil) ca. 200 µm unter der Gesteinsoberfläche, die sich von einer Korngrenze nicht beeinflussen lässt.

Ein weiteres Indiz liefern TEM-Bilder (Flies 1999): Innerhalb der Photobiontenzone findet ein ständiges Zell-Recycling statt: Zellen aus dem obersten Bereich der Photobiontenzone sterben ab, degenerieren und werden samt ihren EPS von heterotrophen Bakterien abgebaut und verwertet. Die Endprodukte sind – neben unlöslichen mineralischen Partikeln – Kohlendioxid und Wasser (vgl. Abbildung 6.3). Somit wäre Raum für von unten nachwachsende, neue Photobiontenzellen geschaffen. Gleichzeitig bildet dieser „Cortex“ aus degenerierten Zellen einen zusätzlichen Schutz nach oben.

Der entscheidende Vorteil dieses internen massenkonstanten Recyclings innerhalb der Photobiontenzone ist die Erhaltung der über dem Biofilm liegenden, schützenden, residualen Substratschicht. Dieses System macht eine kontinuierliche Vergrößerung der Photobiontenkolonien, die bei der Produktion ständig neuer Biomasse ohne entsprechende Abbauprozesse notwendig wäre, überflüssig.

6.2.2. Chemische Indizien

Folgende Überlegungen zu den in den Kapiteln 4 und 5 vorgestellten geochemischen Daten deuten auf eine protektive Wirkung der endolithischen Biofilme auf Karbonatgesteinsoberflächen hin:

- *Anorganisch-chemische Hinweise*

Wenn man die geochemische Modellvorstellung aus Abbildung 4. 1 zugrunde legt, setzt sich bei Karbonatgesteinen der Substratabbau aus zwei Prozessen zusammen: der *Lösung des Karbonatgitters* und der *Freisetzung* der im Substrat verteilten *detritischen Partikel*. Deren Löslichkeit ist, besonders bei den in den Niederschlägen erwarteten niedrigen pH-Werten, nach Stumm & Morgan (1996) um mehrere Größenordnungen geringer als die der Karbonate. Darum müßte ein rascher Abbau des Substrates zur Ansammlung größerer Mengen an Detritus im Biofilm und/oder in der nächstgelegenen geochemischen Senke, etwa Böden oder subterranean Karstsystemen, führen (vgl. Abbildung 4.16). Entweder müßten die detritischen Komponenten demnach im Biofilm, oder aber in den Boden geschwemmt und dort akkumuliert sein und dort zu charakteristischen Elementverhältnissen führen. Ein Fallbeispiel vom Untersberg (Österreich) widerlegt diese Annahme (vgl. Kap. 4.3.2):

Zwischen Kalkaufschlüssen liegende Bodenbildungen weisen wesentlich größere Ähnlichkeit mit den atmosphärischen Einträgen auf, als mit aus dem Kalkstein isolierten detritischen Komponenten erklärbar ist. Größere Mengen an detritischen Komponenten können demnach nicht freigesetzt worden sein, da sie sonst einen geochemisch nachweisbaren Anteil an der Bodenbildung zeigen müßten. Somit kann der Materialverlust aus den karbonatischen Substraten nur vergleichsweise langsam vonstatten gehen, was auf eine relativ hohe geochemische Stabilität der endolithisch besiedelten Karbonatoberflächen hindeutet. Diese Beobachtungen aus dem alpinen Raum korrelieren mit Befunden von Danin et al. (1983), die in einer Karstlandschaft bei Jerusalem (Israel) ebenfalls äolische Einträge als Hauptkomponente der Bodenbildung identifizieren konnten.

Ein weiteres Indiz gegen eine rasche Biodeterioration des Kalksteines stellt die folgende, überschlägige Berechnung dar. Es geht dabei um die Frage der groben Quantifizierung der anorganisch möglichen Elementanreicherungen an Karbonatgesteins-Oberflächen:

Prämissen: Durchschnittliches Niederschlagswasser vermag aus (unbesiedelten) Karbonatoberflächen ca. **100 mg/l (100 g/t)** zu lösen. Pro Jahr fallen angenommen **1000 mm** Niederschlag, das entspricht **1 m³/m²**. Es können 100 g/t H₂O × 1 t H₂O/m² gelöst werden, was **100 g Ca/m²**, bzw. ca. **250 g CaCO₃/m²** entspricht. Die Dichte (ρ) von CaCO₃ beträgt ca. **2.5 t/m³**. Eine CaCO₃-Schicht von 1 mm Dicke wiegt demnach pro m² 2.5 kg.

Schlußfolgerungen: Demnach entsprechen 250 g CaCO₃, die jährlich weggeführt werden, einer **Abtragsdicke von 100 µm**. Wäre 1 % schwer- oder unlöslicher Detritus im Karbonatgestein (was mit den Ergebnissen dieser Arbeit gut korreliert), müßte, eine Akkumulation an der Oberfläche vorausgesetzt, schon nach einem Jahr eine 1 µm-mächtige Detritusschicht an der Gesteinsoberfläche entstehen. Diese hätte, ein spezifisches Gewicht von ca. 2.6 g/cm³ angenommen, eine Masse von 2.6 g/m².

Die Größenordnungen der jährlichen Akkumulationsmengen der einzelnen Detritus-Elemente sind, unter Bezugnahme auf Ergebnisse aus dieser Arbeit (Mediane nach Tabelle 4.3, Kap. 4.2.3), in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Element	Mediane Konz. (C) im Detritus (µg/g)	Akkumulation pro Jahr (mg/m ²)*
Al	27100	70
Cu	82	2
Fe	28300	73
K	9200	23
Mn	70	2
Ti	1700	45
Zn	103	2.5

Tabelle 6.1: Hypothetische jährliche Akkumulationsraten (A) einiger Elemente aus den detritischen Komponenten bei der Karbonatlösung. Angenommen wird eine rein anorganische Lösung an nicht von Biofilmen besiedelten Oberflächen.

*Die zur Berechnung verwendete Formel lautet:

$$A_{Det}^{Elem} [\mu\text{g}/\text{m}^2\text{a}] = C_{Det}^{Elem} [\mu\text{g} / \text{g}] \times A_{Det}^{Ges} [2.6 \text{ g} / \text{m}^2 \text{ a}]$$

Da bereits in den ersten 25 Jahren der Exposition ein großer Teil der Gesteinsoberflächen endolithisch besiedelt ist, müßte ein signifikanter Anteil der detritischen Komponenten tatsächlich an den EPS der Biofilme, z. B. im Pilzhyphengeflecht, haften bleiben. So sollten die Konzentrationen altersabhängig deutlich ansteigen.

Da in dieser Arbeit eine derartige Elementakkumulation bislang nicht beobachtet werden konnte, sondern eher gegenteilige Trends (vgl. Abbildung 5.8), liegt die Schlußfolgerung nahe, daß die Elementfreisetzung und -akkumulation durch das Entstehen der Biofilme und ihren protektiven Effekt auf das Substrat deutlich *gebremst* wird. D. h. der Gesteinsabbau wird verlangsamt, detritische Partikel werden an der Oberfläche kaum mehr freigesetzt.

Nun könnte argumentiert werden, die endolithischen Biofilme müßten das Substrat kontinuierlich abbauen, um daraus essentielle Nährstoffelemente zu gewinnen. Ein weiteres Fallbeispiel widerlegt diese Hypothese (vgl. Kapitel 4.3.1): Im Nordalpenraum wurden die anthropogenen Elementinträge der letzten ca. 150 Jahre in den Attersee (Österreich) berechnet. Wegen des oligotrophen Charakters des Attersees und der hervorragenden Senkenwirkung der umliegenden Böden kann die technogene Elementakkumulation in den Seesedimenten mit den atmosphärischen Einträgen gleichgesetzt werden. Man hätte demnach eine ungefähre Vorstellung, welche Elementmengen mindestens in den letzten 150 Jahren auf Karbonatoberflächen in den Nordalpen eingetragen wurden.

Die Berechnung der Vorräte in endolithischen Biofilmen zeigt auf, welcher Anteil davon tatsächlich an oder in den endolithisch besiedelten Karbonatoberflächen zurückgehalten wird. Dieser Anteil ist gegenüber dem atmosphärischen Angebot sehr gering, er beträgt für die technogenen Elemente Cd, Pb und Zn beispielsweise zwischen ca. 1:100 und 1:300 (siehe Abbildung 4.18).

Es kann gefolgert werden, daß sich die endolithischen Biofilme mit einem atmosphärischen *Überangebot* an Elementen konfrontiert sehen, was ihnen im Falle potentiell toxischer Schwermetalle u. U. Probleme bereitet, sie aber andererseits bestimmt keinem Mangel an essentiellen Elementen aussetzt. Ein deutliches Beispiel hierfür ist ein Vergleich der atmosphärischen *Einträge* des Elementes Kalium von $660 \text{ mg a}^{-1} \text{ m}^{-2}$ (für Mitteldeutschland, nach Ruppert 1975) mit den *Elementvorräten* in endolithischen Biofilmen der Nordalpen von etwa 500 mg/m^2 . Innerhalb eines Jahres wäre demnach der gesamte K-Vorrat eines „reifen“ endolithischen Biofilmes nur über atmosphärische Quellen aufzufüllen.

Eine wesentliche Rolle bei der Betrachtung des Nährstoffangebotes für endolithische Biofilme spielt auch die Verfügbarkeit der Elemente in den atmosphärischen Einträgen. Hierzu finden sich bei Ruppert (1975) entsprechende Untersuchungen: Für zahlreiche Elemente der (mittels Sammlern gewonnenen) atmosphärischen Gesamteinträge (Naß- und Trockendeposition) wurden die jeweiligen Anteile der gelösten und festen Einträge berechnet. Einige Beispiele sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

Tabelle 6.2: Anteil der gelösten Elementfraktion aus dem atmosphärischen Gesamteintrag in %. Daten aus Ruppert (1975)

Element	gelöster Anteil (%)	Element	gelöster Anteil (%)
Cd	91	Fe	3
Cu	>49	K	55
Pb	>17	Mn	57
Zn	69	Mg	43

Wie aus Tabelle 6.2 hervorgeht, liegen wichtige Nährelemente, hierunter besonders K, aber auch toxische Elemente (bes. Cd) im atmosphärischen Gesamteintrag zu hohen Anteilen gelöst vor (Ausnahme: Fe). Das erhöht deutlich ihre Bioverfügbarkeit, da eine aktive Lösung von Partikeln vor einem Ionentransport in den Organismus nicht mehr erforderlich ist. Wie das Fallbeispiel Attersee zeigt, ist der Überschuß der atmosphärischen Elementeinträge (die „Überdüngung“) aber so groß, daß selbst der Fe-Bedarf mit dem gelösten Anteil von 3 % vollkommen gedeckt werden könnte.

Endolithische Biofilme müssen ihre Nährstoffe demnach *nicht* aus dem Substrat beziehen.

- *Organisch-chemische Hinweise*

Neben den Ergebnissen der anorganischen Analytik gibt es auch organisch-chemische Indizien, die eher für eine Verlangsamung der chemischen Prozesse an Karbonatoberflächen sprechen und somit das Bild der endolithischen Biofilme als „Substratschützer“ unterstützen. Ein Beispiel hierfür sind die Konzentrationen organischer Säuren auf frischen Gesteinsoberflächen, in „juvenilen“ Besiedlungsstadien bzw. in reifen Biofilmen:

⇒ Bei den initialen Besiedlungsstadien ist eine mit dem Oberflächenalter klar korrelierende Zunahme der Konzentrationen organischer Säuren beobachtbar (siehe Abbildung 5.10). Das dürfte auf den steigenden Bedarf an Lösungsmittel zur Erschließung des Gesteinsinneren zurückzuführen sein. Denn in diesem Besiedlungsstadium muß durch den sich kontinuierlich

vergrößernden endolithischen Biofilm eine vergleichsweise große Menge an Substrat beseitigt werden. Schließlich muß jede Zelle das ihr und ihren EPS äquivalente Substratvolumen lösen und abtransportieren. Auf menschliche Dimensionen übertragen wäre das eine enorme Leistung, die ähnlich spektakulär gesehen werden sollte, wie die Fähigkeit von Ameisen, ein Mehrfaches ihres Körpergewichtes tragend fortzubewegen.

- ⇒ Bei reifen Biofilmen ist keine klare Korrelation zwischen Biomasse und Oxalsäurekonzentration beobachtbar. Das wird als Indiz dafür gewertet, daß bei reifen Biofilmen der Bedarf des „Bohrwerkzeuges“ Oxalsäure kaum noch besteht, daß der Biofilm seinen ökologischen Gleichgewichtszustand innerhalb des Gesteins erreicht hat und somit keine Erweiterung der inneren Morphologie notwendig ist, oder energetisch sogar nachteilig wäre.
- ⇒ Hingegen nehmen die relativen Anteil an Malein- und Fumarsäure proportional zur Biomasse zu, was auf eine spezielle physiologische Funktion dieser Säuren schließen läßt.

Diese letztgenannten Befunde werden durch Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen bestätigt: Armstrong (1991) konnte anhand spezifischer Flechtenmetabolite nachweisen, daß junge Flechtenthalli generell einen deutlich höheren Stoffwechsel haben, als ältere. Geyer (1985) zeigte mittels HPLC-Analytik, daß die Konzentration von Flechtensäuren in bestimmten Arten mit steigendem Thallusalter abnimmt.

Eine wichtige Rolle für Erhalt oder Zerstörung des karbonatischen Substrates spielen auch die EPS der Biofilme. Von einigen Autoren (z. B. Banfield et al. 1999) wird für die EPS eine wesentlich höhere Minerallösungskapazität angenommen, als für Wasser. Als einer der entscheidenden Faktoren wird dabei die Verlängerung der Reaktionszeit zwischen Wasser und Mineralphase angesehen. Diese Aussagen beziehen sich allerdings auf silikatische Mineralgruppen (z. B. Feldspäte und Glimmer). Bei Kalken könnte der Effekt der EPS für die mit ihnen in Kontakt stehende calcitische Mineralphase gerade gegenteilig sein: Zwar ist die EPS leicht sauer, die langen Verweilzeiten des eingeschlossenen Wassers führen aber zu einem hohen Sättigungsgrad mit gelösten Ionen. Da innerhalb reifer Biofilme eine eher langsame Umsatzgeschwindigkeit herrscht (vgl. Kap. 4.3.1 und 4.5) dürften die EPS ein *weniger* effektives Werkzeug zur Substratlösung sein, als die durchschnittlichen (d. h. ziemlich sauren) „natürlichen“ Niederschläge in den Alpen. Deren heutige pH-Werte sind vermutlich mit denen der EPS vergleichbar oder sogar niedriger, zusätzlich ist ihr Sättigungsgrad mit gelösten Ionen im Niederschlagswasser sicherlich deutlich geringer, was in einer gegenüber den EPS deutlich größeren Lösungskapazität resultiert.

Demnach wirken endolithische Biofilme, auch im Hinblick auf die Aufnahme- und Transportkapazität von Regenwasser gegenüber den EPS, eher schützend auf das Substrat.

6.3. Endolithische Biofilme als Bioindikatoren?

Zechmeister (1994) konnte zeigen, daß für Moose eine relativ gute Korrelationen zwischen Höhe, dazu proportional steigenden Niederschlägen und der Bioakkumulation von Schwermetallen (bes. Cd und Pb) nachgewiesen werden kann. Zahlreiche Arbeitsgruppen beschäftigen sich bereits mit dem Anreicherungsverhalten epilithischer, besonders aber epiphytischer Flechten (v. a. *Hypogymnia physodes*: Vestergaard et al. 1986, Kral et al. 1989, Kubin 1990 und 1991, Skacel & Pekarek 1992, Mukherjee & Nuorteva 1994).

Hier soll nun kurz diskutiert werden, inwieweit endolithische Biofilme bzw. endolithische Flechten auf Karbonatgesteinsoberflächen ebenfalls brauchbare Bioindikatoren sind.

Als Bioindikatoren können grundsätzlich sensible Organismen verwendet werden, die durch bestimmte Reaktionsmuster die Wirkung von Schadstoffen *aktiv* anzeigen, bzw. *passiv* Schadstoffe meßbar akkumulieren. Durch ihre Wirkungsanzeige sollten sie etwa proportional die Belastungssituation der Umwelt widerspiegeln.

Endolithische Biofilme auf Karbonatgesteinen *sind* grundsätzlich sensible Indikatoren für ortsfremde (und damit auch technogen/anthropogene) atmosphärische Einträge. Durch den „sterilen“ geochemischen Charakter der Kalksteine ist der Verdünnungseffekt durch das Normierungselement Al sehr gering und die resultierenden relativen *Anreicherungs-faktoren* gegenüber dem natürlichen geogenen Hintergrund (sei es ein mittlerer Tonstein oder das Karbonatgestein) numerisch groß (vgl. Abb. 4.9 in Abschnitt 4.2.4). Allerdings ist das Akkumulationspotential der endolithischen Biofilme sehr begrenzt (belegt an der Fallstudie Attersee in Abschnitt 4.3.1), außerdem verfügen sie über Mechanismen, Elemente *selektiv* anzureichern oder "abzulehnen":

Kalium (K) ist ein klares Beispiel für die Elementanreicherung weit über die Konzentrationen des geogenen Hintergrundes hinaus. Vergleicht man die biochemischen Prozesse aus z. B. Böden mit denen endolithischer Biofilme, so sind atmosphärisch eingetragene Tonmineralpartikel gut als K-Quelle vorstellbar: Aus der Rhizosphäre in Böden ist die biologisch geförderte Umwandlung von K-reichen Glimmern (etwa Biotit) zu Vermikulit unter Freisetzung von K-Ionen bekannt (z. B. Hinsinger & Jaillard 1993). Auch im Einflußbereich endolithischer Biofilme wäre diese selektive K-Laugung aus Mineralphasen sehr plausibel und könnte die stets beobachtete K-Anreicherung in den Biofilmen erklären (vgl. Abbildung 4.8, 4.9 und 5.18). Zudem steht in den Niederschlägen gelöstes K unmittelbar zur Verfügung (Ruppert 1975).

Blei (Pb), das trotz hoher Konzentrationen im Substrat in den Biofilmen nicht höher konzentriert ist, als in denen „bleiarmer“ Standorte, ist ein Beispiel für die Inhibition der Aufnahme toxischer Elemente. Für Kupfer (Cu) und Zink (Zn) wurde, ebenfalls gut ausgeprägt, ähnliches beobachtet. Endolithische Biofilme können demnach aktiv selektierend toxische Elemente abgeben und essentielle aus der Atmosphäre aufnehmen. Besonders deutlich wird das an Abbildung 5.19 in Abschnitt 5.5: Proben von Karbonatgesteinen aus der Provence (Frankreich) enthalten außergewöhnlich hohe Gehalte z. B. an Pb (einige 10er ppm), aber außergewöhnlich niedrige z. B. an K. Vergleicht man die Konzentrationen in diesen Provence-Biofilmen mit denen anderer, "normaler" Standorte, zeigt sich, daß sie *weder wesentlich mehr Pb, noch weniger K* enthalten, also auf die Geochemie von Karbonatoberflächen einen nivellierenden Effekt ausüben.

Genau diese regulierenden Mechanismen sind problematisch für Versuche, endolithische Biofilme als quantitative Bioindikatoren zu verwenden: Zwar sieht man sehr rasch ein Signal in den Biofilmen, etwa schon nach wenigen Jahren deutliche Cd, Pb und Zn-Anreicherungen auf frischen Gesteinsoberflächen auf Gletschervorfeldern (vgl. Abschnitt 5.1.4) doch bleiben diese trotz weiterer Einträge dieser Elemente konstant oder nehmen vergleichsweise wenig zu (d. h. es wird eine Art Sättigungszustand erreicht). In diesem Zusammenhang erwähnenswert ist auch die Tatsache, daß endolithische Biofilme wegen des überreichen Angebotes aus der Atmosphäre keine nennenswerten Elementmengen aus dem Substrat ziehen müssen, sich das Substrat somit in die Biomasse nicht unbedingt durchpaust. *Qualitativ* wären sie somit als Bioindikatoren für Schadstoff-Einträge verwendbar.

Das hat allerdings eher einen geringen umweltwissenschaftlichen Gebrauchswert, da ein globaler, ubiquitärer Nachweis technogener Kontaminationen schon seit längerem erbracht ist (z. B. Alloway & Ayres 1993) und damit der quantitativen Einschätzung und Messung von Schadstoffeinträgen die eigentliche Bedeutung zukommt. Diese ist aber allein mit geochemischen Untersuchungen an endolithischen Biofilmen, wie sie in dieser Arbeit stark im Vordergrund stand, nicht erfassbar.

Erschwerend kommt weiterhin die in alpinen Naturräumen oft sehr inhomogene Schadstoffverteilung hinzu, die kleinräumig recht unterschiedliche Immissionssituationen erzeugen kann. Maubert et al. (1990) wiesen für die kleinräumige Verteilung von z. B. Radionucliden in natürlichen, alpinen Environments einen entscheidenden Einfluß durch Oberflächen- und Schmelzwasser nach.

Auch ökologische Kriterien wie etwa das Artenspektrum, die Frequenz bestimmter Arten, Dominanzverschiebungen, Vitalität und Schädigungszustand der Individuen spielen eine große Rolle (Herzig & Urech 1991). Signifikante Aussagen lassen sich nur mittels eines funktionalen Dosis-Wirkungs-Modelles (z. B. nach Herzig & Urech 1991) treffen, in das zusätzlich zu chemischen und biologischen Informationen differenzierte Daten über Klima- und Immissionssituation einfließen müssen. Demnach sind die zur Bioindikation geforderten, der Immissionssituation angepaßten Wirkungsanzeigen bei den geochemischen Reaktionsmustern von endolithischen Biofilmen/Flechten durch diese Arbeit quantitativ nicht gewährleistet.

Für die materialorientierte Fernerkundung dürfte der Einfluß endolithischer Biofilme eine eher geringe Bedeutung haben, da trotz der z. T. deutlichen absoluten Konzentrationsdifferenzen gegenüber dem Substrat die in den Biofilmen enthaltenen Elementvorräte gering sind. Epilithische krustose oder foliose Flechten haben durch ihre höhere Biomasse, größere Akkumulationsfähigkeit und geringere Interaktion mit dem Substrat (dessen Geochemie sich darum weniger in die Biomasse durchpaust) vermutlich ein höheres Störpotential.

Hinsichtlich der oben geschilderten „Abwehrstrategien“ endolithischer Biofilme gegen die unerwünschte Aufnahme von nicht essentiellen und/oder toxischen Elementen sind nachfolgend einige Möglichkeiten aufgelistet, die hier eine Rolle spielen könnten:

- „chemotaktische“ Verdickungen der EPS (vgl. Abbildung 3.22)
- umgekehrte Osmose durch hohe Ionenkonzentrationen in den EPS
- Bildung von schwerlöslichen Mineralphasen (z. B. Oxalaten) zur Immobilisierung toxischer Elemente
- „Lotusblüten-Effekt“: Hydrophobierung der Thallusoberflächen durch entsprechende Mikrostrukturen, dadurch Minimierung der Interaktionszeit mit Niederschlägen (Gysau 1999). Da außerdem zu hohe Thalluswassergehalte photosynthesehemmend wirken (vgl. Kap. 3.1.3), wäre eine kontrollierte H₂O-Aufnahme ein zusätzlicher physiologischer Vorteil.

6.4. *Euendolithische Biofilme an Karbonatgesteins-Oberflächen: Ein Modellvorschlag*

Wegen der relativen Einfachheit des Systems Organismus-Substrat-Atmosphäre bei epi- und endolithischen Flechten und Biofilmen, ist die Versuchung groß, sie als Modelle für wesentlich größere und komplexere Systeme zu verwenden, etwa Böden. Zuletzt wurde dieser Ansatz von Banfield et al. (1999) für *epilithische* Flechten auf Silikatgesteinen gemacht, hier soll ein ähnlicher Versuch für *euendolithische* Biofilme auf Karbonatgesteinen vorgestellt werden.

Hierzu sind in Abbildung 6.3 die beteiligten Organismen, die mineralischen, gasförmigen und flüssigen Phasen, die morphologische und ökologische Situation und die relevanten Prozesse skizziert. In Abbildung 6.4 sind ergänzende FE-REM Bilder in das Modell eingegliedert. Hier werden die in den Abbildungen mit römischen Ziffern indizierten Zonen erläutert:

Zone I: Bereich der residualen Substratschicht. Sie stellt einen mineralischen Schutzschild der Lithobionten zur Atmosphäre hin dar. Meistens ist sie dünn von Pilzen und gelegentlich epilithischen Cyanobakterien besiedelt, wesentliche metabolische Prozesse laufen hier nicht ab.

Zone IIa: Abbaubereich innerhalb der Photobiontenzone. Überalterte oder geschädigte Zellen sterben ab und werden von Bakterien weiter verwertet. Hierbei durchlaufen ihre Zellsubstanzen eine Lysis, an deren Ende CO₂ und H₂O sowie organomineralische Phasen stehen

Anmerkung: Die Gliederung der Photobiontenzone in drei Bereiche gemäß Abschnitt 3.3.3 wurde hier auf zwei Zonen vereinfacht: Die eine enthält überwiegend vitale Zellen, die andere tote in allen Stadien der Degradation.

Zone IIb: Vitaler Bereich der Photobiontenzone. Hier finden die Photobionten ihr ökologisches Optimum zwischen Temperatur-, Wärme- und Matrixstress sowie Strahlungsdruck und mechanischen Angriffen von oben und Lichtmangel nach unten hin: Zumindest gelegentlich herrschen Bedingungen, bei denen Photosynthese und sonstige Stoffwechselprozesse möglich sind (Poikilohydrie und -trophie). Läßt es die Lebenssituation energetisch zu, finden Zellteilungen statt.

Anmerkung: Der gegenüber Mittelgebirgsflechten in moderateren Umweltbedingungen fast doppelt so hohe Chlorophyllgehalt in den Flechten des Hochgebirges (vgl. Kap. 3.1.3) könnte ein direktes Resultat der poikilotrophen Lebensweise darstellen.

Die Photobionten bilden meist Kolonien und dicke, fast immer die gesamte Kolonie umhüllende EPS.

Zone III: Mycobiont. Sein Pilzmycel kann als Wasser- und Nährstoffspeicher und -puffer dienen und ermöglicht der Symbiose aus Photo- und Mycobiont einen hohen Grad an Poikilohydrie und Poikilotrophie (vgl. Gorbushina et al. 1999). Wegen seiner heterotrophen Ernährungsweise ist der Pilz nicht an die photische Zone im Gestein gebunden, was für die Photobionten eine drastische Erleichterung ihrer Bevorratungsstrategie bedeutet. Das Wachstum des Mycobionten ist i. w. durch die Stoffwechselkapazität der Photobionten begrenzt.

Im folgenden werden die im Modellvorschlag (Abbildung 6.3) dargestellten Prozesse (die mit arabischen Ziffern in gelben Kreisen indiziert sind) näher erläutert:

1. Erschließungsfront des euendolithischen Biofilms: Lösung des karbonatischen Substrates mittels organischer Säuren oder sauren EPS
2. Transport der gelösten Ionen des Substrates (v. a. Ca^{2+} und Mg^{2+}) durch die Mycobionten bzw. ihre EPS Richtung Gesteinsoberfläche.
3. Transport von Wasser: Je nach Eintragsmenge und Wetterlage an der Gesteinsoberfläche wird Wasser zum Mycobionten transportiert und dort gespeichert oder wieder freigegeben und zur Erhaltung der Lebensfunktionen der Photobionten eingesetzt.
4. Von den Photobionten gebildete, anorganische und organische Nährstoffe (Kohlenhydrate und gelöste Nährelemente) werden zum Mycobionten transportiert (Smith & Douglas 1987).
5. Von den Mycobionten gebildete sog. Haustorien stehen mit den Photobionten in engem Kontakt bzw. können die Photobiontenzellen penetrieren. Sie dienen dem Nährstofftransfer vom Photobionten zum Mycobionten, möglicherweise in speziellen Situationen auch umgekehrt (Nash 1996).
6. Bereich des physiologischen Optimums für die Photobionten. Eingebettet in meist gemeinsame Schleimhüllen (EPS) leben Cyanobakterien oder Chlorophyceen als Primärproduzenten. Sie sind auf die richtige Dosierung von Licht, Wasser und Kohlendioxid angewiesen (vgl. Nr. 12).
7. Näher zur Oberfläche hin folgen ein suboptimaler und schließlich ein letaler Bereich für die Photobionten. Temperaturschwankungen, Matrixstress, Strahlungsdruck und möglicherweise toxischer Stress durch Umweltgifte (vgl. Nr. 13) führen zum Absterben der Zellen. In der toten Zellsubstanz (und z. T. auch schon in den EPS vitaler Zellen) leben heterotrophe Bakterien als Destruenten. Sie bauen das Cytoplasma zu organischen Zwischenprodukten und letztendlich zu H_2O und CO_2 ab, welches entweder durch vitale Photobionten weiter verwertet, oder an die Atmosphäre abgegeben werden kann.
8. Aus den abgebauten Zellresten gelöste Metallionen können in sekundären Organomineralisaten chemisch immobilisiert werden (Nash 1996, Banfield 1999). Hierbei spielen in endolithischen Flechten auf Karbonatgesteinen v. a. die Ca-Oxalate Weddellit und Whewellit häufig eine Rolle (Ascaso et al. 1982, Gehrman-Janßen 1995).
9. Durch deren geringere Löslichkeit werden detritische Komponenten (i. w. Tonmineral-Partikel) bei der Karbonatlösung in die EPS der Euendolithen integriert. Durch das saure Milieu in den EPS und die lange Kontaktzeit mit dem darin enthaltenen Wasser werden die Partikel gelaugt, enthaltene Nährelemente (z. B. Fe, K) stehen den Organismen zur Verfügung. Dieser Prozeß spielt allerdings vor allem in der Kolonisierungsphase eine Rolle und kaum noch nach der Konsolidierung des Biofilms, wenn er in seiner euendolithischen Nische etabliert ist und sich physisch nicht weiter ausdehnt.

10. Aufnahme von Nährstoffelementen aus via Atmosphäre eingetragenen detritischen Partikeln, aber auch direkt aus wäßrigen Niederschlags-Lösungen (vgl. Ruppert 1975).
11. „Organofilme“, dünne organische Häutchen an den Gesteinsoberflächen, schützen teilweise die residuale Substratschicht von oben vor der Korrosion durch aggressive, saure Niederschläge und mechanische Abrasion (z. B. durch die Eiskristalle bei Schneestürmen). Poren und Risse werden durch die Organofilme versiegelt und durch einen möglicherweise hydrophobierenden Effekt die Interaktion von Niederschlägen und Substrat, Niederschlägen und Biofilm auf die Poren beschränkt (siehe Nr. 10, 12 und 13).
12. Die ehemaligen Erschließungskanäle bleiben als Poren zur Aufnahme/Abgabe von flüssigen und gasförmigen Stoffwechselprodukten (vor allem CO_2 , O_2 und H_2O) bestehen.
13. Durch diese Poren ist allerdings die Aufnahme toxischer Schwermetalle ebenfalls möglich und kann durch den Organismus nicht vollkommen verhindert werden.
14. Darum müssen Mechanismen zur Abgabe von Verbindungen und Elementen aus dem endolithischen Biofilm in die Atmosphäre existieren. Volatile Phasen wie CO_2 und H_2O können gasförmig abgegeben werden. Die durch die Substratlösung im Überschuß vorhandenen Elemente Ca und Mg werden möglicherweise in der EPS gespeichert (wo sie als Säurepuffer dienen könnten) und Überschüsse bei stärkerem Regen gelöst und abgeführt. Für toxische Elemente könnten ähnliche Prozesse wirken. Auch die Zwischenspeicherung in schwerlöslichen Sekundärmineralisaten ist denkbar, welche u. U. teilweise durch die Poren extrudiert werden könnten. Diese Prozesse sind allerdings noch sehr spekulativ und wurden in dieser Arbeit nicht genauer untersucht.
15. Wo keine Organofilme auf der Gesteinsoberfläche liegen (z. B. auf jungen, gerade erst exponierten) können sich auf den Oberflächen und in Mikrorissen kolloidale Beläge und Krusten aus Fe/Mn-Oxidhydroxiden bilden. Diese haben für viele Elemente ein hohes Sorptionspotential und spielen u. U. bei der Vorbereitung einer Karbonatoberfläche für die initiale Besiedlung eine Rolle.
16. Die energetische Triebfeder für dieses System ist die Sonne. Sie ermöglicht den Photobionten ihren Stoffwechsel, zwingt sie aber durch Temperatur- und Strahlungsdruck in die euedolithische ökologische Nische.

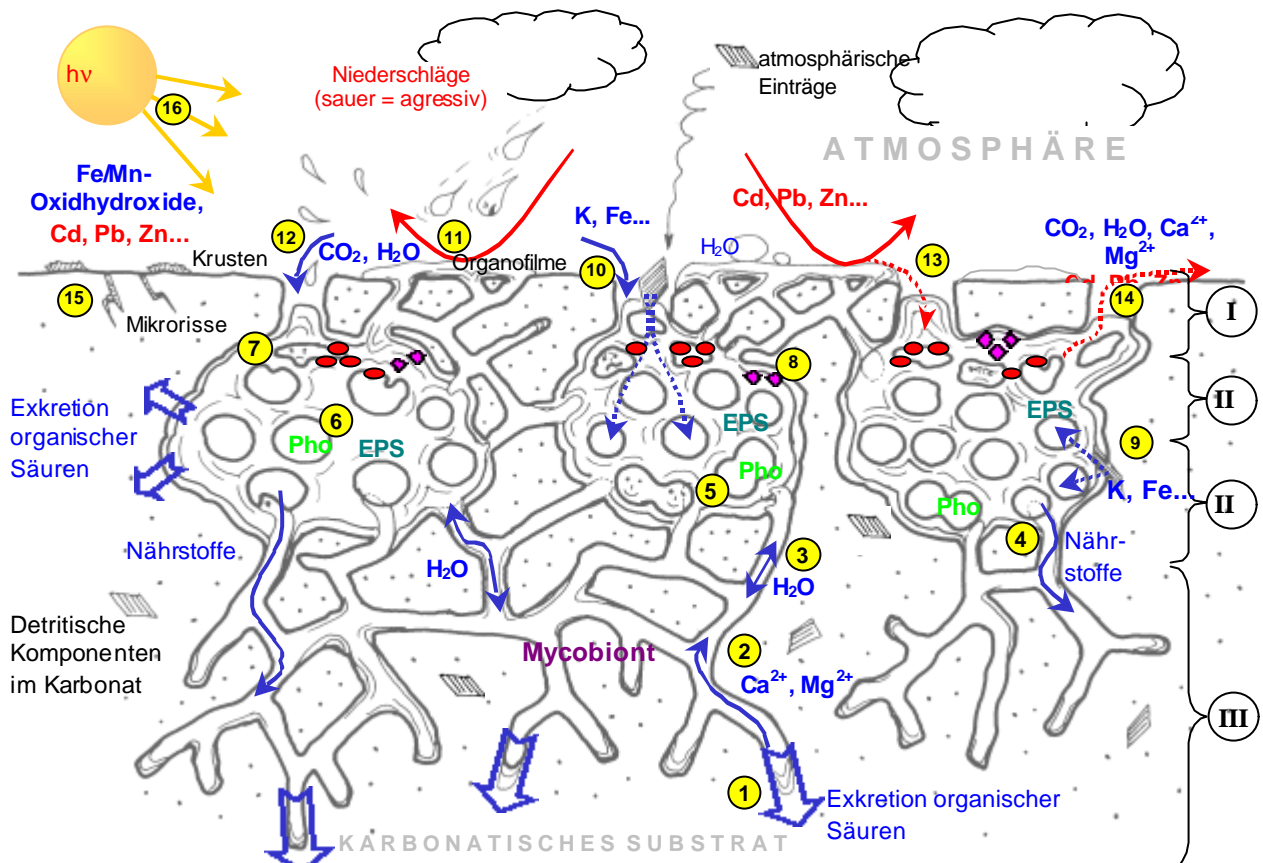


Abbildung 6.3: Modellvorstellung zur Lebensweise euendolithischer Biofilme auf Karbonatgesteins-Oberflächen. Genauere Erläuterungen zu den mit arabischen Zahlen gekennzeichneten Objekten und Prozessen bzw. den mit römischen Ziffern indizierten Zonen im Text. Rote Ellipsen: Bakterien; rote Karos: mineralische Präzipitate; EPS: Extrazelluläre polymere Substanzen, Pho: Photobionten. Die vertikale Dimension des Biofilms entspricht etwa 500 µm.

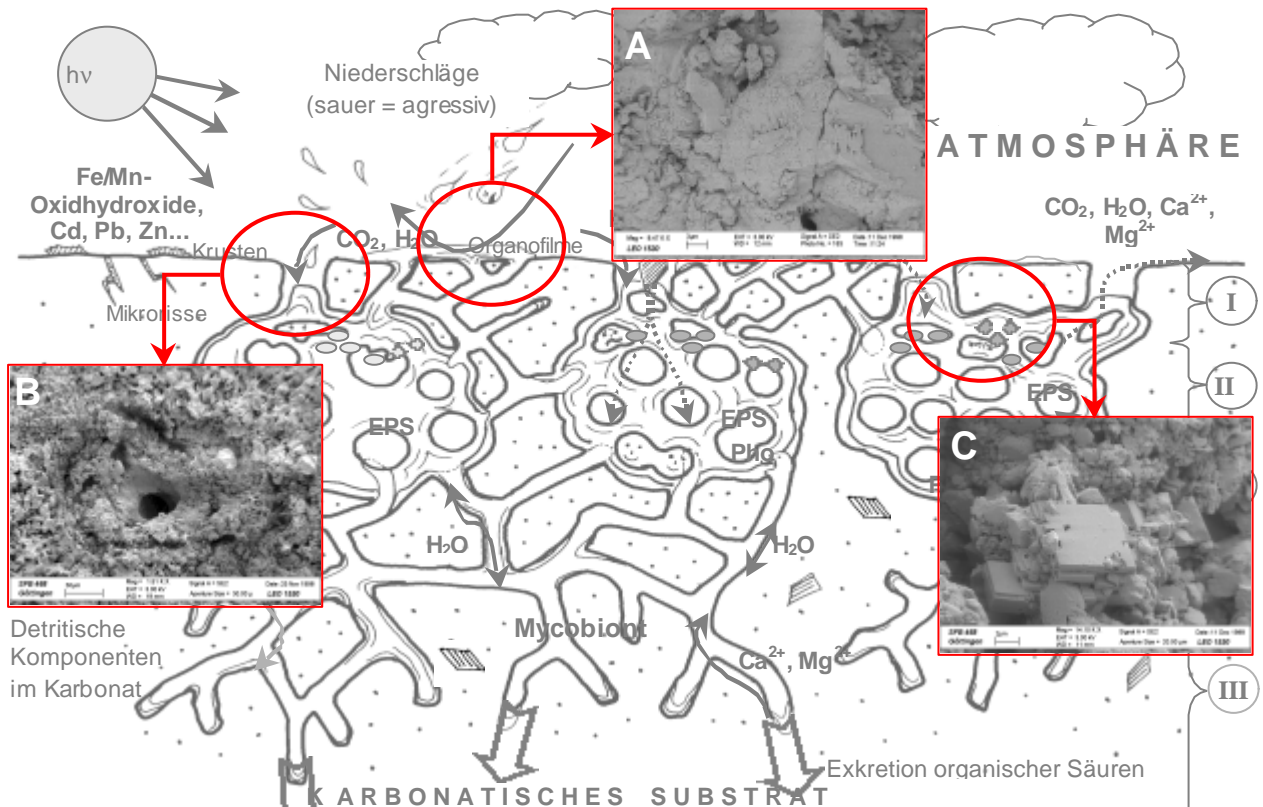


Abbildung 6.4: FE-REM-Aufnahmen als Belege zur Modellvorstellung aus Abbildung 6.3. Die Kreise indizieren das jeweilige Herkunftsgebiet der Aufnahmen. **A:** Organofilme an der Gesteinsoberfläche. **B:** Pore zur Verbindung mit der Atmosphäre. **C:** Mineralische Präzipitate.

6.5 Kritik der eigenen Arbeit, Vorschläge zur weiteren Forschung

Probenkollektiv:

Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurde zwar eine relativ große Probenmenge untersucht ($N \approx 100$), jedoch stammen die Proben aus z. T. sehr unterschiedlichen klimatischen und morphologischen Situationen, enthalten ein breites Spektrum an Arten und zeigen deshalb besonders für geochemische Parameter hohe Varianzen. Die statistische Auswertung der Proben, die Schlüsse auf kausale Zusammenhänge ermöglichen sollte, ist daher hinsichtlich ihrer Signifikanz kritisch zu betrachten.

Deshalb sollten sich künftige Arbeiten auf wenige, dafür aber genau charakterisierbare Arbeitsgebiete beschränken. Hierfür kommen beispielsweise Gletscherrückzugsgebiete mit unterschiedlichen lithologischen Situationen (Karbonate und Kristallingesteine) in Frage. Hier kann unter einer einheitlichen Suite von Umweltfaktoren die Entwicklung der Gesteinsbesiedlung an kontinuierlichen Zeitreihen von frischen, unbesiedelten bis hin zu ≥ 150 Jahre alten Gesteinsoberflächen beobachtet werden. Eine entsprechend genaue Erhebung der klimatischen, morphologischen, geologischen, geochemischen und lithologischen Daten sowie Informationen über die Immissionssituation wären sehr erstrebenswert.

Dieser Ansatz ermöglichte die Untersuchung der Pionierbesiedlung auf und in Gesteinsoberflächen bis hin zu ersten ausgereiften Flechtengesellschaften. Ein wesentliches Kriterium für den Wert der zu erwartenden Aussagen ist eine hinreichend große Zahl von Altersstadien (ca. 20) und eine entsprechende, statistisch signifikante Probenzahl.

Probenahme, Analytik:

Um die geochemischen Analysedaten besser quantifizieren zu können, besonders hinsichtlich der Elementvorräte in den Biofilmen, sollte die Probenahme künftig flächennormiert erfolgen. Dabei würde der Biofilm mechanisch (oder möglicherweise auch chemisch mittels starker Oxidationsmittel) von einer genau definierten Fläche des Gesteines entfernt. So wären deutlich präzisere Aussagen zum tatsächlichen Elementinhalt der Biofilme bzw. den an den Oberflächen gebundenen Elementmengen möglich.

Um eine quantitative Auswertung aller (organischen und anorganischen) Analysenergebnisse gewährleisten zu können, sollte eine größere Probenmenge gewonnen, aufbereitet, homogenisiert und aliquotisiert werden, so daß alle Analysen an einheitlichem Material durchgeführt werden könnten. In dieser Arbeit wurde für die anorganische und organische Analytik unabhängig voneinander gewonnenes Probenmaterial verwendet, was die quantitative Auswertung der organischen Daten beeinträchtigt.

Darstellung der Biofilme:

Zur Darstellung der Biofilme wurde bislang eine Kontrastierung der Biomasse mit Osmiumtetroxid (OsO_4) angewandt. In der Durchlichtmikroskopie erscheint die Biomasse dann schwarz, die Kalke üblicherweise in hellen Interferenzfarben. Je dunkler allerdings die Kalke sind, desto schwieriger wird die optische Unterscheidung von Substrat und Biomasse und desto weniger präzise auch die bildanalytischen Messungen. Denn diese beruhen auf einer Binarisierung des Bildes in schwarz und weiß, wobei ein Schwellenwert die unterschiedlichen Graustufen trennen soll.

Deutlich besser sind (zumindest vitale) Organismen mittels ihrer Autofluoreszenz darstellbar: Bei dieser Methode erscheint das Substrat (fast immer) dunkel und die Biomasse in hellen (grünen oder gelben) Fluoreszenzfarben. Mittels rechnergestützter Bildanalyse sind diese Kontraste gut auflösbar. Der klare Vorteil dieser Methode wäre die substratunabhängige Detektion von Biomasse, auch ohne vorherige Kontrastierung. Ein möglicher Nachteil ist allerdings, daß tote Biomasse meist nur noch geringe Autofluoreszenz zeigt.

Mikromorphologische und –strukturelle Untersuchungen

Wie in Kapitel 5 schon diskutiert, spielen petrophysikalische Faktoren bei der initialen Kolonisierung von (Karbonat-) Gesteinen sicherlich eine wichtige Rolle, was bislang wenig Beachtung fand. Da an Marmoren häufig eine thermisch induzierte Gefügeflockerung (Kornlockerung, Mikrorisse) beobachtet wird (z. B. Weiss et al. 1999) sollten auch natürliche Karbonatgesteine in den ersten Jahren ihrer Exposition gegenüber atmosphärischen Einflüssen (nach Gletscherrückzug, in Steinbrüchen) detailliert auf diese initialen, physikalischen Verwitterungsstrukturen untersucht werden.

Ist ein endolithischer Biofilm etabliert, stellt sich die zur letzten Aussage komplementäre Frage, warum die physikalische Verwitterung nicht ungebremst fortschreitet? Hierzu könnten Oberflächenuntersuchungen im Mikrobereich Aufschlüsse darüber geben, ob bzw. wie die Euendolithen möglicherweise epilithische Organofilme (mit Dicken weniger μm bis unter $1 \mu\text{m}$) ausbilden, um die für die endolithischen Kolonien so bedeutsame, residuale Substratschicht zu schützen. Aus der Sphäre der Phanerogamen gibt es hierfür Beispiele, etwa bei den Blättern der *Nelumbo nucifera* (Lotuspflanze), deren Oberflächen durch Mikronoppen hydrophobiert werden (Gysau 1999).

7. Zusammenfassung

Morphologie, Biologie, Physiologie

Nahezu alle natürlichen Karbonat-Gesteinsoberflächen sind ubiquitär endolithisch, und dabei meist *euendolithisch* durch Cyanobakterien, Grünalgen, Pilze und Flechten besiedelt. Epilithisch besiedelte oder unbesiedelte, rein anorganische Felsoberflächen sind eher seltene Ausnahmefälle und beruhen oft auf speziellen ökologischen, oft anthropogen gestörten Situationen. Artenspektrum, Strategie und Dynamik der Besiedlung unterscheiden sich deutlich von sedimentären und magmatischen Silikatgesteinen.

Drei endolithische Flechtenarten aus der Gipfelregion des Untersberges bei Salzburg (Österreich) wurden hinsichtlich ihrer Stoffwechselaktivität untersucht und mit einer endolithischen Mittelgebirgsflechte verglichen. Hierbei zeigten die Hochgebirgsarten doppelt bis vierfach höhere Netto-Photosyntheseraten als die Flechte aus dem Mittelgebirge. Der gleiche Trend liegt bei den flächennormierten Chlorophyllgehalten vor.

Bei Untersuchungen der Besiedlungssukzession in einem Gletscherrückzugsgebiet in Österreich (Dachsteingruppe) wurden Flechtenthalli schon nach 15 Jahren festgestellt. Nach 100 bis 150 Jahren sind diese Karbonate bereits flächendeckend endolithisch besiedelt.

Fast alle endolithischen Biofilme auf Karbonatgesteinen zeigen eine ähnliche interne Morphologie, auch wenn das Aussehen der äußeren, „scheinbaren“ Gesteinsoberfläche stark unterschiedlich ausfällt: Fast immer leben die Lithobionten unter einer residualen, schützenden Schicht von Substrat. Unmittelbar unter dieser Substratschicht folgt, meist innerhalb eines eng gefaßten Tiefenbereiches (150-300 µm unterhalb der Gesteinsoberfläche), die Zone der Photobionten. Sie sind an trockenen, lichtreichen Standorten oft zusätzlich durch Pigmentierungen und mit phototaktisch ausgerichteten EPS-Verdickungen gegen Strahlungs- und Matrixstress geschützt. Die Photobiontenschicht konnte mittels TEM in drei weitere Schichten differenziert werden: Zuerst prosperieren vitale Zellen, darüber folgt ein Bereich mit toten, aber morphologisch noch intakten Zellen ohne nennenswerte Bakterienpopulation. Zuoberst (unmittelbar unterhalb der residualen Substratschicht) liegen tote Zellen in allen Stadien der Degeneration, die von zahlreichen Bakterien unterschiedlicher Arten verwertet werden.

In Richtung Gesteinsinneres folgt das anfangs dichte, weiter innen allmählich ausdünnende Hyphengeflecht des Mycobionten (i. e. des Pilzes). Dessen Hyphen penetrieren das Substrat oft mehrere Millimeter tief.

Die endolithische Biomasse im Gestein wurde bildanalytisch gemessen, flächennormiert quantitativ bestimmt und ihre Verteilung in Bezug zur Gesteinsoberfläche hochauflösend dargestellt. Sowohl hinsichtlich der Intensität als auch Verteilung der Biomasse wurden deutliche, regional und klimatisch bedingte, aber auch lokale expositions- und altersabhängige Unterschiede festgestellt. Temperatur, Licht- und Wasserverfügbarkeit sind dabei offenbar die Hauptfaktoren.

Hinweise auf eine biogene Entfestigung der Oberfläche durch Abgrusen, Abschuppen oder Abplatzten analog klastischen Sedimentgesteinen konnte auf endolithisch besiedelten Karbonatoberflächen nicht beobachtet werden. Nach der Erschließung ihrer ökologischen Nische scheinen euendolithische Biofilme keinen weiteren Substratabbau zu verursachen sondern eher *protektiv* auf die Gesteinsoberfläche zu wirken.

Geochemie

Die Elementkonzentrationen der Gesteine, ihrer nichtkarbonatischen, detritischen Komponenten und der endolithischen Biofilme wurden mittels ICP-OES und ICP-MS bestimmt. Die endolithischen Biofilme zeigen gegenüber dem Substrat deutlich erhöhte Konzentrationen der Elemente Al, Cd, Fe, K, Mn, Mo, Pb, Sc, Ti und Zn. Die Elemente im Substrat verteilen sich ungleich auf das Karbonatgitter und schwerer lösliche, detritische Tonmineral-Komponenten. Das hat Konsequenzen für die Verfügbarkeit der Elemente für den Biofilm: Eher im Karbonatgitter steckende Elemente (z. B. Ca, Mg, Na, Cd und Co) werden bei der Erschließung der euendolithischen ökologischen Nische in jedem Fall mobilisiert. Die eher an detritische Komponenten gebundenen Elemente (z. B. K und Fe) stehen bei der Auflösung des Karbonatgitters nicht unbedingt zur Verfügung, weil sie sich in schwerer löslichen Phasen befinden.

Für die Biofilme wurden Al-normierte Anreicherungsfaktoren (EF) von Gesteinen gegenüber einem mittleren Tonstein bzw. dem jeweils spezifischen Substrat berechnet. Viele Elemente, darunter auch die „technogenen Indexelemente“ Cd, Cu, Mo und Pb sind im Substrat gegenüber einem mittleren Tonstein deutlich angereichert. Anreicherungsfaktoren der Biofilme gegenüber einem mittleren Tonstein müssen somit vorsichtig bewertet werden, da sich hier die substrat-intrinsischen EF „durchpausen“ können. Die Al-normierten Anreicherungsfaktoren gegenüber dem spezifischen Substrat sind für die Elemente Cd, K, Pb und Zn am deutlichsten. Für diese Elemente kann - auch weil sie in Niederschlägen zu signifikanten Anteilen gelöst vorliegen - auf weitgehend externe Einträge in den Biofilm geschlossen werden. Vergleiche von Element/Al-Verhältnissen aus Biofilmen und Substrat mit möglichen externen Quellen (z. B. natürlichen atmosphärischen Stäuben von näherungsweise Tonsteinzusammensetzung) sprechen für einige Nährelemente (z. B. K, Fe) ebenfalls für überwiegend externe Einträge. Die Mikrosonden-Analytik epilithischer Krusten zeigt, daß trotz sehr geringer Konzentrationen bestimmter Elemente (z. B. Fe) im Substrat hohe Konzentrationen in den Krusten vorliegen können. Diese Konzentrationsverteilung läßt auf eine biogene Komponente bei der Elementfixierung schließen.

Über den Vergleich zweier Probengruppen (Provence und übrige Arbeitsgebiete), deren Elementkonzentrationen von Cu, Fe, K, Mn, Pb und Zn im Gestein deutliche Unterschiede (Faktor 10 bis 100) aufweisen, wurde der geochemisch nivellierende Effekt endolithischer Biofilme auf Karbonatoberflächen nachgewiesen. Vor allem Pb ist in den Biofilmen der Provence - trotz wesentlich höherer Gehalte im Substrat – nicht wesentlich höher konzentriert als in den übrigen Proben, deren Substrate z. T. nur Hundertstel der Provence-Konzentrationen erreichen. Hingegen weisen die Biofilme der Provence, trotz deutlich geringerer K-Konzentrationen der Gesteine der Provence, die gleichen Konzentrationen des Nährstoffelementes K auf wie die Biofilme aus den übrigen Arbeitsgebieten, deren Substrate deutlich mehr K enthalten. Hiermit können zwei Tatsachen belegt werden:

- Biofilme besitzen die Fähigkeit, potentiell toxische Elemente aus ihrem Lebensbereich, besonders ihrer Biomasse, fernzuhalten und
- Biofilme sind in der Lage, Nährstoffelemente selektiv aus der Atmosphäre anzureichern.

Über Sedimente des Attersees als geochemischem Archiv konnte der anthropogene atmosphärische Eintrag der letzten 150-180 Jahre abgeschätzt werden. Diese Depositionsmengen werden gleichzeitig als für nordalpine Karbonatoberflächen relevanter Mindesteintrag gewertet. Die Elementvorräte von Cd, Pb und Zn in den Seesedimenten liegen jeweils mindestens um den Faktor 100 über denen in endolithischen Biofilmen. Da ein rasches „Elementrecycling“ im Wochen- bis Monatsturnus als biologisch unplausibel ausscheidet, ist das ein Hinweis darauf, daß ein Großteil des eingetragenen Elementangebotes von den Biofilmen gar nicht erst aufgenommen wird. Grundsätzlich steht also den Lithobionten über den atmosphärischen Pfad ein überreiches, gut verfügbares (weil teilweise in den Niederschlägen gelöstes) Elementangebot zur Verfügung, das sie nur zu Bruchteilen benötigen und nutzen.

Aus detaillierten Untersuchungen an einem einzelnen Kalkaufschluß nahe dem Salzburger Hochthron (Untersberg, Österreich) geht hervor, daß die Hauptsenke im unmittelbaren Umfeld der Karbonatoberflächen tatsächlich die Böden sind. Vor allem die im Boden unterhalb des Aufschlusses deutlich höheren Gehalte der technogenen Elemente Cd, Pb und Zn als oberhalb belegen, daß der Großteil der auf die Gesteinsoberfläche eingetragenen Elemente weiter transportiert und erst im Boden endgültig deponiert wird. Ein Vergleich der Elementkonzentrationen von atmosphärischen Einträgen (ein rock-pool-Sediment), detritischen Partikeln aus den Karbonaten und Böden (alle vom Untersberg) deutet darauf hin, daß zur Bodenbildung hauptsächlich atmosphärische Einträge und nicht aus dem Kalkstein mobilisierte detritische Phasen beitragen. Bei einer auf Nährstoffgewinnung ausgerichteten, biogenen Karbonatverwitterung müßten massiv detritische Partikel aus dem gelösten Substrat freigesetzt werden. Der Anteil „kalkbürtiger“ detritischer Partikel an der Bodenbildung am Untersberg ist allerdings gering. Wie Vergleiche der Elementzusammensetzungen zeigen, ist der Hauptanteil atmosphärischer Herkunft. Das deutet darauf hin, daß die anstehenden Kalke nur langsam gelöst werden, die Karbonatoberflächen also essentiell stabil sein müssen. Angesichts der guten Löslichkeit von Kalk, besonders bei niedrigen pH-Werten des Niederschlags, geht die stabilisierende, d. h. protektive Wirkung sehr wahrscheinlich von den Biofilmen aus.

Vergleicht man Anreicherungs-faktoren (gegenüber einem mittleren Tonstein) in Böden, rock-pool-Sedimenten und Biofilmen mit denen mittlerer Stadtstäube, erweisen sich die endolithischen Biofilme qualitativ als die sensibelsten Indikatoren anthropogen-technogener Beeinflussung.

Organische Säuren konnten an allen endolithisch besiedelten Gesteinsoberflächen in signifikanten Konzentrationen gemessen werden, wobei die Oxalsäure quantitativ dominiert. Die relativen Anteile der gemessenen Säuren (Oxal-, Malein- und Fumarsäure) sind klar von den Parametern Biomasse, Oberflächen-/Besiedlungstyp und Richtung des größten Einfallens abhängig. Stets zeigen die Oxalsäure auf der einen, Malein- und Fumarsäure auf der anderen Seite in ihrem Trendverhalten zueinander eine umgekehrte Proportionalität. Malein- und Fumarsäure weisen dabei bei reiferen Biofilmen mit höheren Biomassen auf begünstigten (N⁺ u. W⁺ exponierten) Standorten gegenüber Oxalsäure höhere relative Anteile auf.

Umweltfaktoren

Untersucht wurde die zeitliche Entwicklung von Biomasse, Elementkonzentrationen und -anreicherung und organischen Säuren auf initial unbesiedelten Kalkoberflächen. Datierbare Proben konnten im Vorfeld zweier Gletscher (Großer Gosau- und Schneelochgletscher) in der Dachsteingruppe (Österreich) gewonnen werden. Weiterhin wurden die Einflüsse von Expositionsrichtung, Klima, Wasserverfügbarkeit, Höhenlage, Oberflächen- und Substrattyp auf die Biofilme abgeschätzt.

Bei der initialen Kolonisation unbesiedelter Kalkstein-Oberflächen durch endolithische Lithobionten liegt ein logarithmischer Zusammenhang zwischen endolithischer Biomasse und Alter vor. Die anfangs rasch steigende Zunahme geht allmählich in konsolidierte, gleichbleibende Biomassen über. Allerdings zeigt dieser Trend hohe Varianzen, da neben dem Oberflächenalter noch andere, oft mit geringster Raumauflösung stark variierende Faktoren (z. B. die Wasserverfügbarkeit) eine wichtige Rolle spielen. Bessere Korrelationen mit dem Oberflächenalter als die Biomasse zeigen organische Säuren (v. a. die Oxalsäure). Für zwei unabhängige Probenkollektive (Großer Gosau- und Schneelochgletscher) wurde ein klarer Zusammenhang zwischen Oberflächenalter und sinkendem Verhältnis von Oxal- zu Maleinsäurekonzentrationen festgestellt.

Die innere Morphologie euendolithischer Biofilme entwickelt sich mit steigendem Alter hin zu einer 150-300 μm unter der Gesteinsoberfläche sitzenden, klar umgrenzten Photobiontenschicht und einem darunter liegenden Pilzmycel. Daraus resultiert (vertikal zur Gesteinsoberfläche betrachtet) eine mit steigenden Expositionsaltern spitzere, weniger symmetrische Biomasse-Verteilung. Auf „reifen“ Standorten ist die Biomasse klar von der Expositionsrichtung und regionalen klimatischen Verhältnissen abhängig.

Bei den geochemischen Eigenschaften der Gesteinsoberflächen zeigen die Al-normierten Anreicherungsfaktoren über einen mittleren Tonstein schwache Korrelationen mit dem Alter: Bei technogenen Elementen werden tendenziell zunehmende, bei lithogenen Elementen mit dem Alter eher abnehmende EF beobachtet. Für alle untersuchten Elemente wurden häufig an jungen, vor kurzem eisfrei gewordenen Proben sehr hohe Anreicherungsfaktoren beobachtet. Es scheint, daß zumindest in der initialen Phase der Besiedlung anorganische Mechanismen der Elementfixierung dominieren. Gleichbleibende oder abnehmenden Elementkonzentrationen bei zunehmendem Alter (z. B. für Cu, Fe, Mn) werden als Hemmung der Elementanlagerung durch die Biofilme gewertet. Möglicherweise spielt auf jungen, wenig besiedelten Oberflächen auch eine relativ rasche, anorganisch geprägte Auflösung der Karbonate eine bedeutende Rolle. Eine klare Expositionsabhängigkeit der Elementanreicherungen konnte nicht beobachtet werden.

Deutliche korrelative Trends lassen sich anhand von Daten vom Untersberg (Österreich) für die Anreicherung der technogenen Elemente Cd, Cu, Pb und Zn in Abhängigkeit von der Höhenlage erkennen. Hier paust sich die lokale Immissions-Situation (mit der Höhenlage steigende Niederschläge und Elementeinträge) in die endolithischen Biofilme durch, wobei diese ein graduelles, höhenpezifisches Reaktionsmuster zeigen.

Der Oberflächentyp (i. e. Grad und Art der Besiedlung) prägt zwar das Anreicherungsverhalten bestimmter Elemente, die Unterschiede sind jedoch wenig signifikant. *Hymenelia coerulea* und *H. prevostii* erwiesen sich als Flechten mit relativ hohem Akkumulationspotential gegenüber technogenen Elementen. Jedoch zeigen auch korrosive, anorganische oder nur schwach besiedelte Oberflächen (micropits) erhöhte Elementkonzentrationen und Anreicherungsfaktoren der Elemente Cd, Pb und Zn.

Beim Vergleich zwischen besiedelten und unbesiedelten Oberflächen ist bei den lithogenen Elementen die Dominanz von K, Fe und Al auf den besiedelten Oberflächen am augenfälligsten. Bei den technogenen Elementen sind es Cd, Pb und Zn, die auf besiedelten Oberflächen in höheren Konzentrationen vorliegen, als auf unbesiedelten. Umgekehrt verhalten sich hingegen Co, Cr und Cu. Klare *artspezifische* Anreicherungsmuster („geochemische Fingerabdrücke“) konnten nicht gefunden werden.

Quintessenz

Physiologisch bzw. als Nährstoffquelle benötigen endolithische Biofilme die Elemente aus dem Substrat *nicht*. Das Karbonatgestein dient ihnen lediglich als Behausung, ihr gesamter Metabolismus ist mit Gasen, Wasser und Elementen aus *externen* Quellen bestreitbar. Ihr Verhältnis zum Substrat ist demnach nur auf dessen mechanische Schutzfunktion ausgerichtet, ähnelt also in etwa dem eines Einsiedlerkrebses zu seiner Wohnschnecke.

Die auf diese Beziehung zum Substrat adaptierte *Lebensstrategie* endolithischer Biofilme beinhaltet zwar initial eine rasche Erschließung des Gesteinsinneren, die mit entsprechenden Massenverlusten verbunden ist. Sobald sich der euendolithische Biofilm aber mit den klimatischen, ökologischen und geochemischen Bedingungen im Gleichgewicht befindet, verhält er sich essentiell *konservativ*, um seine Nische nicht durch weitere Ausbreitung zu zerstören.

Diese Lebensstrategie bewirkt einen eher *protektiven* Einfluß euendolithischer Biofilme auf ihre karbonatischen Substrate.

8. Literaturverzeichnis

- Alloway B. J. & Ayres D. C. (1993). Chemical principles of environmental pollution. Blackie Academic and Professional, Glasgow. 291 S.
- Armstrong, R. A. (1991): Experimental studies of lobe growth in the lichen *Parmelia conspersa* (Ehrh. ex. Ach.) Ach. *New Phytologist* **119**, 315-319.
- Ascaso C., Galvan, J. & Rodruigez-Pascual, c. (1982): The weathering of calcareous rocks by lichens. *Pedobiologica* **24** (4), 219-229.
- Ascaso, C. & Wierzchos, J (1995): Study of biodeterioration zone between the lichen thallus and the substrate. - *Cryptogamic Botany* **5**, 270-281.
- Banfield, J. F., Barker, W. W., Welch, S. A. & Taunton, A. (1999): Biological impact on mineral dissolution: Application of the lichen model to understanding mineral weathering in the rhizosphere. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **96**, 3404-3411.
- Banfield, J. F., Welch, S. A. & Edwards, K. J. (1998) Microbes as geochemical agents. *The Geochemical News* **96**, 11-17.
- Barker, W. W. & Banfield, J. F. (1996) Biologically versus inorganically-mediated weathering-reactions: Relationships between minerals and extracellular polymers in lithobiontic communities. *Chem. Geol.* **132**, 55-69.
- Barker, W. W., Welch, S. A. & Banfield, J. F. (1997): Biochemical weathering of silicate minerals. In: Banfield, J. F. & Nealson, K. H. (eds.): *Geomicrobiology: Interactions between microbes and minerals*. *Reviews in Mineralogy* **35** (1) 391-428.
- Bausch, W. M. (1980): Tonmineralprovinzen in Malmkalken. Erlanger Forschungen, Reihe B: Naturwissenschaften und Medizin **8**, 78 S.
- Bock, E., Diercks, M., Krause-Kupsch, Th., Lin, L., Meincke, M., Sameluck, F., Sand, W. & Spieck, E. (1989): Belastung von Natursteinen mit salpetersäurebildenden Bakterien – eine Bewertung am Beispiel von ausgewählten Bauwerken. *Jahresberichte Steinzerfall – Steinkonservierung* **1**, 47–56.
- Bock, E., Josza, P.G., Sand, W. (1995): Wege zur Beurteilung mikrobiell beeinflusster Schäden in Natursteinen, Mörtel und zementgebundenen Baustoffen. - *Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall-Steinkonservierung* **5**, 27-41.
- Bowen, H. J. M. (1966). Trace elements in biochemistry. Acad. Press., New York.
- Brown, D. H. & Beckett, R. P. (1984). Uptake and effect of cations on lichen metabolism. *Lichenologist* **16**, 173-188.
- Brown, D. H. & Beckett, R. P. (1985). The role of the cell wall in the intracellular uptake of cations by lichens. In: Brown, D. H. (ed.): *Lichen Physiology and cell biology*, 247-258. New York, Plenum Press.
- Buckley, C. E. & Houghton, J. A. (1976) A study on the effects of near UV radiation on the pigmentation of the blue-green alga *Gloeocapsa alpicola*. *Arch. Microbiol.* **107**, 93-97.
- Büdel, B. & Wessels, D. C. (1991): Rock inhabiting blue-green algae/cyanobacteria from hot arid regions.- *Algological Studies* **64**, 385-398.
- Che, L. M., Le Campion-Alsumard, T., Boury-Esnault, N., Payri, C., Golubic, S. & Bezac, C. (1996). Biodegradation of shells of the black pearl oyster, *Pinctada margaritifera var. cumingii*, by micro-borers and sponges of French Polynesia. *Marine Biology* **126** (3) 509-519.

- Danin, A. & Garty, J. (1983). Distribution of cyanobacteria and lichens on hillsides of the Negev Highlands and their impact on biogenic weathering. *Z. Geomorph. N. F.* **27** (4) 423-444.
- Danin, A. (1993): Pitting of calcareous rocks by organisms under terrestrial conditions. *Israel J. Earth. Sci.* **41** (2-4) 201-207.
- Danin, A., Gerson, R. & Garty, J. (1983). Weathering patterns on hard limestone and dolomite by endolithic lichens and cyanobacteria: supporting evidence for eolian contribution to terra rossa soil. *Soil Science* **136** (4) 213-217.
- De la Torre, A., Gomez-Alarcon, G., Vizcaino, C., Garcia, T. (1993) Biochemical mechanisms of stone alteration carried out by filamentous fungi living in monuments. *Biogeochemistry* **19**, 129 - 147.
- Diakumaku, E., Gorbushina, A. A., Krumbein, W.E., Panina, L., Soukharjevski, S. (1995): Black fungi in marble and limestones - an aesthetical, chemical and physical problem for the conservation of monuments. *Sci. Total Environ.* **167**, 295 - 304
- Edwards, H. G. M., Russell, N. C., Seaward, M.R. (1997) Calcium oxalate in lichen biodeterioration studied FT-Raman spectroscopy. - *Spectrochimica Acta*, **53A**, 99-105.
- Edwards, H. G. M., Russell, N. C., Seaward, M.R., Slarke, D. (1995): Lichen biodeterioration under different microclimates: an FT Raman spectroscopic study. - *Spectrochimica Acta* **51A**, 2091-2100.
- Eppard, M., Krumbein, W. E., Koch, C., Rhiel, E., Staley, J. T., Stackebrandt, E. (1996) Morphological, physiological, and molecular characterization of actinomycetes isolated from dry soil, rocks, and monument surfaces. *Arch. Microbiol.* **166**, 12-22.
- Ferris, F. G. & Lowson, E. A. (1997) Ultrastructure and geochemistry of endolithic microorganisms in limestone of the Niagara Escarpment. *Canadian Journal of Microbiology*, **43** (3) 211-219
- Flies, C. (1999) Untersuchungen zur Zusammensetzung endo- und epilithischer Biofilme an Oberflächen von Karbonatgesteinen. Unveröffentlichte Diplomarbeit, Institut für Mikrobiologie und Genetik, Universität Göttingen. 84 S.
- Fredriksson, S. & Magnusson, B. (1992): Development of the ecosystem on Surtsey with references to Anak Krakatau. *GeoJournal* **28** (2) 287-291.
- Friedmann, E. I. & Ocampo, R. (1976): Endolithic blue-green algae in the dry valleys; primary producers in the Antarctic desert ecosystem. *Science* **193**, 1247-1249.
- Friedmann, E. I. (1982): Endolithic microorganisms in the Antarctic cold desert. *Science* **215**, 1045-1052.
- Friedmann, E. I., Friedmann, O. R. & McKay, C. P. (1981) Adaptations of cryptoendolithic lichens in the Antarctic Desert. *Colloque sur les Ecosystemes Subantarctiques* **51**, 65-70.
- Garty, J. (1992) The post-fire recovery of rock-inhabiting algae, microfungi and lichens. *Canadian Journal of Botany* **70** (2) 301-312.
- Gehrmann-Janßen, C. (1995): On the biopitting corrosion by epilithic and endolithic lichens on carbonate rocks – biophysical and biochemical weathering aspects. Doktorarbeit, Universität Oldenburg.
- Geyer, M. (1985): Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) von Flechtenstoffen. Doktorarbeit, Universität Essen.

- Golubic, S. & Schneider, J. (1979): Carbonate dissolution.- in: Trudinger, P. A. & Swaine, D. J. (Edts.): Biogeochemical cycling of mineral-forming elements.- Studies in Environmental Science **3**, 107-129, Elsevier.
- Golubic, S., Friedmann, I. & Schneider, J. (1980) The lithobiontic ecological niche, with special reference to microorganisms. *Journal of Sedimentary Petrology* **51** (2) 475-478.
- Golubic, S., Perkins, R. D. & Lukas, K. J. (1975). Boring microorganisms and microborings in carbonate substrates. In: Frey, R. W. (ed.): The study of trace fossils. Springer, New York, 229 - 259.
- Golubic, S. & Campbell, S. E. (1979) Analogous microbial forms in recent subaerial habitats and in Precambrian cherts: *Gloeotheca coerulea* Geitler and *Eosynechococcus moorei* Hofman. *Precambrian Research* **8**, 201-217.
- Gorbushina, A. A., Krumbein, W. E. & Palinska, K. A. (1999): Poikilotrophic growth patterns in rock inhabiting cyanobacteria. In: Peschek et al. (eds.): The Phototrophic Prokaryotes, 657-664. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- Green, J. W., Knoll, A. H. & Swett, K. (1988). Microfossils from oolites and pisolites from the upper Proterozoic Eleanor Bay Group, Central East Greenland. *Journal of Paleontology* **62** (6) 835-852.
- Griffin, P. S., Indictor, N. & Koestler, R. J. (1991): The biodeterioration of stone: a review of deterioration mechanisms, conservation case histories and treatment. *International Biodeterioration* **28**, 187-207.
- Gysau, D. (1999) Der Lotus-Effekt: Ein aktuelles Beispiel aus der Bionik. Firmeninformationsschrift Plüss-Stauffer AG, Oftringen, Schweiz.
- Heinrichs, H. & Brumsack, H.-J. (1997). Anreicherung von Metallen in atmosphärisch transportierten Schwebstäuben aus Ballungszentren. In: Matschullat, J., Tobschall, H. J. & Voigt, H.-J. (Hrsg.) *Geochemie und Umwelt*. Springer Berlin Heidelberg, 442 S.
- Heinrichs, H. & Herrmann, A. G. (1990) *Praktikum der analytischen Geochemie*. Springer, Berlin.
- Heinrichs, H. (1993) Die Wirkung von Aerosolkomponenten auf Böden und Gewässer industrieller Standorte: eine geochemische Bilanzierung. Habilitationsschrift Göttingen, unveröff., 119 S.
- Herzig, R. & Urech, M. (1991): Flechten als Bioindikatoren. Integriertes biologisches Meßsystem der Luftverschmutzung für das Schweizer Mittelland. *Bibliotheca Lichenologica* **43**. J. Cramer, Berlin, Stuttgart. 283 S.
- Hinsinger, P. & Jaillard, B. (1993) Root induced release of interlayer potassium and vermiculitization of phlogopite as related to potassium depletion in the rhizosphere of rye grass. *J. Soil. Sci.* **44**, 525-534.
- Hirsch, P., Eckhardt, F. E. W., Palmer, R. J. jr. (1995) Fungi active in weathering of rock and stone monuments. *Can. J. Bot.* **73** (1) 1384-1390.
- Hirsch, P., Eckhardt, F. E. W., Palmer, R. J. jr. (1995a) Methods for the study of rock-inhabiting microorganisms - A mini review. *J. Microbiol. Meth.* **23**, 143 - 167
- Hoppert, M., Holzenburg, A. (1998) *Electron Microscopy in Microbiology (Microscopy Handbooks)*. Bios Scientific Publishers (Bios-Springer, New York).
- Hoppert, M., Mayer, F. (1995) Electron microscopic technique for immunocytochemical localization of enzymes. In: *Archaea - A Laboratory Manual* (F.T. Robb, K.R. Sowers, S. Da Sharma, A.R. Place, H.J. Schreier, E.M. Fleischmann, Hrsg.), S 269 - 278, Cold Spring Harbor Press, Cold Spring Harbor, NY

- Jaag, O. (1945): Untersuchungen über die Vegetation und Biologie der Algen des nackten Gesteins in den Alpen, im Jura und im schweizerischen Mittelland. Beiträge zur Kryptogamenflora der Schweiz **9** (3) 560 S.
- Jaksch, H. (1996): Neues Konzept für ein hochauflösendes Niederspannungs-Schottky-SEM. CLB – Chemie in Labor und Biotechnik **47** (10).
- Kappen, L. (1993) Lichens in the Antarctic region. - In: Friedmann, E. I. (ed.): Antarctic Microbiology. Wiley-Liss, New York, pp. 433-490.
- Kieslinger, A. (1932). Zerstörungen an Steinbauten. Verlag Franz Meinicke, Leipzig/Wien, 281 S.
- Knoll A. H., Golubic, S. Green, J. & Swett, K. (1986): Organically preserved microbial endoliths from the Proterozoic of East Greenland. Nature **321** (6073) 856-857.
- Köhler, M. & Völsgen, F. (1998). Geomikrobiologie – Grundlagen und Anwendungen. Wiley – VCH, Weinheim, 346 S.
- Kral, R., Kryzova, L. & Liska, J. (1989): Background concentrations of lead and cadmium in the lichen *Hypogymnia physodes* at different altitudes.- The Science of the Total Environment **84**, 201-209.
- Krumbein, W. E. & Jens, K. (1981): Biogenic rock varnishes of the Negev Desert (Israel): an ecological study of iron and manganese transformation by cyanobacteria and fungi. Oecologia **50** (1), 25-38.
- Krumbein, W. E. & Urzi, C. E. (1995). Microbiological impacts on cultural heritage with special reference to rock materials. In: Lefevre, R. (ed.): La pietra dei Monumenti nel suo Ambiente fisico. Istituto poligrafico Roma, 151-178.
- Krumbein, W. E. (1973) Über den Einfluß von Mikroorganismen auf die Bausteinverwitterung - eine ökologische Studie. Deutsche Kunst- und Denkmalpflege **31**, 54-71.
- Krumbein, W. E. (ed., 1983) Microbial Geochemistry. Blackwell Scientific Publications, Oxford. 330 S.
- Kubin, E. (1990): A survey of element concentrations in the epiphytic lichen *Hypogymnia physodes* in Finland in 1985-1986. In: P. Kauppi, P. Anttila & K. Kenttämies (Eds.): Acidification in Finland. Springer, 421-446.
- Kubin, E. (1991): A survey of element concentrations in the epiphytic lichen *Hypogymnia physodes* in northern Finland in 1986. In: E. Pulkkinen (Ed.): Environmental geochemistry in northern Europe. Geol. Surv. Finland, Special Paper **9**, 185-194.
- Lawrey, J. D. (1993): Lichens as monitors of pollutant elements at permanent sites in Maryland and Virginia.- Bryologist **96**, 339-341.
- Le Campion-Alsumard, T. & Golubic, S. (1985): *Hyella caespitosa* Bornet et Flahault and *Hyella balani* Lehmann (Pleurocapsales, Cyanophyta): a comparative study. Arch. Hydrobiol. Suppl. **71** (1-2) 119-148.
- Le Campion-Alsumard, T. (1969): Contribution à l'étude des Cyanophycées lithophytes des étages supralittoral et medio-littoral (région de Marseille).- Tethys **1** (1) 119-172.
- Le Campion-Alsumard, T. (1978): Les cyanophycées endolithes marines - systématique, ultrastructure, écologie et biodestruction.- Thèse présentée devant l'Université d'Aix-Marseille II, Bd. I, 198 S., Bd. II, 43 Taf.
- Le Campion-Alsumard, T. (1979): Les cyanophycées endolithes marines. Systématique, ultrastructure, écologie et biodestruction.- Oceanol. Acta **1972** (2) 143-156.

- Le Campion-Alsumard, T., Golubic, S. & Hutchins, P. (1995). Microbial endoliths in skeletons of live and dead coral: *Porites lobata* (Moorea, French Polynesia). *Marine Ecology Progress Series* **117** (1-3) 149-157.
- Lee, M. R. & Parsons, I. (1999): Biomechanical and biochemical weathering of lichen-encrusted granite: textural controls on organic-mineral interactions and deposition of silica-rich layers. *Chemical Geology* **161**, 385-397.
- Lidém, K. & Gustafsson, M. (1967). Relationships and seasonal variation of ^{137}Cs in lichen, Reindeer and man in northern Sweden in 1961-1965. In: Ålberg, B. & Hungate F. P. (eds): *Radioecological Concentration Processes*, pp. 193-208. Pergamon Press, New York.
- Lovelock J. E. & Margulis, L. (1974). Atmospheric homeostasis by and for the biosphere: The Gaia-hypothesis. *Tellus* **26**, 1-9
- Magnusson, B., Magnusson, S. H. & Gudmundsson, J. (1996): Vegetation succession on the volcanic island Surtsey. *Buvisindi* **10** (0) 253-272.
- Mangels, J. (1990): Quantifizierung bio-, geo- und anthropogener Carboxylationen in Werksteinen, deren Ablaufwässern und in Gesamtdositionen mittels HPLC. Dissertation am Fachbereich Chemie der Universität Hamburg, 195 S.
- Margulis, L. & Sagan, D. (1999) *Leben. Vom Ursprung zur Vielfalt*. Spektrum akademischer Verlag, Heidelberg, 207 S.
- Mason, B. & Moore, C. B. (1982). *Principles of Geochemistry*. 4th ed., Wiley, New York
- Masuch, G. (1993): *Biologie der Flechten*.- UTB f. Wiss., Uni-Taschenbücher 1546, 411 S.
- Matthes-Sears, U. Garrath, J. A. & Larson, D. W. (1997) Abundance, biomass and productivity of endolithic and epilithic lower plants on the temperate-zone cliffs of the Niagara Escarpment, Canada. *Int. Journal of Plant Sciences* **158** (4) 451-460.
- Maubert, H., Duret, F., Combes, C. & Roussel, S. (1990): Behaviour of the radionuclides deposited after the Chernobyl accident in a mountain ecosystem in the French southern Alps. In: Desment, G., Nassimbeni, P. & Belli, M. (eds.): *Transfer of radionuclides in natural and seminatural environments*, 575-582.
- Mojzsis, S. J., Arrhenius, G., McKeegan, K. D., Harrison, T. M., Nutman, A. P. & Friend, C. R. L. (1996) Evidence of life before 3800 million years ago. *Nature* **384**, 55-59.
- Moser, R. (1997): *Dachsteingletscher und deren Spuren im Vorfeld*. Musealverein Hallstatt. 143 S.
- Mukherjee, A.B. & Nuorteva, P. (1994): Toxic metals in forest biota around the steel works of Rautaruukki Oy, Raahel, Finland. *Science of the Total Environment* **151** (3) 191-204
- Müller, G., Dominik, J, Schröder, H. G. & Schneider, J (1983): Zur Chronologie anthropogener Schwermetalle in den Sedimenten des Attersees (Österreich). *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* **31**, 193-206.
- Nash, III, T. H. (ed., 1996). *Lichen biology*. Cambridge University Press, 303 S.
- Nieboer E., Richardson, D. h. S. & Tomassini, F. D. (1978). Mineral uptake and release by lichens: an overview. *Bryologist* **81**, 226-246.
- Nienow, J. A. & Friedmann, E. I. (1997): Terrestrial lithophytic (rock) communities. - In: Friedmann, E. I. (ed.): *Antarctic Microbiology*. Wiley-Liss, New York, 343 - 412.
- Nriagu, J. O. (1989): A Global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* **338**, 47-49.

- Obenlüneschloss, J. & Schneider, J. (1991): Ecology and calcification patterns of *Rivularia* (Cyanobacteria).- *Algological studies* **64**, 489-502.
- Obenlüneschloss, J. (1991): Biologie und Ökologie von drei Süßwasser-Rivularien (Cyanobakterien) - Übertragbarkeit artspezifischer Verkalkungsstrukturen auf fossile Formen.- *Göttinger Arb. Geol. Paläont.* **50**, 86 S.
- Ortega-Calvo, J. J., Arino, X., Hernandez-Marine, M. & Seiz-Jiminez, C. (1995): Factors affecting the weathering and colonization of monuments by phototrophic microorganisms. *Science of the Total Environment* **167** (1-3) 329-341.
- Ortega-Calvo, J. J., Hernandez-Marine, M. & Seiz-Jiminez, C. (1991): Biodeterioration of building-materials by cyanobacteria and algae. *International Biodeterioration* **28**, 165-185.
- Palmer, H. E., Hanson, W. C., Griffin, B. I. & Braby, L. A. (1965). Radioactivity measured in Alaskan natives, 1962-1964. *Science* **147**, 620-621.
- Plessow, K. (1999): Herkunft und Verbleib schwermetallreicher atmosphärischer Schwebstäube. Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultäten, Universität Göttingen.
- Pohl, W., Hoppert, M., Flies, C., Günzl, B., Ruppert, H., Schneider, J. (2000): Endolithic biofilms: a model for extraterrestrial ecological niches? In: *Instruments, Methods and Missions Astrobiology II* (ed. R. B. Hoover), *Proceedings of SPIE* **3755**, 223 - 231.
- Potts, P. J., Bowles, J. F. W., Reed, S. J. B. & Cave, M. R. (1995): Microprobe techniques in the earth sciences. *The Mineralogical Society Series* **6**, 419 S. Chapman & Hall, London.
- Puckett, K. J. (1988). Bryophytes and lichens as monitors of metal deposition. *Bibliotheca Lichenologica* **30**, 231-267.
- Puckett, K. J., Nieboer, E., Gorzynski, M. J. & Richardson, D. H. S. (1973). The uptake of metal ions by lichens: a modified ion-exchange process. *New Phytologist* **72**, 329-342.
- Radtke, G. (1991). Die mikroendolithischen Spurenfossilien im Alttertiär Westeuropas und ihre paläoökologische Bedeutung. *Courier Forschungsinstitut Senckenberg*, **138**, 185 S.
- Reed, S. J. B. (1996): Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. Cambridge University Press, 201 S.
- Rose, A. W., Hawkes, H. E. & Webb, J. S. (1979). *Geochemistry in mineral exploration* (2nd edition). Academic Press, London.
- Ruppert, H. (1975): Geochemical investigations on atmospheric precipitation in a medium-sized city (Göttingen, FRG). *Water, Air and Soil Pollution* **4**, 447-460.
- Ruppert, H. (1994): Totalaufschluß von Gesteinen und Böden mit Säuren zur nachfolgenden Bestimmung der Element-Gesamtgehalte. Skript zum Praktikum der analytischen Geologie, IGDL, Universität Göttingen.
- Saiz-Jiminez, C., Garcia-Rowe, J., Garcia del Cura, M. A., Ortega-Calvo, J. J., Roekens, E. & Van Grieken, R. (1990) Endolithic Cyanobacteria in Maastricht limestone. *Science of the Total Environment* **94** (3) 209-220.
- Scherr, C. (in Prep): Untersuchungen zu Gaswechselformen an calcicolen endolithischen Flechten. Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern.
- Scherr, C., Weber, B., Büdel, B. (1998) Methoden zur CO₂-Gaswechsel- und pH-Messung gesteinsbewohnender Flechten. Bericht zu einem Forschungspraktikum, Fachbereich Biologie, Univ. Kaiserslautern.
- Schlichter, D., Kampmann, H. & Conrady, S. (1997). Trophic potential and photoecology of endolithic algae living within coral skeletons. *Marine Ecology* **18** (4) 299-317.

- Schmidt, P. F. (1994): Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse. Kontakt und Studium **444**. Expert Verlag, Renningen Malsmheim, 810 S.
- Schneider, J. & Le Campion-Alsumard, T. (1999): Construction and destruction of carbonates by marine and freshwater cyanobacteria. Eur. J. Phycol. **34**, 417-426.
- Schneider, J. & Torunski, H. (1983): Biokarst on limestone coasts, morphogenesis and sediment production.- Marine Ecology **4** (1) 45-63.
- Schneider, J. (1976): Biological and inorganic factors in the destruction of limestone coasts.- Contr. Sedimentol. **6**, 112 S.
- Schneider, J. (1977): Carbonate construction and decomposition by epilithic and endolithic micro-organisms in salt- and freshwater.- in: Flügel, E. (Ed.): Fossil Algae, 248-260, Springer-Verlag.
- Schneider, J., Schröder, H.-G., & Le Campion-Alsumard, T. (1983): Algal micro-reefs - coated grains from freshwater environments.- in: Peryt, T. M. (ed.): Coated grains, 284-298, Springer-Verlag.
- Schöller, H. (ed 1997): Flechten: Geschichte, Biologie, Systematik, Ökologie, Naturschutz und kulturelle Bedeutung. Kleine Senckenberg Reihe **27**, 248 S.
- Schopf, J. W. & Packer, B. M. (1987) Early archean microfossils (2.2 billion to 3.5 billion-year-old) from Warrawoona Group, Australia. Science **237**, 70-73
- Schopf, J. W. (1994) The oldest known records of life: Early Archean stromatolites, microfossils and organic matter. In: Early Life on Earth. S. Bengston (ed) 193-207. Columbia University Press, N. Y.
- Siegesmund, S., Weiss, T., Vollbrecht, A. & Ullemeyer, K. (1999): Marble as a natural building stone: rock fabrics, physical and mechanical properties. Zt. dt. geol. Ges. **150** (2) 237-257.
- Silva, B., Rivas, T. & Prieto, B. (1999): Effects of lichens on the geochemical weathering of rocks. Chemosphere **39** (2) 379-388.
- Simon, K., Müller, A., Kurz, S., Pohl, W., Glasow, A., Ginibre, C., Brinkmann J.-U. & Abratis, M. (1997): Protokoll zum Praktikum "Mikroanalytik mit LA-ICP-MS". Geochemisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen. Unveröffentlicht.
- Skacel, F. & Pekarek, J. (1992): Monitoring of lead, cadmium and mercury in environmental samples at the regional station of the integrated background monitoring network of GEMS in Czechoslovakia. Science of the Total Environment **115** (3) 261-276
- Skoog, D. A. & Leary, J. J. (1996): Instrumentelle Analytik: Grundlagen, Instrumente, Anwendungen. Springer, 898 S.
- Smith, D. C. & Douglas, A (1987) The biology of symbiosis. Edward Arnold, London.
- Sterflinger, K. & Krumbein, W. E. (1995): Multiple stress factors affecting growth of rock-inhabiting black fungi. Botanica Acta **108**, 490-496.
- Sterflinger, K. & Krumbein, W. E. (1997). Dematiaceous fungi as a major agent for biopitting on mediterranean marbles and limestones. Geomicrobiology Journal **14**, 219-230.
- Stumm, W. & Morgan, J. J. (1996): Aquatic Chemistry. John Wiley, New York, 782 S.
- Sun, H. J. & Friedmann E. I. (1991). Long term (10^3 - 10^4 yr) biogenous weathering and dynamics of microbial growth in Ross Desert Sandstone. Eos Transact. of the American Geophysical Union **72**, 17.

- Thomas, M. L. H. (1996). Origin and community structure of the Harrington Sound notch, Bermuda. *Bulletin of Marine Science* **58** (3), 753-763.
- Thorseth, I. H., Furnes, H. & Tumyr, O. (1995): Textural and chemical effects of bacterial activity on basaltic glass; an experimental approach. *Chemical Geology* **119** (1-4) 139-160.
- Torunski, H. (1979): Biological erosion and its significance for the morphogenesis of limestone coasts and for nearshore sedimentation (Northern Adriatic).- *Senckenbergiana marit.*, **11** (3/6) 193-265.
- Tretiach M. & Galetti, A. (1997): CO₂-exchange of the lichen *Verrucaria bladensis* from karst habitats in northern Italy. *Oecologia* **111** (4) 515-522.
- Tretiach, M. & Pecciarri, M. (1995): Gas exchange rates and chlorophyll content of epi- and endolithic lichens from the Trieste Karst (NE Italy). *New Phytologist* **130** (4) 585-592.
- Turekian, K. K. & Wedepohl, K. H. (1961): Distribution of the Elements in some major units of the earth's crust. *Bull. Soc. Geol. Am.* **72**, 175-192
- Türk, R. (1992): Die Organisationsform der Flechten als Grundlage der Bioindikation von Fremdstoffen mit Hilfe von Flechten. In: *Bioindikation. Ein wirksames Instrument der Umweltkontrolle.* Symp. Wien 1991. VDI-Berichte **901** (1) 73-80.
- Vestal, J. R. (1993): Cryptoendolithic communities from hot and cold deserts: speculation on microbial colonization and succession. In: *Primary succession on land.* Blackwell Scientific; BES Special Publication **12**, 5-16.
- Vestergaard, N.K., Stephansen, U., Rasmussen, L. & Pilegaard, K. (1986): Airborne heavy metal pollution in the environment of a Danish steel plant. *Water, Air and Soil Pollution* **27** (3-4) 363-377
- Vogel, K., Golubic, S. & Brett, C. E. (1987): Endolithic associations and their relation to facies distribution in the Middle Devonian of New York State, USA. *Lethaia* **20** (3) 263-290.
- Walton, D. W. H. (1993): The effects of cryptogams on mineral substrates. In: *Primary succession on land.* Blackwell Scientific; BES Special Publication **12**, 33-53.
- Wedepohl, K. H. (1991): The composition of the upper earth's crust, and the natural cycles of selected metals. *Metals in natural raw materials. Natural resources.* In: Merian, E. (ed.): *Metals and their compounds in the environment.* VCH.
- Wedepohl, K. H. (1970): Geochemische Daten von sedimentären Karbonaten in ihrem faziellen und petrogenetischen Aussagewert. *Verh. Geol. B.-A.* **1970** (4) 692-705.
- Wedepohl, K. H. (1984): Die Zusammensetzung der oberen Erdkruste und der natürliche Kreislauf ausgewählter Metalle. In: Merian, E. (ed.) *Metalle in der Umwelt.* Verlag Chemie.
- Wedepohl, K. H. (1995): The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59** (7) 1217 - 1232.
- Weiss, T., Leiss, B., Oppermann, H. & Siegesmund, S. (1999) Microfabric of fresh and weathered marbles: implications and consequences for the reconstruction of the Marmorpalais Potsdam. *Z. dt. geol. Ges.* **150** (2) 313-332.
- Welch S. A. & Ullmann, W. J. (1992) Dissolution of feldspars in oxalic acid solutions. In: Kharaka, Y. K. & Maest, A. S. (eds.) *Water-Rock-Interaction.* **7** (1) 127-130. AA Balkema, Rotterdam.
- Welch, S. A., Barker, W. W. & Banfield, J. F. (1999). Microbial extracellular polysaccharides and plagioclase dissolution. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **63** (9) 1405-1419.

- Wessels, D. & Wessels, L. (1995). Biogenic weathering and microclimate of Clarens Sandstone in South Africa. *Cryptogamic Botany*, **5** (3) 288-298.
- Wessels, D.C.J. & Schoeman, P. (1988): Mechanism and rate of weathering of Clarens sandstone by an endolithic lichen. *South African Journal of Science* **84**, 274-277.
- Wierzchos, J. & Ascaso, C. (1998): Mineralogical transformation of bioweathered granitic biotite, studied by HRTEM: Evidence for a new pathway in lichen activity. *Clays and Clay Minerals* **46** (4) 446-452.
- Williams, R. J. P. & Frausto da Silva, J. J. R. (1996). The natural selection of the chemical elements: The environment and life's chemistry. Clarendon Press, Oxford, 646 S.
- Wilson, M. J. (1995): Interactions between lichens and rocks, a review. *Crypt. Bot.* **5**, 299-305.
- Wink, T. (1999): Grenzen multivariater statistischer Verfahren bei der Interpretation von Elementgehalten in pleistozänen bis holozänen Sedimentkernen von Neile und Steimker (Nordweststrand des Harzes). Unveröffentlichte Diplomarbeit, IGDL, Universität Göttingen, 66 S.
- Wolf-Brozio, U., Schneider, J., Schwellenthin, J., & Ruppert, H. (1999): Nährstoff- und Schwermetall-Belastung in Oberflächen-Sedimenten kleiner Seen in Baden-Württemberg. *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.* **214** (1/2) 301-318.
- Wollenzien, U., de Hoog, G. S., Krumbein, W. E., Urzi, C. (1995) On the isolation of microbial fungi occurring on and in marble and other calcareous rocks. *Sci. Total Environ.* **167**, 287 - 294
- Zechmeister, H. G. (1995) Correlation between altitude and heavy metal deposition in the Alps. *Environmental Pollution* **89**, 73-80.
- Zhang, Y. & Golubic, S. (1987). Endolithic microfossils (Cyanophyta) from early Proterozoic Stromatolites, Hebei, China. *Acta Micropaleontologica Sinica* **4** (1) 1-12.

Anhang

Anhang 1.1:

Probenliste (Auswahl aus allen Arbeitsgebieten)

Anhang 1.2:

Datierte Proben aus der Dachsteingruppe, Österreich

Anhang 2.1:

Elementspezifische relative Fehler und Nachweisgrenzen der **ICP-OES**

Anhang 2.2:

Elementspezifische relative Fehler und Nachweisgrenzen der **ICP-MS**

Anhang 3.1:

Elementkonzentrationen in Biofilmproben aus allen Arbeitsgebieten

Anhang 3.2:

Elementkonzentrationen in Substratproben aus allen Arbeitsgebieten

Anhang 3.3:

Elementkonzentrationen in detritischen Komponenten ausgewählter Proben

Anhang 3.4:

Elementkonzentrationen in Biofilm- und Substratproben aus dem Dachsteingebiet

Anhang 3.5:

Elementkonzentrationen in Boden- und Sedimentproben vom Untersberg

Anhang 3.6:

Konzentrationen organischer Säuren in Biofilmproben (HPLC-Analytik)

Anhang 4:

Abkürzungserklärungen

Anhang 1.1: Proben aus allen Arbeitsgebieten (Auswahl)

Probe Nr.	51	52	54	56	60
Beschreibung	Felskopf mit blaugrauen, fingernagelgroßen Flechten	Felsrippe zwischen Rundkarren	Felskuppe über Karrenfeld	Oberer Teil einer Felsplatte E' Hochthron	Flache, gerundete Kuppe bei Hochthron, grauer Bereich
Entnahmelokalität	Salzburg, Österreich: 15 m ENE' Gipfel Salzburger Hochthron	Salzburg, Österreich: Scharte ca. 100 m N' Hochthron-Gipfel	Salzburg, Österreich: Scharte ca. 100 m N' Hochthron-Gipfel	Salzburg, Österreich: ca. 25 m E' Hochthron-Gipfel	Salzburg, Österreich: ca. 20 m N' Hochthron-Gipfel, Dach einer Kuppe
Oberflächentyp / Art	<i>Hymenelia coerulea</i> , schlechter Zustand	Cyanobakterien	schwacher Bewuchs, geschädigte Flechtenlager, Micropits	Cyanobakterien	kaum Bewuchs, Micropits
geogr. Länge (°)	13°00'40"	13°00'40"	13°00'40"	13°00'39"	13°00'40"
geogr. Breite (°)	47°43'10"	47°43'13"	47°43'13"	47°43'10"	47°43'11"
Höhe (m ü. M.)	1800	1800	1800	1890	1890
Einfallen (°)	---	180	180	88	20
Neigung (°)	söhlig	40	40	85	30
Geologie	Dachsteinkalke, Nor (Obere Trias)				
Besonderheiten	Geschützte Ostlage. Trotz heftigen Westwindes kaum nennenswerte Luftbewegungen feststellbar.	Felsen mit ausgeprägter Karrenbildung. Karrentiefe ca. 50-80 cm.	Felskuppe über Karrenfeld, bei der eine Beeinflussung durch Bodenbildungen nicht möglich scheint.	Beginnende Karrenbildung (Firstkarren), Fläche dennoch sehr eben. Ca. 2 m hohe Platte, Probennahme oben. Im Umfeld mehrere tiefe Dolinen, z. T. mit (perennierenden?) Schneeresten	Kuppe ist in zwei diskrete Farbzonen gegliedert: grau und weiß. Weiß ist glatter, dürfte noch relativ rezent von Boden bedeckt gewesen sein. Beginnende Karstbildung unter Bodenbedeckung.

Probe Nr.	63	67	68	71	76
Beschreibung	Flaches Dach eines Felsblockes	SE-exponierte Platte mit Harnisch	Weißer, kalklösende Flechten	Weißer, kalkeinlagernde Flechte	Handstück aus anthropogener Abbaufäche, 20a alt
Entnahmelokalität	BRD, Berchtesgaden Einzelner Felsblock aus Bergsturz, ca. 10-20 m ³ groß, auf flacher Oberseite Bildung eines kleinen Rock-Pools.	BRD, Berchtesgaden: Untersberg E-Wand zw. Schellenberger Eishöhle und Mittagscharte. Platte unterhalb des Weges, ansteigend vor erstem Tunnel	BRD, Berchtesgaden: Untersberg-E-Wand, am Weg zwischen 2. und 3. Tunnel. Aufsteigend links des Weges ca. 1 m ² große Platte	Salzburg, Österreich: Aufschlußkette ca. 30 - 50 m W' Salzburger Hochthron	Salzburg, Österreich: Marmorsteinbruch Kiefer, Fürstenbrunn am Untersberg, Österreich
Oberflächentyp / Art	Cyanobakterien (rock-pool)	Cyanobakterien	Cyanobakterien, <i>Hymenelia prevostii</i>	<i>Hymenelia prevostii</i> , <i>Rhizocarpon umbilicatum</i>	Cyanobakterien im Initialstadium
geogr. Länge (°)	13°00'50"	13°00'45"	13°00'35"	13°00'40"	12°59'30"
geogr. Breite (°)	47°43'00"	47°43'05"	47°43'10"	47°43'10"	47°44'20"
Höhe (m ü. M.)	1300	1550	1650	1890	550
Einfallen (°)	0	100	68	270	350
Neigung (°)	0	30	45	70	90
Geologie	Dachsteinkalke, Nor (Obere Trias)				Gosauablagerungen (Coniac-Eozän)
Besonderheiten	Gesteinsfarbe im Bereich des Pools intensiv grau. Basis durch kleine Gruben und Löcher deutlich strukturiert, hebt sich dadurch klar von der seltener befeuchteten Gesteinsoberfläche ab.	Harnisch, tektonische Strömung. Keine epilithische Besiedelung beobachtbar. Mikrorelief der Fläche sehr schwach	Intensiver Bewuchs mit <i>H. prevostii</i> . Ca. kleinfingernagelgroß und damit deutlich kleiner als W' des Hochthron	Exemplare werden hier handtellergroß und bilden bis mehrere cm tiefe, napfartige Strukturen. Dazwischen bleiben erhabene Gesteinsbereiche stehen, die oft durch <i>R. umbilicatum</i> geschützt scheinen.	Vor 20a aktive Abbaufäche. Mittels Stahlseilen werden große Marmorblöcke in situ herausgeschnitten. Es entstehen große, unregelmäßige Flächen bekannten Alters. Farbe: dunkelgrau bis schwarz.

Probe Nr.	77	78	79	80	86
Beschreibung	Handstück aus anthropogener Abbaufäche, 10 a alt	Handstück aus anthropogener Abbaufäche, 3 a alt	Blaue Flechte (<i>Hymenelia coerulea</i>)	Schuppe mit Exemplaren einer weißen, napfbildenden Flechte	Sohlbereich aus Rock-Pool
Entnahmelokalität	Salzburg, Österreich: Marmorsteinbruch Kiefer, Fürstenbrunn am Untersberg, Österreich	Salzburg, Österreich: Marmorsteinbruch Kiefer, Fürstenbrunn am Untersberg, Österreich	Salzburg, Österreich: Untersberg, ca. 50 m SE Hochthron	Salzburg, Österreich: Felsenkette W' des Hochthrones	Salzburg, Österreich: Felsenkette W' Hochthron, Untersberg, südlicher Wandbereich
Oberflächentyp / Art	Cyanobakterien	kein Bewuchs	<i>Hymenelia coerulea</i>	<i>Hymenelia prevostii</i> !	Cyanobakterien aus Rock-Pool
geogr. Länge (°)	12°59'30"		13°00'40"		
geogr. Breite (°)	47°44'20"		47°43'09"		
Höhe (m ü. M.)	550	550	1850	1800	1800
Einfallen (°)	0	350	92	270	248
Neigung (°)	90	90	45	70	40
Geologie	Gosauablagerungen (Coniac-Eozän)		Dachsteinkalke, Nor (Obere Trias)		
Besonderheiten	Vor 10a aktive Abbaufäche. Mittels Stahlseilen wurden große Marmorblöcke in situ herausgeschnitten. Es entstehen große, uniform glatte und strukturlose Flächen bekannten Alters. Farbe: dunkelgrau-schwarz. Optisch kein Unterschied zur 20a Fläche	Vor 3 a aktive Abbaufäche. Mittels Stahlseilen wurden große Marmorblöcke in situ herausgeschnitten. Uniform glatte und strukturlose Flächen. Farbe: beige-hellrosa. Optisch kein Unterschied zur rezenten Fläche: keine Hinweise auf epithermal. Besiedlg.	Schön entwickelte, rezente Oberflächenkarren. Über der Probenfläche sind Bodenbildungen vorhanden.	Scharfe Kanten an den Thallusgrenzen belegen eine aktive Einsenkung bestimmter Flechten in das Gestein. Aktive Lösungstätigkeiten. Deutlich wird am Aufschluß das unterschiedliche Lösungspotential der Flechten deutlich: <i>Hymenelia coerulea</i> : gering. <i>Hymenelia prevostii</i> : hoch	Sohle des Rock-Pools ist vollkommen waagrecht. Probe vom Grund des Pools (häufig feucht, stehendes Wasser)

Probe Nr.	87	89	91	94	95
Beschreibung	Probe vom Rand eines Rock-Pools	Handstück mit Cyanobakterien	Handstück mit Cyanobakterien und Mikrostromatolithen	Handstück mit weißen und blauen Flechten	Vollkommen mit weißer Flechte überwachsene Schuppe
Entnahmelokalität	Salzburg, Österreich: Felsenkette W' Hochthron, Untersberg, südlicher Wandbereich	Salzburg, Österreich: Unmittelbar W' Mittagsscharte, Untersberg	BRD, Berchtesgaden: Untersberg Ostwand zwischen 1. und 2. Tunnel bergwärts.	BRD, Berchtesgaden: Südseite von Großem Block aus Bergsturz (10x8x6m) Talmitte, oberes Ofental, Hochkalter	BRD, Berchtesgaden: Westseite von Großem Block aus Bergsturz (10x8x6m) Talmitte, oberes Ofental, Hochkalter
Oberflächentyp / Art	Cyanobakterien	Cyanobakterien	Cyanobakterien	<i>Hymenelia coerulea</i> , <i>Clauzadea immersa</i> , <i>Protoblastenia incrustans</i>	<i>Verrucaria calciseda</i>
geogr. Länge (°)	13°00'40"	13°00'10"	13°00'15"	13°00'40"	
geogr. Breite (°)	47°43'09"	47°42'50"	47°42'50"	47°43'09"	
Höhe (m ü. M.)	1800	1700	1600	1800	1800
Einfallen (°)	248	192	102	190	262
Neigung (°)	40	83	85, überkippt	60	35
Geologie	Dachsteinkalke, Nor (Obere Trias)				
Besonderheiten	Probe stammt vom randlichen, nur bei Überlaufen des Rockpools befeuchteten Bereich	Steile, glatte ca. 15 x 6 m messende Platte. Z. T. markante Karrenbildung. Platte uniform mit Cyanobakterien bewachsen. In geschützten Lagen auch. <i>Colema</i> und <i>Skythonema endolithica</i>	Schön ausgebildete, leuchtend blaue Mikrostromatolithen	Dominant scheint <i>Clauzadea immersa</i> , bevorzugt auf exponierten Bereichen. Die übrigen Flechten besiedeln am intensivsten die Nordseite des Blockes	Dominant scheint <i>Clauzadea immersa</i> , bevorzugt auf exponierten Bereichen. Die übrigen Flechten besiedeln am intensivsten die Nordseite des Blockes

Probe Nr.	96	98	100	101	110
Beschreibung	Probe mit intensiver Besiedelung durch braune und blaue Flechten	Handstück mit weißer, krustenbildender Flechte	Handstück mit durch Dohlendung "unverfälschter" Flechtengemeinschaft	Handstück mit weißen, blauen und orangefarbenen Flechten.	Handstück mit Übergang von unbesiedelter, korrodierter zu deutl. mit <i>Glyocapsa</i> besiedelter Fläche. Diese etwas tiefer eingesenkt.
Entnahmelokalität	BRD, Berchtesgaden: Nordseite von Großem Block aus Bergsturz (10x8x6m) Talmitte, oberes Ofental, Hochkalter	BRD, Berchtesgaden Ca. 2 m hoher, freistehender Block in Geröllfeld nahe Talschluß Ofental am Hochkalter	BRD, Berchtesgaden ca. 100 m W' des Hochkalter-Gipfels (Westgrat)	BRD, Berchtesgaden ca. 500 m W' Hochkalter (Westgrat)	Österreich, Oberösterreich, Höllengebirge ca. 500 m W' Hochleckenhaus, Kamm- bzw. Plateaulage auf flacher Almwiese, freiliegender Kalkbrocken, Rippe zw. Karren
Oberflächentyp / Art	<i>Protoblastenia incrustans</i> , <i>Verrucaria dufourii</i>	Cyanobakterien, teilw. <i>R. umbilicatum</i> , <i>H. coerulea</i>	<i>Hymenelia coerulea</i> , <i>Verrucaria dufouri</i>	<i>Caloplaca rubigena</i> (interessantes Oberflächenrelief!!)	starke Oberflächenkorrosion, Micropits
geogr. Länge (°)	12°51'08"	12°51'50"	12°52'00"	12°51'53"	13°37'10"
geogr. Breite (°)	47°34'20"	47°33'55"	47°34'10"	47°34'22"	47°49'30"
Höhe (m ü. M.)	1800	2200	2650	2550	1500
Einfallen (°)	8	58	262	296	210
Neigung (°)	75	65	70	80	65
Geologie	Dachsteinkalk, Nor (Obere Trias)				Wettersteinkalk, Anis (Mittlere Trias)
Besonderheiten	Probe stammt von eher feuchtschattiger Nordseite des Blockes	Cyanobakterien und deutlicher Flechtenbewuchs. <i>Hymenelia coerulea</i> ist hier gegenüber Substrat schwach lösungsaktiv (Einsenkung der Thalli, Dellen). Nordseite (zusammen mit <i>R. umbilicatum</i>) am stärksten besiedelt	Trotz der hochalpinen Lage noch Phanerogamen in sehr geschützten Lagen. Da ausreichend vom Gipfel entfernt, zeigen die Felsen keinen Bewuchs durch <i>Xanthoria elegans</i> mehr.	Die orangefarbene Flechte <i>Caloplaca rubigena</i> ist deutlich von <i>Xanthoria elegans</i> des Dohlenmistgedüngten Gipfelbereiches zu differenzieren.	Der Block, von dem die Probe stammt, zeigt an N- u. W-Seiten intensive Korrosionserscheinungen. (Grate, Rillen, Karren) und kaum Besiedelung (nur isol. <i>Glyocapsa</i> -Kolonien).

Probe Nr.	111	113	114	115	116
Beschreibung	Handstück mit Mikrostromatolithen u. Cyanobakterien (Gloeocapsa ?)	Handstück aus grauem, dichtem - mikrokrist. Kalk, Bewuchs mit grauen und rosa Flechten	Handstück aus grauem, dichtem - mikrokrist. Kalk, Bewuchs mit grauen und rosa Flechten	Handstück aus oolithischem Substrat, Südwestexposition, kaum besiedelt	Handstück aus stark verkarsteter, mit Mikrokarren überzogener Fläche
Entnahmelokalität	Österreich, Oberösterreich: Höllengebirge: Graue, dicht besiedelte Felswand mit Gedenktafel. Unter Niederer Rast, Weg Kienklause - Hockleckenhaus	Italien, Trentino: Historischer Bergsturz (ca. 2000 a) an der Bundesstr. Trento-Verona, S' Rovereto, OL Marco, Italien. Trümmerfeld unterhalb der Rutschungsfläche	Italien, Trentino: Historischer Bergsturz (ca. 2000 a) an der Bundesstr. Trento-Verona, S' Rovereto, OL Marco, Italien. Trümmerfeld unterhalb der Rutschungsfläche	Italien, Trentino: Historischer Bergsturz (ca. 2000 a) an der Bundesstr. Trento-Verona, S' Rovereto, OL Marco, Trümmerfeld unterhalb der Rutschungsfläche	Italien, Trentino: Historischer Bergsturz (ca. 2000 a) an der Bundesstr. Trento-Verona, S' Rovereto, OL Marco, Italien. Trümmerfeld unterhalb der Rutschungsfläche
Oberflächentyp / Art	Mikrostromatolithen	<i>Verrucaria marmorea</i> , Cyanobakterien	<i>Verrucaria marmorea</i> , weiße noch nicht bestimmte Flechte	Cyanobakterien	Cyanobakterien, schwache Besiedelung
geogr. Länge (°)	13°36'55"	11°02'05"			
geogr. Breite (°)	47°50'05"	45°50'05"			
Höhe (m ü. M.)	1000	200	200	200	200
Einfallen (°)	308	298	---	248	214
Neigung (°)	80, überkippt	30	söhlilig	58	40
Geologie	Wettersteinkalk, Anis (Mittlere Trias)	Calcarei Grigi di Noriglia, Lias (Unterer Jura)			
Besonderheiten	Überhängende Wand, intensiv mit Gloeocapsa und Mikrostromatolithen besiedelt. Graublaue Farbe der Gesteinsoberfläche.	Unterschiedliche Substrate: Knollenkalk, Oolith, dichter Kalk. Besiedlungsschwerpunkte oft an Klüften und sonstigen geschützteren Stellen. Südseiten meist kaum besiedelt. Probe senkrecht zu S ₀ (123/84) eines Knollenkalkes	Probenfläche söhlilig. Heutige Lage des S ₀ : 118/62. Dichte Besiedelung mit weißen und rosa Flechten	Substrat Kalkoolith. Fläche südwestexponiert, sehr trocken, wenig bis unbesiedelt.	Substrat dichter, dunkelgrauer Kalk

Probe Nr.	117	118	119	120	124
Beschreibung	Handstück aus Plattenbereich, der episodisch durch nährstoffreiche Wässer überrieselt wird. Deutliche epi-/endolithische Besiedlung.	Großes Handstück mit zahlreichen, lisengroßen, eingesenkten grünlichen Cyanobakterienkolonien (<i>Phoridium?</i>)	Probe aus Wandreich, der wegen seiner besonderen Exposition nicht von oben mit nährstoffreichen Lösungen überrieselt werden kann.	Mehrere Stücke einer großen Kalkkrippe (mehrere dm) zw. tiefen Karren. Besiedlung mit weißen Flechten.	Handstück aus grauem, mikritischem Kalk, zahlreiche kleinfingernagelgroße, weiße Flechten. Entnahme unterhalb eines überhängenden Felsblocks
Entnahmelokalität	Italien, Trentino: Große, glatte Felsplatte (Schichtfläche) N' Arco am Gardasee, Italien. Ca. 100 m hoch u. mehrere 100 m breit.	Italien, Trentino: Fuß einer großen, glatten Felsplatte (Schichtfläche) N' Arco am Gardasee, Italien. Ca. 100 m hoch u. mehrere 100 m breit.	Italien, Trentino: Fuß einer großen, glatten Felsplatte (Schichtfläche) N' Arco am Gardasee, Italien. Ca. 100 m hoch u. mehrere 100 m breit.	Italien, Trentino: Nebenstr. von Nago zum Monte Baldo. E' Gardasee. Geröllfeld N' markanter, N-exponierter Felswand. Größerer, stark verkarsteter Block unterhalb Straße.	Österreich, Tirol: Hafelekar bei Innsbruck, Nordkette. Mehrere Felsen am Weg von der Seilbahn-Bergstation zum Klettersteig (ca. 200 m NW Bergstation)
Oberflächentyp / Art	Cyanobakterien, <i>Lempholema</i> (?)	Cyanobakterien, <i>Phoridium?</i>	Cyanobakterien (?), <i>Verrucaria dufori</i> (?)	kaum Bewuchs, Korrosionsstrukturen (Karren), schwache Besiedelung d. Cyanobakterien	<i>Hymenelia prevostii</i> (?) im Initialstadium
geogr. Länge (°)	10°50'50"			10°50'50"	11°20'38"
geogr. Breite (°)	45°53'38"			45°53'10"	47°16'05"
Höhe (m ü. M.)	200	200	200	500	2250
Einfallen (°)	180	180	180	150	60
Neigung (°)	45	45	45	25	35
Geologie	Tithon (Oberer Jura)			Calciari Grigi di Noriglia (Lias)	Wettersteinkalk, Ladin (Mitt. Trias)
Besonderheiten	Wandkopf bewachsen. Über die Wand ziehen zahlreiche "Tintestreifen". Bewuchs u. a. durch epilith. Flechten, Bryophyten u. auf Absätzen u. in Spalten Phanerogamen	Wandkopf bewachsen. Über die Wand ziehen zahlreiche "Tintestreifen". Bewuchs u. a. durch epilith. Flechten, Bryophyten u. auf Absätzen u. in Spalten Phanerogamen	Bewuchs u. a. durch epilith. Flechten, Bryophyten u. auf Absätzen u. in Spalten Phanerogamen. Fläche wird nicht oder nur selten überrieselt	Hang mit Geröllfeld insgesamt NW-exponiert. In geschützten Lagen weiße Flechte, an exp. Stellen graugrüne und graue Cyanobakterien.	<i>Hymenelia prevostii</i> tritt offenbar als Erstbesiedler auf, besonders im Umfeld von feuchteren Bereichen (Spalten, Risse).

Probe Nr.	127	128	132	133	134
Beschreibung	Handstück mit blauer Flechte. Grauer, mikritischer Kalk	Handstück vom Wegrand mit zahlreichen, offenbar stark geschädigten Flechten-Thalli	Hellgrauer, gelblicher Kalk, mikrokristallin, kein makroskopisch sichtbarer Bewuchs	Hellgrauer, gelblicher z. T. rosa Kalk, mikrokristallin, beginnender, streifiger Bewuchs durch Cyanobakterien	Hellgrauer, gelblicher z. T. rosa Kalk, mikrokristallin, deutlicher, flächendeckender Bewuchs durch Cyanobakterien
Entnahmelokalität	Österreich, Tirol: Hafelekar bei Innsbruck, Nordkette. Mehrere Felsen am Weg von der Seilbahn-Bergstation zum Klettersteig (ca. 200m NW Bergstation)	Österreich, Tirol: Hafelekar bei Innsbruck, Nordkette. Mehrere Felsen am Weg von der Seilbahn-Bergstation zum Klettersteig (ca. 200m NW Bergstation)	Österreich, Salzburg: Marmorsteinbruch Kiefer, Fürstenbrunn, Untersberg, rezente bis dreijährige Abbaufäche	Österreich, Salzburg: Marmorsteinbruch Kiefer, Fürstenbrunn, Untersberg, ca. 10-jährige Abbaufäche	Österreich, Salzburg: Marmorsteinbruch Kiefer, Fürstenbrunn, Untersberg, ca. 20-jährige Abbaufäche
Oberflächentyp / Art	<i>Hymenelia coerulea</i> , <i>Hymenelia prevostii</i>	tote Flechtenthalli, nicht bestimmbar	kein Bewuchs	Cyanobakterien. Besiedelung im Frühstadium	Cyanobakterien. Dichte Besiedelung
geogr. Länge (°)	11°20'38"		12°59'30"		
geogr. Breite (°)	47°16'05"		47°44'20"		
Höhe (m ü. M.)	0	0	600	600	600
Einfallen (°)	320	0	248	358	358
Neigung (°)	85	söhlig	85	85, überkippt	90
Geologie	Wettersteinkalk, Ladin (Mitt. Trias)		Gosauablagerungen, Coniac-Eozän, Kreide		
Besonderheiten	Auf der nördlich exponierten Fläche zeigt <i>Hymenelia coerulea</i> deutliche Dominanz.	Zahlreiche Flechten scheinen tot, Thalli angegriffen oder nur noch als Abdruck erhalten, Perithezien leer.	Probe stammt aus Marmorsteinbruch mit anhaltender Abbauaktivität. Probenfläche wurde durch Schneiden des Gesteines mit Stahlseilen hergestellt.	Probe stammt aus Marmorsteinbruch mit anhaltender Abbauaktivität. Probenfläche wurde durch Schneiden des Gesteines mit Stahlseilen hergestellt. Durch Überrieselung kaum Nährstoffangebot	Probe stammt aus Marmorsteinbruch mit anhaltender Abbauaktivität. Probenfläche wurde durch Schneiden des Gesteines mit Stahlseilen hergestellt. Probe stammt von Höhlenausgang, Probenrückseite mit Kalksinter; hohes Nährstoffangebot durch Überrieseln.

Probe Nr.	136	139	143	144	146
Beschreibung	Hellgrau-gelblicher, z. T. weißlicher Kalkstein, mikrokristallin, kaum makroskopisch erkennbarer Bewuchs	Handstück mit Cyanobakterien, weißen, grünlichen, schwarzen Flechten u. Mikrostromatolithen	Handstück mit Cyanobakterien	Handstück mit diversen Flechtenarten	Handstück aus korrodiertem Felsgrat, auf dem der protektive Effekt der Besiedelung auf das Gestein erkennbar ist.
Entnahmelokalität	Österreich, Salzburg: Marmorsteinbruch Kiefer, Fürstenbrunn, Untersberg, ca. 5-jährige Abbaufäche, Steinbruchrandlage	Österreich, Salzburg: Dopplersteig auf Untersberg E-Seite, Steilwand knapp unter Zeppezauerhaus	Frankreich, Provence: ca. 200 m SE' Gipfel Le Cluyer	Frankreich, Provence: Gipfel Le Cluyer	Frankreich, Provence: Gipfel Les Cluyer
Oberflächentyp / Art	kein Bewuchs	Mikrostromatolithen, Cyanobakterien, u. a. <i>Cyanostylon</i>	Cyanobakterien	<i>Protoblastenia incurstans</i> , graue, hellgraue Flechten	Stark korrodierter Felsgrat, angegriffener Bewuchs
geogr. Länge (°)	12°59'30"	13°00'25"	05°24'30"	05°24'30"	
geogr. Breite (°)	47°44'20"	47°43'35"	44°59'05"	44°59'08"	
Höhe (m ü. M.)	600	1600	1000	1025	1025
Einfallen (°)	330	102	150	140	140
Neigung (°)	90	85, überkippt	75	70	70
Geologie	Gosauablagerungen, Coniac-Eozän, Kr.	Dachsteinkalke, Nor (Obere Trias)	Aptkalke, z. T. mergelig oder kieselig		
Besonderheiten	Probe stammt aus Marmorsteinbruch mit anhaltender Abbauaktivität. Probenfläche wurde durch Schneiden des Gesteines mit Stahlseilen hergestellt. Probe von Steinbruchrandlage, starke Überrieselung mit Nährstoffen wahrscheinlich	Zahlreiche ca. linsengroße Löcher führen zu einer starken Zergliederung und Zergratung der Oberfläche. Komplexe Verwachsung von Flechten, Cyanobakterien und Mikrostromatolithen bildnern. Probe ähnlich Nr. 67 u. 68	Lage auf Waldlichtung, kaum Baum Schatten. Südexposition, intensive Strahlung.	Aufschluß besteht aus extrem verkarsteten Schichtköpfen einer steilstehenden Kalkbank. Bei der starken anorganischen Korrosion scheinen die Flechten einen protektiven Effekt auf das Gestein auszuüben.	Aufschluß besteht aus extrem verkarsteten Schichtköpfen einer steilstehenden Kalkbank. Bei der starken anorganischen Korrosion scheinen die Flechten einen protektiven Effekt auf das Gestein auszuüben.

Probe Nr.	147	149	152	154	155
Beschreibung	Handstück mit rosa Flechte (<i>Verrucaria marmorea</i>)	Handstück mit diversen Flechtenarten und Cyanobakterien von exponiertem Felskopf	Oberflächenprobe mit Resten von Flechtenthalli, korrodierten, unbesiedelten Bereichen und Ausblühungen von FeOOH-Verbindungen	Diverse Flechtenarten von nordexponierter Fläche	Uniform hellgraue, mesoskopisch kaum besiedelte Gesteinsoberfläche. Ubiquitäre, blaugraue Beläge durch Cyanobakterien.
Entnahmelokalität	Frankreich, Provence: Gipfel Le Cluyer	Frankreich, Provence: an der Straße von Santurin les Apt nach Croix Lavande	Frankreich, Provence: S-Wand der Mtne. St. Victoire, nahe Deux Aguilles	Frankreich, Provence: S-Wand der Mtne. St. Victoire, nahe Deux Aguilles	Frankreich, Provence: S-Wand der Mtne. St. Victoire, ca. 500 m SW' Croix de la Provence
Oberflächentyp / Art	<i>Verrucaria marmorea</i>	Cyanobakterien, div. Flechtenarten	Reste von Flechtenthalli, Korrosionsstrukturen, FeOOH-Ausblühungen	div. unbestimmte Flechtenarten	Cyanobakterien, Pilze (?)
geogr. Länge (°)	05°24'30"	05°24'45"	05°35'20"		05°35'06"
geogr. Breite (°)	44°59'08"	44°58'55"	43°30'40"		43°30'43"
Höhe (m ü. M.)	1025	800	750	750	770
Einfallen (°)	140	114	144	314	188
Neigung (°)	70	40	85	40	55
Geologie	Aptkalke, z. T. mergelig oder kieselig		Massive Kalke und Dolomite, Oberer Jura		
Besonderheiten	Aufschluß besteht aus extrem verkarsteten, Schichtköpfen einer steilstehenden Kalkbank. Bei der starken anorganischen Korrosion scheinen die Flechten einen protektiven Effekt auf das Gestein auszuüben.	Kalkstein deutlich weicher und weniger splittrig als am Le Cluyere. Probenahme auf kleiner Erhebung ohne Tintenstrich. Keine Beschattung der Fläche durch umstehende Bäume	Gesteinsoberflächen auffallend hell (geringer Besiedlungsgrad). Glatte Wände zeigen in überrieselten Bereichen oft Tintenstriche.	Trotz stärkeren Flechtenbewuchses sind noch unbesiedelte bzw. kaum besiedelte Bereiche differenzierbar.	Cyanobakterien hier eher untergeordnet, Pilze als Hauptbesiedler, keine Lichenisierung

Probe Nr.	156	157	158	159	160
Beschreibung	Von Cyanobakterien besiedeltes Aggregat ideomorpher Kalzitkristalle.	Mehrere Handstücke mit insgesamt ca. 4-5 unterschiedlichen Flechtenarten	Handstück aus Küstenbereich	Handstück aus Küstenbereich	Handstück aus Küstenbereich
Entnahmelokalität	Frankreich, Provence: S-Wand der Mtne. St. Victoire, nahe Croix de la Provence	Kammlage der Mtne. St. Victoire, ca. 300 m W der Priere St. Victoire, Provence, Frankreich	Frankreich, Marseille: Calanque de Port-Pin, Pt. Cacao	Frankreich, Marseille: Calanque de Port-Pin, Pt. Cacao	Frankreich, Marseille: Calanque de Port-Pin, Pt. Cacao
Oberflächentyp / Art	Cyanobakterien auf ideomorphen Calcitkristallen	Div Flechtenarten, intensiver Bewuchs	<i>Hyella balani</i> , <i>Hyella caespitosa</i> , <i>Mastigocoleus</i>	<i>Kyrthutrix dalmatica</i> , <i>Hyella balani</i> , <i>Hor-mathonema</i>	<i>Hyella balani</i> , <i>Hor-mathonema</i>
geogr. Länge (°)	05°35'02"	05°34'55"	05°30'05"		
geogr. Breite (°)	43°30'44"	43°30'50"	43°11'50"		
Höhe (m ü. M.)	850	900	0	1	1.5
Einfallen (°)	156	28	---	---	---
Neigung (°)	60	65	---	---	---
Geologie	Massive Kalke und Dolomite, Oberer Jura		Bioklastische Kalke, mergelige und kieselige Kalke, Riffkalke, Barrême (Untere Kreide)		
Besonderheiten	Die Probenfläche liegt in einem Couloir mit niedrigen Bäumen und ist etwas beschattet. Vermutlich etwas geringerer Matrix-Stress.	Wenige m weiter S' beginnt der Südabbruch der Mtne. St. Victoire. Auf diesen S' exponierten Felsen sind keine Flechtenthalli mehr beobachtbar!! Gutes Beispiel einer extrem scharfen ökologischen Niscentrennung.	Braune Zone unmittelbar über der Hohlkehle im Bereich der mittleren Wasserlinie („zone mediolitoral“)	Graugrüne Zone ca. 1 m über der mittleren Wasserlinie („zone supratidal“)	Graugrüne Zone ca. 1 m über der mittleren Wasserlinie („zone supratidal“)

Probe Nr.	162	163	164	175	177
Beschreibung	Handstück aus Steilwand unmittelbar über Küstenbereich	Handstück aus Steilwand unmittelbar über Küstenbereich	Handstück aus Steilwand unmittelbar über Küstenbereich	3 Bohrkern aus Steinbruchwand, je ca. 5 cm lang	3 Bohrkern aus Steinbruchwand, je ca. 5 cm lang
Entnahmelokalität	Frankreich, Marseille: Calanque de Port-Pin, Pt. Cacao	Frankreich, Marseille: Calanque de Port-Pin, Pt. Cacao	Frankreich, Marseille: Calanque de Port-Pin, Pt. Cacao	Italian, Alpi Apuane: Steinbruch „Ortensia“, Valle Colonnata bei Carrara	Italian, Alpi Apuane: Steinbruch „Ortensia“, Valle Colonnata bei Carrara
Oberflächentyp / Art	Kaum Besiedelung, anorganisch dominierte Oberflächen-gestaltung"	Cyanobakterien	Kaum Besiedelung, anorganisch dominierte Oberflächen-gestaltung"	keine Besiedlung beobachtbar	erste Micropits
geogr. Länge (°)	05°30'05"			20°19'00"	
geogr. Breite (°)	43°11'50"			44°05'25"	
Höhe (m ü. M.)	5	8	2	900	900
Einfallen (°)	244	310	200	174	178
Neigung (°)	80	75	15	90	80
Geologie	Bioklastische Kalke, mergelige und kieselige Kalke, Rifffalke, Barrême (Untere Kreide)			Hochmetamorpher, kristalliner Marmor, sehr rein (Lias)	
Besonderheiten	Durch Spritzwasser und Gischt vermutlich hypersaline Bedingungen auf Gesteinsoberfläche	Scharfkantiges Mikrokarstrelief, eher geringe, nicht flächendeckende Besiedlung. Hypersaline Bedingungen	Unbesiedelter Bereich ca. 2 m über der mittleren Wasserlinie. Scharfkantiges Mikrokarstrelief, Hypersaline Bedingungen	rezente (ca. 1-2 a alte) Abbaufäche. Sehr weiß, keine Besiedlung oder Verfärbung beobachtbar.	ca. 10 a alter Abbau. Erste Micropits deutlich mit Lupe sichtbar

Anhang 1.2: Datierte Proben aus der Dachsteingruppe, Österreich

Probe	Einfallen (°)	Neigung (°)	Höhe (m ü. M.)	Alter (a)	Bemerkungen
GG 1	352	35	2400	0-0,5	Unmittelbar am Eisrand, keine Besiedelung erkennbar
GG 2	270	20	2400	1	Bei Marke M97, ca. 7 m vom Eisrand
GG 3	310	50	2380	5	Bei Marke M 93, Entfernung Zum Eis ca. 20 m, deutliche Verkarstungserscheinungen
GG 4	306	15	2350	13	Unmittelbar unter Stirnmoräne des kurzen Vorstoßes der 80-iger-Jahre
GG 5	282	25	2400	1	Bei Marke N97, ca. 7 m vom Eisrand.
GG 6	278	30	2400	ca. 5-7	12 m unter Marke N97 auf dem selben Felswulst wie GG 5
GG 7	298	25	2350	12	Bereich der Marke N86. Besiedlung klar erkennbar
GG 8	302	25	2260	47	Bereich der Marke L51. Erstes Auftreten von <i>Hutchencia alpina</i> (Alpenveilchen)
GG 9	252	25	2350	19	Bereich der Marke M79
GG 10	260	15	2300	34	Bereich der Marke F64. Besiedlung auffällig schwach
GG 11	234	30	2200	60	Bereich des Gletscherstandes um 1938. Erste deutliche Flechtenthalli erkennbar.
GG 12	264	20	2150	83	Besiedlung optisch immer noch schwach, häufiger blaue Flechte (evtl. <i>H. coerulea</i> ?)
GG 13	278	35	2030	110	Optisch deutliche, geschlossene, flächendeckende Besiedlung
SL 1	210	35	2200	7	Bereich der Marke A91
SL 2	200	40	2200	0-1	Direkt am Eisrand. Optisch keine Besiedelung erkennbar.
SL 3	350	15	2200	17	Bereich der Marke A81
SL 4	272	25	2150	50-60	Auf Felsrippe ca. 60 m unterhalb Marke A91
SL 5	310	25	2200	23-25	Bereich zwischen den Marken C73 und C75. Optisch deutliche Besiedelung erkennbar
SL 6	0	0	2220	1	Bereich der Marke D97
SL 7	40	15	2200	23	Bereich der Marke D75
SL 8	40	15	2200	33-38	15 m unterhalb D75, vermuteter Eisstand 1960-65
SL 9	274	35	2150	ca. 80??	105 m unter Marke D75, vermuteter Eisstand 1915
SL 10	260	40	2100	150	Felskuppe bei Endmoräne von 1850. Optisch sind bereits Flechtenarten differenzierbar.

Die Geologie ist in beiden Gletschervorfeldern identisch: Es stehen pultartig nach N einfallende, dickbankige, weißgraue Schichten des Dachsteinkalkes (Berchtesgadner Fazies) an. Das Gestein ist mikritisch bis feinkristallin, homogen, gering alteriert und fossilreich (z. B. an der „Dachsteinmuschel“). Leicht dolomitisierte Partien können vorkommen.

Anhang 2.1:
Elementspezifische relative Fehler und Nachweisgrenzen der ICP-OES

Element	Relative Fehler (%)				Nachweisgrenzen (µg/g)		
	GD 60	KK 61	TW 59	Mittelwert der Standards	Mittelwert der Blanks	Standard-abweichung	NWG
Al	-2.4	-6.3	-4.6	-4.5	-0.049	1.428	4.33
Ba	-1.9	-1.3	-5.4	-2.8	0.005	0.062	0.18
Ca	-3.4	-3.1	-6.0	-4.2	-0.113	2.283	6.96
Cd	1566.5	873.8	2318.9	1586	0.006	0.209	0.62
Co	65.8	69.5	31.3	55.5	-0.005	0.230	0.69
Cr	-68.2	-72.1	-61.6	-67.3	-0.012	0.184	0.56
Cu	18.0	20.5	16.5	18.3	-0.040	0.239	0.76
Fe	-7.1	-4.1	-4.8	-5.4	-0.105	0.937	2.92
Ga	900.4	1117.9	408.1	808	-0.949	4.350	14
K	-7.9	-9.8	-12.8	-10.1	0.076	0.586	1.68
La	1672.7	7527.5	1537.6	3579	-7.175	42.069	133
Li	-10.0	6.7	-11.5	-4.9	-0.041	0.356	1.11
Mg	-5.6	-12.5	-8.3	-8.8	-0.062	0.958	2.93
Mn	-3.8	-3.9	-4.1	-3.9	-0.011	0.075	0.24
Na	-6.4	-5.2	-14.5	-8.7	-0.169	1.531	4.76
Nb	70.5	432.5	24.2	175	-0.488	2.930	9.28
Ni	4.1	-6.9	-11.9	-4.9	0.028	0.441	1.30
P	1.7	-4.8	12.2	3.0	-1.864	11.504	36
Pb	-5.8	-85.1	21.3	-23.2	-0.224	2.105	6.54
Rb	-2.8	-4.3	-1.5	-2.9	-0.265	1.711	5.40
S	-2.7	-4.8	-7.7	-5.0	-0.845	17.071	52
Sc	0.9	4.0	0.7	1.9	0.000	0.020	0.06
Sr	32.2	1.9	11.7	15.3	-0.005	0.034	0.11
Ti	3.6	-9.7	4.1	-0.7	-0.005	0.083	0.25
V	-13.4	-18.8	-23.4	-18.6	-0.017	0.264	0.81
Y	349.6	1478.8	163.3	663	0.000	0.035	0.11
Zn	5.7	10.4	8.7	8.2	-0.011	0.166	0.51
Zr	-25.2	-45.0	-31.7	-34.0	-0.020	0.142	0.45

Anhang 2.2:
Elementspezifische relative Fehler und Nachweisgrenzen der ICP-MS

Isotop	Massen- zahl	Relative Fehler (%)				Nachweisgrenzen (µg/g)		
		GD 60	KK 61	TW 59	Mittelwert der Standards	Mittelwert der Blanks	Standard- abweichung	Nachweis- grenze
Ba	137	6.0	14.3	2.3	7.5	0.52	0.42	0.73
Bi	209	45.9	41.9	92.2	60	0.02	0.03	0.07
Cd	111	57.6	87.2	98.1	81	0.09	0.03	0.01
Ce	140	8.5	2.0	11.6	7.3	0.04	0.05	0.11
Co	59	-6.7	9.9	-9.0	-1.9	0.49	1.04	2.62
Cr	52	-61.3	-62.6	-58.7	-60	1.69	1.04	1.45
Cs	133	11.4	20.6	11.2	14	0.04	0.03	0.04
Cu	65	29.1	32.9	19.6	27	1.06	2.26	5.73
Dy	163	-9.9	7.0	-15.8	-6.2	0.15	0.14	0.27
Er	166	-10.6	5.4	-32.7	-12	0.15	0.09	0.13
Eu	151	19.8	28.4	10.9	19	0.06	0.08	0.18
Gd	157	8.7	-23.4	-6.4	-7.0	0.20	0.20	0.40
Ho	165		6.0	4.5	5.3	0.05	0.05	0.10
La	139	5.5	20.0	-3.7	7.3	0.12	0.12	0.24
Lu	175	-2.0	44.2	4.8	15	0.03	0.04	0.09
Mn	55	-48.9	-47.3	-45.5	-47	0.74	0.32	0.23
Mo	95					0.18	0.07	0.03
Nb	93	3.8	-31.6	-12.8	-13	0.07	0.04	0.04
Nd	146	-9.3	9.7	-16.7	-5.4	0.19	0.17	0.34
Ni	60	-18.3	21.8	-15.3	-3.9	0.65	0.76	1.64
Pb	208	-8.4	-5.2	-2.1	-5.2	0.01	0.2	0.04
Rb	85	39.6	52.4	46.7	46	0.30	0.48	1.13
Sb	121		-11.5		-11	0.14	0.18	0.41
Sc	45	-13.0	-1.2	-12.4	-8.9	1.10	0.41	0.12
Sm	147	-17.9	8.4	-6.6	-5.4	0.16	0.17	0.36
Sn	118					0.10	0.09	0.17
Sn	120					0.08	0.08	0.15
Sr	88	4.2	17.4	6.1	9.2	0.20	0.20	0.41
Tb	159	-18.5	4.7	-16.4	-10	0.04	0.04	0.09
Th	232	-14.2	-5.2	-2.7	-7.4	0.12	0.18	0.42
Ti	49	4.4	25.1	9.9	13	9.71	6.77	10.6
Tl	205	30.0	27.1	14.0	23	0.03	0.05	0.11
Tm	169		9.9		9.9	0.03	0.03	0.07
U	238	17.3	11.1	6.9	11	0.05	0.06	0.14
V	51	35.3	82.0	47.6	55	31.94	23.07	37.2
Y	89	-17.3	-4.8	-22.9	-15	0.09	0.10	0.21
Yb	172	-37.4	-29.0	-52.7	-39	0.29	0.10	0.01
Zn	66	-9.8	-0.8	-1.6	-4.1	2.71	2.30	4.20
Zr	90	-30.5	-38.4	-32.8	-33	0.18	0.12	0.18

Anhang 3.1:

Elementkonzentrationen in Biofilmproben aus allen Arbeitsgebieten

Alle Konzentrationen in µg/g. Die Konzentrationen sind NICHT karbonatfrei gerechnet!

Probe	Al	Ba	Ca	Cd*	Co*	Cr*	Cu	Fe	K	Mg
B051-1	125	0.8	322095	0.85	21.6	93.0	22.2	190	448	2893
B051-2	61	0.8	365343	0.91	22.2	96.5	22.8	75	36	3411
B052-1	3733	9.4	378645	0.70	17.1	74.1	17.2	2853	622	870
B052-2	642	2.8	385754	0.83	20.1	86.9	20.4	472	381	1399
B052-3	2440	12.0	270505	6.02	12.5	51.4	13.8	1495	1114	1284
B054-1	134	0.8	382330	0.93	12.1	49.8	12.6	140	94	1336
B056-1	349	2.8	377818	1.41	11.2	46.1	11.8	213	367	3437
B060-1	36	0.6	374828	0.48	<2.6	<1.5	1.9	52	32	2164
B067-1	187	0.8	389903	0.99	<2.6	<1.5	2.3	136	191	1164
B067-2	4205	11.2	381151	1.53	3.9	<1.5	6.1	1896	986	1766
B068-1	376	4.2	341694	0.43	<2.6	1.5	1.5	152	255	940
B071-1	243	0.8	313944	0.39	<2.6	<1.5	2.1	187	486	1717
B076-1	3039	51.4	381409	0.35	3.1	<1.5	3.6	2146	1000	3162
B077-1	2759	49.4	320944	0.16	<2.6	<1.5	2.1	1698	951	3214
B078-1	1585	28.0	395805	0.17	3.3	<1.5	2.6	1026	474	2632
B080-1	298	1.4	301710	0.62	2.8	1.6	1.9	161	536	1139
B089-1	317	1.5	360061	3.23	<2.6	2.5	3.5	274	308	1049
B091-1	1032	5.8	336030	0.32	7.5	1.5	5.6	488	323	528
B094-1	879	4.6	310649	2.08	<2.6	1.7	1.8	440	623	12287
B095-1	81	1.7	342351	3.74	<2.6	<1.5	1.8	102	410	2461
B096-1	757	4.5	317133	1.14	<2.6	<1.5	2.1	449	634	19513
B098-1	700	4.4	381740	0.29	<2.6	<1.5	1.1	702	1480	1247
B100-1	1122	3.7	352209	1.06	3.7	6.2	2.8	615	978	2476
B101-1	394	6.8	344861	1.31	2.8	1.5	2.3	860	434	5750
B110-1	202	2.1	376782	0.66	2.9	<1.5	1.7	95	244	2029
B110-2	75	2.0	433709	1.05	2.6	1.5	2.1	85	71	2628
B111-1	120	3.3	365250	0.19	5.0	2.8	3.8	92	127	10466
B113-1	2377	9.1	399392	1.21	4.7	2.4	6.8	1623	1164	3978
B113-2	2279	12.5	334103	1.82	4.8	3.6	6.4	1384	1160	2993
B114-1	2440	12.1	350325	2.13	5.5	3.1	7.3	1335	1333	3361
B115-1	629	5.2	419020	1.74	4.8	3.3	7.4	477	329	3619
B116-1	1083	6.9	414016	1.29	4.4	2.4	7.9	938	458	4698
B117-1	3836	25.8	371212	1.12	5.7	3.4	11.0	2158	1915	2582
B118-1	2482	19.0	381389	1.03	6.4	3.0	9.5	1946	1186	2331
B119-1	1847	14.0	382511	1.70	5.1	2.7	7.9	1490	894	2189
B120-1	473	2.5	399659	1.43	4.6	10.3	5.2	428	550	2924
B120-2	357	2.6	314011	2.49	3.7	3.5	4.1	314	223	1991
B124-1	152	3.1	354325	0.95	4.5	2.3	3.6	123	429	6611
B124-2	89	1.9	381908	0.96	4.8	5.6	3.6	88	173	7372
B127-1	62	2.3	355000	0.55	3.9	2.8	4.5	75	400	2834
B139-1	1020	96.1	352456	2.14	7.5	8.4	10.8	600	556	732
B140-1	575	8.9	318299	1.11	8.8	13.3	9.3	553	575	888
B142-1	440	4.0	343491	1.26	8.5	11.2	8.9	386	522	976
B143-1	403	3.1	363397	1.17	9.7	12.6	8.8	299	340	954
B144-1	367	1.8	359309	0.73	9.0	18.8	7.4	270	322	1200
B146-1	142	<0.2	161163	0.92	9.6	4.5	7.8	126	161	584
B147-1	188	1.6	356791	1.28	8.3	11.0	8.0	89	361	1428
B147-2	151	2.0	366251	1.10	8.1	6.4	7.1	125	200	1405
B149-1	119	<0.2	158404	0.65	8.4	3.9	7.6	84	161	451
B152-1	791	5.9	402344	2.07	8.3	8.9	9.4	4235	301	1054
B154-1	871	7.8	394539	1.67	9.1	7.2	9.3	726	404	975
B155-1	666	6.9	397095	2.03	10.5	15.9	12.1	790	353	1164
B156-1	669	6.1	345920	0.70	9.1	4.9	10.1	506	359	1116
B157-1	351	0.2	111979	1.96	10.7	14.4	11.3	308	307	323
B162-1	166	<0.2	396388	0.66	9.4	4.7	10.4	151	131	2033
B163-1	559	0.3	377983	1.62	9.7	6.2	9.5	538	317	1922
B164-1	109	0.2	398785	0.36	9.7	4.5	8.3	132	115	2194

Die Konzentrationen der mit * gekennzeichneten Elemente stammen von ICP-MS-Messungen

(Anhang 3.1, fortgesetzt)

Alle Konzentrationen in µg/g. Die Konzentrationen sind NICHT karbonatfrei gerechnet!

Probe	Mn	Mo*	Na	Nb*	Pb*	Sc	Sn*	Sr	Ti	Zn
B051-1	13.5	0.83	89	2.32	7.0	0.09	0.82	230	9	72.2
B051-2	6.7	0.85	100	2.25	20.9	0.09	0.68	230	5	10.8
B052-1	71.8	0.66	87	3.62	19.8	0.07	1.42	57	242	44.4
B052-2	38.6	0.77	72	2.38	29.7	1.16	1.36	132	34	72.8
B052-3	58.5	0.53	162	0.97	114.7	1.26	1.32	56	173	247.5
B054-1	29.8	0.42	71	0.47	6.8	0.09	0.39	89	54	64.6
B056-1	19.2	0.39	111	0.35	24.4	0.08	0.37	421	24	74.0
B060-1	16.5	0.05	52	0.07	2.4	0.06	<0.17	326	3	8.7
B067-1	19.2	0.04	67	0.05	16.9	0.09	0.21	54	16	43.6
B067-2	66.6	0.12	94	0.45	63.1	0.92	1.80	55	213	64.3
B068-1	7.3	0.10	57	0.05	2.8	0.09	<0.17	65	28	21.5
B071-1	18.2	0.04	86	0.04	3.0	0.08	<0.17	136	9	29.3
B076-1	109.9	0.12	107	0.28	9.0	1.02	0.25	139	158	18.9
B077-1	70.2	0.06	162	0.17	1.8	0.12	<0.17	113	150	16.3
B078-1	96.2	0.08	151	0.13	0.6	1.27	<0.17	146	71	5.7
B080-1	25.9	0.03	61	0.04	8.1	0.07	<0.17	79	15	59.4
B089-1	40.7	0.09	62	0.06	27.7	0.86	0.25	60	18	75.9
B091-1	9.4	0.09	103	0.33	12.0	0.08	0.22	44	78	18.7
B094-1	17.0	0.05	92	0.11	29.6	0.07	<0.17	154	53	77.8
B095-1	15.8	0.06	70	0.04	19.3	0.07	<0.17	168	6	114.3
B096-1	30.9	0.03	150	0.10	17.1	0.08	<0.17	149	50	57.2
B098-1	38.9	0.04	161	<0.04	33.4	0.13	<0.17	77	60	67.3
B100-1	34.3	0.10	133	0.14	9.9	0.07	<0.17	116	93	64.7
B101-1	31.9	0.05	68	0.06	18.5	0.06	<0.17	148	19	67.4
B110-1	26.8	0.08	48	0.04	4.3	0.08	<0.17	111	10	59.3
B110-2	8.2	0.05	79	0.05	21.5	<0.06	<0.17	158	8	9.3
B111-1	4.7	0.14	140	0.14	0.6	0.88	<0.17	163	9	7.4
B113-1	48.3	2.10	148	0.50	19.8	0.93	0.71	177	149	130.3
B113-2	62.5	1.79	113	0.53	23.8	0.08	0.44	129	149	254.3
B114-1	53.8	2.02	180	0.67	37.4	0.95	0.46	138	155	287.1
B115-1	25.4	0.39	133	0.35	12.2	0.06	0.34	260	55	75.5
B116-1	37.8	1.16	180	0.41	7.9	1.05	0.39	244	89	62.1
B117-1	171.6	0.18	244	0.83	9.6	1.88	0.47	174	272	94.7
B118-1	177.5	0.19	217	0.61	13.7	1.86	0.59	170	146	131.2
B119-1	194.5	0.25	144	0.56	12.4	0.95	0.52	171	114	133.4
B120-1	42.5	0.14	136	0.32	13.9	0.08	0.42	164	43	283.2
B120-2	36.7	0.04	103	0.21	27.8	0.06	0.25	110	41	55.3
B124-1	30.4	0.12	121	0.13	11.9	0.06	0.20	152	14	135.3
B124-2	19.5	0.23	175	0.22	4.6	0.09	0.28	187	12	34.5
B127-1	26.1	0.14	110	0.08	9.0	1.03	<0.17	146	3	178.5
B139-1	54.1	0.39	535	1.54	32.7	0.68	<0.17	212	94	248.5
B140-1	76.1	0.45	107	0.65	12.5	1.45	0.98	138	53	26.3
B142-1	29.7	0.33	60	0.83	13.1	1.40	0.51	222	62	27.6
B143-1	27.6	0.45	56	0.64	14.4	0.50	<0.17	246	38	26.4
B144-1	12.7	0.40	58	0.66	8.8	0.84	0.69	171	47	14.7
B146-1	7.8	0.28	24	0.60	13.0	1.00	0.25	87	17	11.2
B147-1	11.6	0.22	155	0.38	8.1	1.45	<0.17	293	26	29.6
B147-2	9.1	0.26	124	0.34	10.9	0.90	0.22	243	12	23.5
B149-1	4.6	0.28	36	0.44	6.0	0.34	0.25	94	10	5.6
B152-1	72.7	0.61	90	0.76	25.2	1.36	0.57	57	62	43.2
B154-1	53.8	0.34	90	0.89	15.6	0.75	0.51	64	62	32.4
B155-1	44.6	0.50	99	1.08	41.2	0.57	0.80	155	90	58.9
B156-1	22.5	0.30	91	0.85	8.6	0.55	0.45	19	74	12.9
B157-1	11.5	0.33	41	1.27	28.4	0.41	0.88	16	49	14.6
B162-1	0.7	0.75	5273	0.37	6.1	<0.06	0.52	239	15	4.6
B163-1	20.0	0.59	751	0.90	43.6	1.62	0.79	151	68	44.8
B164-1	2.0	0.49	883	0.35	12.0	0.90	1.40	222	23	9.2

Die Konzentrationen der mit * gekennzeichneten Elemente stammen von ICP-MS-Messungen

Anhang 3.2: Elementkonzentrationen in Substratproben aus allen Arbeitsgebieten

Alle Konzentrationen in µg/g.

Probe	Al	Ba	Ca	Cd*	Co*	Cr*	Cu	Fe	K	Mg
G051-1	91	0.9	395715	0.17	4.1	2.1	4.1	102	19	3614
G052-1	51	0.6	398463	0.23	4.2	2.0	3.6	73	7	1419
G054-1	65	0.7	398690	0.24	3.4	2.1	4.8	67	4	1335
G056-1	126	1.5	395367	0.23	3.6	2.3	4.1	65	30	3632
G060-1	91	0.7	397328	0.20	3.6	2.8	3.3	93	36	2378
G067-1	94	<0.18	398134	0.28	4.1	2.3	4.2	53	26	1577
G068-1	145	0.7	397874	0.35	3.5	2.3	3.8	64	12	1896
G071-1	730	2.0	396736	0.35	3.5	2.3	3.8	519	153	2309
G076-1	533	0.8	396970	0.26	3.7	2.7	4.8	229	137	2054
G077-1	570	1.5	396731	0.26	3.5	2.2	5.5	411	183	2300
G078-1	866	8.5	396538	0.24	3.7	2.1	4.0	502	264	2015
G080-1	123	0.7	396782	0.28	3.4	2.4	3.5	108	27	2801
G089-1	170	<0.18	396818	0.35	2.8	2.9	3.0	147	35	2454
G091-1	57	0.6	397864	0.25	2.9	2.1	2.5	53	11	2033
G094-1	629	2.3	371869	0.34	2.9	3.3	3.2	298	306	21554
G095-1	629	2.3	371869	0.34	2.9	3.3	3.2	298	306	21554
G096-1	629	2.3	371869	0.34	2.9	3.3	3.2	298	306	21554
G098-1	77	0.4	395934	0.35	3.2	2.8	3.3	46	46	3253
G100-1	1147	2.3	394233	0.35	3.2	2.8	3.3	530	521	3370
G101-1	135	2.4	396242	0.30	3.5	2.9	2.9	170	46	2874
G110-1	121	<0.18	397878	0.19	2.9	2.9	2.8	44	61	1701
G111-1	121	<0.18	397878	0.19	2.9	2.9	2.8	44	61	1701
G113-1	1703	5.5	392512	0.21	3.6	5.9	3.6	998	729	4123
G115-1	108	1.1	395378	0.30	3.5	4.6	2.9	48	48	3507
G117-1	1362	10.4	395128	0.24	4.4	2.7	5.1	1155	584	2306
G120-1	245	1.7	396588	0.24	4.4	2.7	5.1	154	117	2378
G124-1	43	0.4	394341	0.26	3.6	2.8	3.8	26	23	4379
G127-1	249	1.4	395719	0.26	3.6	2.8	3.8	139	76	3174
G139-1	120	<0.18	399389	0.26	3.6	2.8	3.8	42	<1.70	663
G140-1	76	0.2	399033	0.32	9.0	39.0	9.5	76	5	915
G142-1	6	<0.18	398956	0.30	8.3	36.4	8.8	11	<1.70	1035
G152-1	703	<0.18	396913	0.32	9.2	39.7	9.8	300	178	1734
G155-1	132	<0.18	398243	0.36	10.3	46.5	11.1	117	20	1356
G156-1	21	<0.18	398858	0.26	7.4	33.6	7.9	24	20	1153
G157-1	6	<0.18	399343	0.31	8.4	38.1	9.0	59	<1.70	742
G162-1	117	<0.18	397471	0.33	9.1	40.3	9.7	87	28	1939

Die Konzentrationen der mit * gekennzeichneten Elemente stammen von ICP-MS-Messungen

(Anhang 3.2, fortgesetzt)

Alle Konzentrationen in µg/g.

Probe	Mn	Mo*	Na	Nb*	Pb*	Sc	Sn*	Sr	Ti	Zn
G051-1	7.3	0.15	84	<0.04	<0.04	<0.06	<0.06	343	1.9	3.83
G052-1	16.8	0.16	44	0.12	0.1	0.06	0.06	92	0.4	4.86
G054-1	19.0	0.12	47	0.11	0.2	0.08	0.10	94	2.2	5.17
G056-1	9.1	0.14	96	0.16	0.1	<0.06	0.10	550	4.0	4.60
G060-1	10.1	0.16	61	0.13	0.1	0.07	0.06	389	3.4	0.94
G067-1	7.1	0.17	53	0.14	0.1	0.07	0.06	72	4.0	2.32
G068-1	2.0	0.11	61	0.15	0.1	<0.06	0.07	118	12.1	1.83
G071-1	43.9	0.11	62	0.15	0.1	0.49	0.07	152	39.0	4.70
G076-1	50.4	0.19	87	0.19	0.3	<0.06	0.07	116	28.9	2.77
G077-1	58.4	0.20	129	0.20	0.3	<0.06	<0.06	135	31.3	5.18
G078-1	85.3	0.13	133	0.27	0.2	<0.06	0.09	132	45.6	5.58
G080-1	11.7	0.15	65	0.14	0.1	<0.06	0.08	237	7.4	11.09
G089-1	4.2	0.11	56	0.15	0.1	0.49	0.07	122	11.8	7.89
G091-1	3.8	0.13	46	0.13	<0.04	<0.06	0.06	116	0.7	3.67
G094-1	11.2	0.15	146	0.22	0.1	<0.06	0.20	214	38.4	3.82
G095-1	11.2	0.15	146	0.22	0.1	<0.06	0.20	214	38.4	3.82
G096-1	11.2	0.15	146	0.22	0.1	<0.06	0.20	214	38.4	3.82
G098-1	1.2	0.15	73	0.29	0.2	0.07	0.09	154	2.0	2.54
G100-1	13.8	0.15	97	0.29	0.2	<0.06	0.09	159	62.7	5.58
G101-1	12.5	0.17	76	0.14	0.1	<0.06	0.08	156	6.8	3.97
G110-1	3.1	0.13	80	0.12	0.2	0.07	<0.06	148	6.2	1.70
G111-1	3.1	0.13	80	0.12	0.2	0.07	<0.06	148	6.2	1.70
G113-1	27.8	1.32	112	0.54	0.1	0.53	0.18	192	125.4	4.48
G115-1	9.6	0.35	112	0.15	0.1	0.08	0.07	275	7.7	2.18
G117-1	151.6	0.24	126	0.40	0.4	0.86	<0.06	200	79.9	16.20
G120-1	13.1	0.24	78	0.40	0.4	0.08	<0.06	141	14.9	0.79
G124-1	13.9	0.21	129	0.21	0.2	0.07	0.07	190	0.7	1.64
G127-1	13.7	0.21	127	0.21	0.2	0.07	0.07	201	11.5	1.77
G139-1	11.0	0.21	19	0.21	0.2	<0.06	0.07	97	6.6	<0.51
G140-1	12.8	0.33	31	0.27	29.9	0.27	1.02	139	4.5	3.40
G142-1	2.9	0.31	1.4	0.25	13.1	0.52	0.85	354	0.5	2.14
G152-1	14.1	0.34	39	0.59	55.3	0.57	3.72	613	60.1	1.79
G155-1	7.3	0.38	29	0.51	30.4	0.64	1.15	146	3.0	2.67
G156-1	<0.24	0.28	38	0.28	0.1	0.93	0.09	18	<0.25	<0.51
G157-1	11.1	0.31	<4.7	0.26	22.1	0.46	0.86	50	0.9	1.88
G162-1	4.3	0.35	85	0.34	125	1.13	1.66	180	7.4	0.59

Die Konzentrationen der mit * gekennzeichneten Elemente stammen von ICP-MS-Messungen

Anhang 3.3:

Elementkonzentrationen in detritischen Komponenten ausgewählter Proben

Alle Konzentrationen in µg/g.

Probe	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg
G052	12235	262	41758	18.9	<0.6	47	133	9307	1266	1111
G064	53879	234	16472	7.5	28.8	149	135	30809	8588	5292
G081	753	571	134	<0.6	<0.6	6.3	94	11581	117	76
G097	33633	1844	31744	18.6	2.4	124	127	9114	13024	13914
G100	155675	359	2958	1.7	33.7	205	68	47269	62603	26841
G101	50317	545	18032	3.8	2.7	189	96	26580	18788	8671
G113	133585	446	2614	<0.6	33.3	111	83	64874	54167	19107
G153	27828	175	48980	1.0	12.5	65	206	155802	1671	2385
G155	97472	276	163264	<0.6	8.9	122	171	85354	17986	9923

Probe	Mn	Na	Ni	Pb	Sc	Sr	Ti	V	Zn	Zr
G052	207	1136	0.8	<6.5	<0.06	223	556	2.4	52	31
G064	135	916	78	105	18.0	37	3303	147	100	126
G081	12	938	58	<6.5	1.1	3.6	485	29	13	<0.45
G097	40	8269	34	15	4.7	41	1908	61	44	111
G100	129	1760	93	<6.5	13.7	70	7681	149	147	320
G101	70	2369	47	22	2.7	25	2625	84	141	133
G113	182	1726	149	38	15.5	64	7995	194	210	218
G153	68	802	180	<6.5	2.1	26	1311	199	472	43
G155	136	1597	143	<6.5	11.8	123	5407	346	296	190

Anhang 3.4:

Elementkonzentrationen in Biofilm- und Substratproben aus dem Dachsteingebiet

Alle Konzentrationen in µg/g.

Probe	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg
Biofilme (nicht karbonatfrei gerechnet)										
GG01	158	<0.18	385363	1.8	1.5	2.1	6.4	242	116	3046
GG02	152	<0.18	377043	1.2	1.3	0.7	1.0	159	65	1653
GG03	137	<0.18	386074	1.4	1.4	1.8	3.7	240	87	3133
GG04	330	3.7	377043	0.9	1.1	1.3	1.0	206	109	4633
GG05	294	<0.18	386015	1.5	1.4	1.4	2.4	323	184	3275
GG06	10541	20.8	350496	2.9	2.6	4.1	5.1	3952	4386	6249
GG07	2369	5.7	372688	2.8	1.9	2.1	1.8	1404	674	3053
GG08	2361	5.3	384950	2.2	1.6	<0.56	2.6	1200	718	2533
GG09	3942	6.9	374590	1.7	1.6	1.2	3.3	1634	1676	5259
GG10	376	1.3	377043	1.2	1.1	0.8	2.4	264	225	3363
GG11-1	579	0.5	374801	2.1	1.6	0.6	2.0	382	373	3750
GG11-2	2222	6.5	377043	1.2	1.6	1.1	1.8	1040	706	3159
GG12	589	1.6	380319	2.6	1.5	<0.56	2.4	458	224	3014
GG13	87	<0.18	377609	1.9	1.3	0.7	1.7	166	150	2374
SL01	1273	3.6	377043	1.3	1.3	<0.56	1.9	740	459	4960
SL02	1537	2.9	385013	1.5	1.7	1.2	2.4	882	593	4112
SL03	3052	11.0	379417	2.1	1.8	1.5	10.7	1638	945	5246
SL04	749	2.2	377043	2.1	1.2	<0.56	3.7	467	511	3462
SL05	1172	4.1	377043	2.4	1.5	0.9	4.9	1038	546	4444
SL06	366	1.5	386793	2.0	1.5	0.9	1.9	591	132	3710
SL07	258	1.3	389493	1.8	1.6	<0.56	8.2	434	180	3831
SL08	986	0.9	387438	3.1	1.6	1.1	1.9	893	405	4974
SL09	1114	2.9	348123	3.0	1.6	<0.56	2.5	920	671	3960
SL10-1	314	<0.18	363379	3.2	1.4	1.3	1.5	245	309	3267
SL10-2	313	<0.18	374212	2.2	1.5	1.0	2.0	261	255	3490
Substrate										
GG02	111	<0.18	377239	1.2	1.2	<0.56	<0.76	112	61	2924
GG04	65	7.1	376254	0.9	1.0	<0.56	<0.76	151	53	3722
GG06	346	<0.18	377473	1.2	1.2	<0.56	<0.76	286	163	5629
GG07	198	<0.18	383002	1.3	1.3	<0.56	<0.76	161	99	3804
GG08	281	<0.18	376868	1.1	1.1	<0.56	<0.76	155	131	3271
GG09	371	<0.18	376637	1.3	1.6	<0.56	<0.76	253	169	4822
GG11	50	<0.18	378879	1.3	1.2	<0.56	<0.76	59	40	3964
GG12	79	<0.18	382678	1.6	1.4	<0.56	<0.76	87	51	2951
GG13	3	<0.18	385120	1.6	1.5	<0.56	0.8	66	17	2365
SL01	371	<0.18	377312	1.2	1.4	<0.56	<0.76	248	189	5827
SL02	263	<0.18	377175	1.0	1.1	2.5	<0.76	198	132	4418
SL05	669	1.7	377802	1.6	1.4	<0.56	<0.76	547	341	4203
SL06	120	<0.18	382947	1.5	1.3	2.6	<0.76	220	71	3976
SL07	197	<0.18	381249	1.5	1.3	0.7	<0.76	234	107	4007
SL10	118	<0.18	377799	1.4	1.0	0.8	<0.76	91	70	4135

(Anhang 3.4, fortgesetzt)

Alle Konzentrationen in µg/g.

Probe	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Sc	Sr	Ti	Zn
Biofilme (nicht karbonatfrei gerechnet)									
GG01	12.3	1.4	240	5.0	27.0	0.24	162	23.3	75.9
GG02	9.3	1.0	130	2.7	8.8	0.11	71	9.8	9.6
GG03	15.9	1.0	200	4.9	13.8	0.20	195	33.8	39.3
GG04	6.1	2.7	107	2.4	13.2	0.11	161	18.9	8.5
GG05	23.4	3.1	217	3.5	12.8	0.18	182	16.5	23.8
GG06	48.7	2.2	384	7.2	40.4	2.12	258	449.7	70.3
GG07	49.1	2.7	190	5.1	57.7	0.59	169	142.6	63.9
GG08	42.0	2.7	193	4.2	27.2	0.56	143	136.7	62.1
GG09	19.6	3.7	305	5.4	33.0	0.77	197	189.0	12.2
GG10	14.7	2.2	289	2.8	16.7	0.10	195	43.7	39.6
GG11-1	15.3	1.9	263	4.6	16.1	0.32	190	41.5	23.7
GG11-2	26.6	1.9	158	2.7	14.1	0.40	142	121.6	21.3
GG12	36.5	2.8	188	3.0	34.1	0.29	147	50.8	37.6
GG13	27.0	2.5	273	3.2	13.9	0.11	155	7.1	33.1
SL01	29.1	2.0	208	3.1	12.1	0.34	236	72.7	15.1
SL02	30.4	3.4	234	4.8	18.2	0.49	282	98.8	10.3
SL03	45.4	3.5	303	6.7	22.1	0.66	192	167.3	48.6
SL04	26.9	2.2	208	3.7	40.6	0.20	178	54.8	53.6
SL05	73.6	2.7	253	3.8	29.9	0.52	253	87.1	29.3
SL06	21.8	3.0	203	3.1	27.6	0.26	223	26.2	16.2
SL07	25.5	2.4	233	4.2	18.8	0.18	180	22.9	20.3
SL08	37.2	2.8	276	4.1	45.8	0.43	204	67.6	33.5
SL09	37.3	3.4	262	4.4	27.5	0.61	162	62.5	77.3
SL10-1	33.4	2.6	214	4.2	36.1	0.33	154	39.3	80.6
SL10-2	17.3	2.0	308	3.5	24.8	0.23	161	100.1	52.2
Substrate									
GG02	6.6	1.5	133	2.1	4.2	0.11	167	4.5	<0.51
GG04	11.0	2.2	233	2.5	3.2	0.06	222	1.8	10.7
GG06	10.6	1.9	223	3.0	10.5	0.19	275	9.9	<0.51
GG07	11.6	1.2	179	2.2	5.2	0.17	193	10.5	<0.51
GG08	10.5	1.9	154	1.6	5.4	0.22	219	12.9	<0.51
GG09	8.3	2.0	210	4.1	16.8	0.35	254	15.0	<0.51
GG11	4.0	3.0	207	2.0	17.6	0.15	221	1.6	5.5
GG12	11.4	1.4	144	2.2	8.5	0.18	154	4.0	11.7
GG13	13.6	2.4	148	3.3	10.6	0.13	170	0.0	4.5
SL01	17.2	2.6	198	2.3	14.0	0.25	239	21.3	1.1
SL02	9.6	1.0	173	2.8	10.8	0.16	302	13.4	<0.51
SL05	31.8	1.4	184	2.9	14.0	0.35	307	31.4	3.4
SL06	5.8	2.3	174	3.1	8.7	0.13	227	3.7	<0.51
SL07	8.9	2.2	159	2.0	5.8	0.10	198	10.2	4.1
SL10	5.0	2.0	211	2.4	5.3	0.21	202	4.2	2.9

Anhang 3.5:

Elementkonzentrationen in Boden- und Sedimentproben vom Untersberg

Alle Konzentrationen in µg/g.

Probe	Al	Ba	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Fe
KO 0-3	7426	44	25998	2.55	13.6	2.6	6.5	14.8	5028
KO 3-6	13728	65	33101	3.52	19.2	4.7	7.4	13.0	8694
SED 1	6883	31	303397	2.93	9.0	3.5	4.3	18.1	4727
SED 2	30630	113	131131	4.33	52.1	8.9	21.0	12.8	21476
KU 0-5	25318	91	38584	4.65	30.6	5.7	26.1	23.2	14084
KU 5-10	24107	84	42353	4.53	29.7	5.1	41.0	20.5	13253
KU 10-15	23872	81	46039	4.75	29.9	5.8	39.4	18.4	13157
KU 15-20	25140	82	48814	4.49	29.3	5.3	40.6	17.6	13690
KU 20-25	28740	87	53409	4.15	33.2	5.8	45.9	16.5	15803
KU 25-30	34321	98	48312	3.76	42.0	6.9	54.5	16.9	18563
KU 30-35	39637	105	50790	3.92	47.0	7.4	63.5	17.8	21640
SED1-MOOS	5452	26	187497	2.47	4.9	3.0	16.2	19.2	4209
	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Nb	Ni	Pb
KO 0-3	1709	7.2	1467	175	1.06	513	66	4.8	105
KO 3-6	1918	13.5	1606	155	0.34	931	120	9.1	159
SED 1	1628	8.8	3877	121	2.16	2802	54	9.0	158
SED 2	4502	33.7	5094	799	2.25	3537	307	13.0	114
KU 0-5	3912	30.2	3061	282	1.55	1313	188	15.1	355
KU 5-10	3529	28.5	2796	302	1.33	947	173	14.5	329
KU 10-15	3380	28.0	2747	286	1.28	875	170	13.4	302
KU 15-20	3428	29.9	2843	264	1.18	901	178	12.9	280
KU 20-25	3767	35.2	3176	227	1.98	970	204	15.3	232
KU 25-30	4322	43.1	3671	202	1.24	1091	244	16.6	176
KU 30-35	4807	51.7	4207	216	2.51	1159	280	19.3	138
SED1-MOOS	1651	6.1	2579	148	1.93	605	44	7.8	201
	Sc	Sn	Sr	Ti	Y	Zn	Zr	S (%)	C _{org} (%)
KO 0-3	1.6	7.9	37	557	3.9	218	15.4	0.30	41.3
KO 3-6	2.9	9.9	50	1005	7.3	155	28.7	0.34	38.7
SED 1	1.5	31.8	152	442	4.3	270	16.1	0.14	2.3
SED 2	7.2	18.2	162	2578	23.1	147	71.8	0.16	7.8
KU 0-5	5.1	15.2	86	1593	13.3	246	44.1	0.41	33.5
KU 5-10	4.8	11.5	83	1467	13.0	195	42.1	0.44	34.9
KU 10-15	4.9	11.0	83	1425	13.0	158	42.4	0.44	34.2
KU 15-20	5.1	12.2	87	1488	13.9	124	43.7	0.44	34.1
KU 20-25	5.8	13.7	98	1718	15.9	102	48.4	0.42	32.1
KU 25-30	7.0	7.0	111	2059	19.2	82	57.8	0.40	31.3
KU 30-35	7.9	11.2	127	2367	21.9	68	64.0	0.36	29.3
SED1-MOOS	1.2	28.8	100	364	3.9	237	12.4	n.b.	n.b.

n.b. = nicht bestimmt

Anhang 3.6:

Konzentrationen organischer Säuren in Biofilmproben (HPLC-Analytik)

Biofilmproben				Substratproben	
Probe	Oxalsäure (µg/mg)	Maleinsäure (ng/mg)	Fumarsäure (ng/mg)	Probe	Oxalsäure (µg/mg)
SL01	0.06	n.b.	n.b.	SL01	0.06
SL02	0.32	n.b.	n.b.	SL02	0.06
SL03	0.33	n.b.	n.b.		
SL04	0.62	n.b.	n.b.		
SL05	0.60	n.b.	n.b.	SL05	0.07
SL06	0.43	n.b.	n.b.		
SL07	0.30	n.b.	n.b.	SL07	0.06
SL08	0.72	n.b.	n.b.		
SL09	1.18	n.b.	n.b.		
SL10	1.54	n.b.	n.b.	SL10	0.05
GG01	0.40	0.23	n.b.	GG02	0.08
GG02	0.39	n.b.	n.b.		
GG03	0.30	0.48	n.b.		
GG04	0.23	n.b.	n.b.	GG04	0.06
GG05	0.35	n.b.	n.b.	GG06a	0.08
GG06	0.25	n.b.	n.b.	GG06b	0.06
GG07	0.53	0.56	0.91	GG07	0.07
GG08	0.38	n.b.	n.b.	GG08	0.07
GG09	0.26	n.b.	n.b.	GG09	0.06
GG10	0.35	0.69	n.b.		
GG11	0.28	n.b.	n.b.	GG11	0.06
GG12	0.63	0.76	n.b.	GG12	0.06
GG13	0.96	3.67	n.b.	GG13	0.07
B071	1.99	148.5	22.3		
B080	0.24	112.5	16.3		
B080a	2.09	117.3	12.7	S081	0.06
B094	1.44	40.4	18.4	S094	0.06
B096	1.62	46.4	7.4		
B098	1.68	72.7	13.5		
B101	1.16	36.8	35.1	S101	0.06
B113	1.32	13.0	0.9	S113	0.06
B124	0.71	3.5	n.b.	S123	0.06
B139	0.98	11.7	2.5	S139	0.07
B143	0.83	9.8	0.7	S143	0.04
B146	1.17	15.1	1.5		
B147	2.07	2.4	27.5	S147	0.05
B147a	1.26	25.7	2.66		
B152	2.92	9.4	n.b.		
B154	3.57	38.3	n.b.	S153	0.06
B155	1.97	1.4	n.b.	S155	0.06
B157	2.95	79.9	n.b.		
B157a	5.54	70.7	n.b.	S157	0.05

Anhang 4: Abkürzungserklärungen

A	Anteil
amu	atomic mass unit (Atommasse)
AU	absorption unit (Absorptionseinheit)
C	Konzentration
Cc	Calcit
COM	Centre d'Océanologie Marseille
E	Osten
EDTA	ethyl diamin tetra acetic acid
EF	enrichment factor (Anreicherungsfaktor)
EMS	Elektronenstrahl-Mikrosonde
EPS	Extrazelluläre polymere Substanzen
FE-REM	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop(ie)
HPLC	high performance liquid chromatography (Hochdruck Flüssigkeitschromatographie)
i. e.	<i>id est</i>
ICP-MS	inductively coupled plasma mass spectrometry
ICP-OES	inductively coupled plasma optical emission spectrometry
IGDL	Institut für Geologie und Dynamik der Lithosphäre
IMG	Institut für Mikrobiologie und Genetik
IR	Infrarot
LASER	light amplification (by) stimulated emission (of) radiation
M	Masse
N	Norden
n.b.	nicht bestimmt
p	probability (Wahrscheinlichkeit)
PE	Polyethylen
ρ	Dichte
R _A	Akkumulationsrate
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RF	relativer Fehler
S	Süden
σ	Standardabweichung
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskop(ie)
TS	Trockensubstanz
UV	Ultraviolett
V	Volumen
vs.	<i>versus</i>
W	Westen
WG	Wassergehalt

Danksagung

Für die Gelegenheit, an solch einem interessanten Projekt mitarbeiten zu dürfen, und das noch bei vorbildlicher Betreuung und in exzellentem Arbeitsklima bedanke ich mich aufs herzlichste bei Jürgen Schneider und Hans Ruppert!

Ohne die engagierte und interessierte Mitarbeit von Birgit Röring hätte die Arbeit nicht in dieser Form entstehen können. Dafür vielen Dank!

Eine wertvolle Bereicherung in fachlicher und persönlicher Hinsicht war die Zusammenarbeit mit Michael Hoppert und Christine Flies, bei denen ich mich herzlich bedanke!

Für Hilfe und Anleitung bei meinem Vortasten in biologisches Neuland, bei taxonomischen, physiologischen und ökologischen Fragestellungen bedanke ich mich bei Therese Le Campion (Univ. Marseille), Katja Sterflinger (Univ. Oldenburg/Wien), Roman Türk (Univ. Salzburg), Burkhard Büdel, Bettina Weber und Claudia Scherr (Univ. Kaiserslautern), Bettina Günzl (Univ. Göttingen) und Stjepko Golubic (Univ. Boston).

Siegfried Eins sei für seine wertvolle Hilfe bei der Bildanalyse herzlich gedankt.

Innerhalb der Fakultät für Geowissenschaften und des SFB 468 standen mir eine Vielzahl von Kollegen und Kolleginnen mit ihrem know-how helfend zur Seite: Andreas Glasow, Karin Eusterhues, Thomas Weiss, Andreas Möller, Klaus Simon, Andreas Kronz, Sabine Schlabach, Ulrich Bielert, Till Heinrichs, Olaf Jacke, Betty Schmickler, Annette Dathe, Hartmut Heinrichs, Jochen Hoefs, Gernot Arp, Siegfried Siegesmund, Arne Pallentin, Michael Sosnitza, Ute Voland, Harald Tonn und Christian Reutel. Ihnen allen ein großes Dankeschön!

Außerdem gilt mein Dank auch allen Kolleginnen und Kollegen an der Fakultät für Geowissenschaften in Göttingen, die mit Humor, positiver Einstellung, Kontakt- und Kommunikationsfreude zu einem angenehmen und konstruktiven Arbeitsklima beitrugen.

Dem Österreichischen Alpenverein danke ich für die freundliche Unterstützung bei der Recherche in seinem Innsbrucker Archiv.

Diese Arbeit wurde als Teilprojekt A 2 im SFB 468 durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert, wofür ich mich bedanke.

Meiner Frau Daniela danke ich für ihre moralische Unterstützung, ihr Verständnis und ihren Optimismus während manch anstrengender, hektischer und entmutigender Phase meiner Dissertation.

Lebenslauf

Ich, Wolfhart Pohl, wurde am 25. Januar 1967 in Wien geboren. Ich bin österreichischer Staatsbürger. Von 1972 bis 1977 besuchte ich Grundschulen in Australien, Rwanda (Afrika), Wien, Melk und St. Michael (alle Österreich), anschließend Gymnasien in Leoben (Österreich) und Braunschweig. Von Juli 1984 bis Juni 1985 hielt ich mich als Austauschschüler in den USA auf, wo ich 1985 das amerikanische High-School-Diplom erwarb. Meine Abiturprüfung legte ich 1987 am Wilhelm-Gymnasium in Braunschweig ab.

Nach einem Jahr Wehrdienst in Österreich begann ich 1988 mit dem Studium der Geologie und Paläontologie in Göttingen. Im Wintersemester 1989/1990 legte ich die Vordiplomprüfung ab. Nach Anfertigung meiner Diplomkartierung und -arbeit mit dem Titel „Stratigraphie und Struktur des Kapilimikwa Quarzite im Lwabono Gebiet (Luswishi Dome, Katanga Orogen), Nordwest-Zambia“ schloß ich mein Studium im Wintersemester 1992/1993 mit der Diplomprüfung ab.

Von Februar 1993 bis Mai 1997 arbeitete ich als Projektgeologe, Projektleiter und Niederlassungsleiter in umwelt-, hydro- und ingenieurgeologisch ausgerichteten Planungsbüros in Heidelberg, Bochum und Berlin.

Seit Juni 1997 bin ich im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Sonderforschungsbereiches „Wechselwirkungen an geologischen Grenzflächen“ als wissenschaftlicher Mitarbeiter mit dem Ziel der Promotion beschäftigt. Das von mir mitbearbeitete Teilprojekt befaßt sich mit den Wechselwirkungen zwischen Karbonatgesteinen und Mikroorganismen und deren morphologischen und (umwelt-) geochemischen Konsequenzen.