

## OFICI DE NATURALISTA

# Estudi de la relació entre les menes metàl·liques, els seus productes d'alteració i els líquens que les colonitzen \*

Joan Martínez i Bofill\*\*, Ester Gaya i Bellés\*\*\*, Carles Canet i Miquel\*\*, Mireia Guàrdia i Tosal \*\* & Núria Casanovas i Martí\*\*

Rebut: 18.04.96  
Acceptat: 18.11.96

## Resum

Els minerals de les menes metàl·liques i les seves alteracions poden ser colonitzats per líquens. S'han estudiat tres mineralitzacions en detall, seleccionades d'entre dinou mineralitzacions colonitzades. Se cita per primer cop a la Península Ibèrica el líquen *Micarea sylvicola* (Flotow) Vězda & V. Wirth. S'ha comprovat també el creixement d'*Acarospora veronensis* directament sobre zinkenita, amb un elevat contingut en Pb i Sb al seu interior, i d'*Acarospora smaragdula* sobre calcopirita. *Lecanora dispersa* creixia selectivament seguint vetes de siderita. Per tant, alguns líquens suporten bé substrats amb composicions riques en metalls pesants, que poden quedar parcialment incorporats pel líquen. S'ha elaborat un catàleg florístic de tots els líquens estudiats, relacionant-los amb el substrat geològic que colonitzen.

**MOTS CLAU:** líquen, metall, mineral, bioindicador, contaminació, prospecció.

## Abstract

**Study of the relation between ore minerals, their alteration products and lichenic communities.**

Ore minerals and their alterations can be colonized by lichens. In the studied areas, nineteen ore deposits have been found colonized by lichens. From them, three selected deposits have been studied in detail. The lichen *Micarea sylvicola* (Flotow) Vězda & V. Wirth has been recorded in the first time in the Iberian Peninsula. The following observations could be pointed out: *Acarospora veronensis* grows directly on zinkenite, showing elevated concentrations of Pb and Sb; *A. smaragdula* is installed on calcopyrite, and *Lecanora dispersa* grows selectively along siderite veins. Therefore, some lichens can perfectly endure substrata with compositions rich in heavy metals, as these may remain assimilated by the lichen. A floristic catalogue of all the species studied has been elaborated, relating them with the geological substratum colonized.

\*\* Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Facultat de Geologia (UB). Martí Franqués, s/n. E-08028. Barcelona.

\*\*\* Departament de Biologia Vegetal (Unitat de Botànica). Facultat de Biologia (UB). Av. Diagonal, 645. E-08028. Barcelona.

\* Resum del treball guardonat amb el 1r Premi de Mineralogia per a Estudiants Universitaris.

**KEYWORDS:** lichen, ore minerals, bioindicators, prospection, contamination.

## Resumen

**Estudio de la relación entre las menas metálicas, sus productos de alteración y los líquenes que las colonizan.**

Las menas metálicas y sus productos de alteración pueden ser colonizadas por líquenes. Se han estudiado tres mineralizaciones en detalle, entre diecinueve mineralizaciones colonizadas. Entre los resultados, tenemos la primera cita en la Península Ibérica del líquen *Micarea sylvicola* (Flotow) Vězda & V. Wirth. También se ha comprobado el crecimiento de *Acarospora veronensis* directamente sobre zinkenita, y la presencia de elevadas concentraciones de Pb y Sb en el talo. *A. smaragdula* se observó sobre calcopirita. *Lecanora dispersa* crecía siguiendo de forma selectiva las vetas de siderita. Por lo tanto, algunos líquenes soportan bien sustratos con composiciones ricas en metales pesados, que pueden quedar parcialmente incorporados al líquen. Se ha elaborado un catálogo florístico con todos los líquenes estudiados, relacionándolos con el sustrato geológico colonizado.

**PALABRAS CLAVE:** líquen, mineral, metales, bioindicador, contaminación, prospección.

## 1. Introducció

Els minerals metàl·lics i les seves alteracions poden ser colonitzats per líquens. Els líquens són organismes simbiòtics compostos de fongs (micobiont) i d'algues verdes o cianobacteris (fotobiont). Els líquens són importants constituents de la vegetació de gran part dels ecosistemes del món. Inclouen al voltant de 17000 espècies (Hawksworth *et al.*, 1995).

Concretament, els líquens saxícoles crustacis estableixen un contacte molt íntim amb el substrat colonitzat, i això facilita l'absorció dels seus components. L'absència de mecanismes d'excreció fa gairebé impossible que els líquens es deslliurin dels metalls que poden rebre del substrat, de l'aigua i, fins i tot, de l'aire. En aquest darrer aspecte són nombrosos els estudis que s'han fet sobre les concentracions de metalls, patrons de deposició en líquens a les àrees que envolten els focus de pol·lució. Alguns exemples rellevants són: Ferry *et al.* (1973), Nieboer & Richardson (1981), Puckett (1988), Nimis (1990), els treballs de Gasparo (1989), Gasparo *et al.* (1989), o estudis més recents com els de Garty (1993) i Nimis, Castello & Perotti (1993), entre d'altres.

Però, el nostre treball no se centra en els metalls al·loctons, sinó en l'aportació de metalls a partir del propi substrat. En aquest camp, potser la millor evidència que alguns líquens són tolerants als metalls ve dels estudis fets en comunitats desenvolupades en mines abandonades (Nash, 1989). Malgrat tot, hem d'indicar que hi ha poca informació detallada sobre la resposta de líquens saxícoles a concentracions elevades de metalls pesants (Alstrop & Hansen, 1977). En tenim algunes referències, com els estudis de Lounamaa (1956) a Finlàndia, on trobà líquens que creixien sobre roques amb inusuals quantitats de Cu i que tenien un elevat contingut d'aquest metall. Rune (1953) a Suècia, i Ritter-Studnička & Klement (1968) a Bòsnia, feren notar que les roques mostrejades portaven tant líquens silíceols com calcícoles, però que es caracteritzaven per la seva pobresa d'espècies. Segons Rune això es podia deure als nivells tòxics de Ni i Cr.

Lange & Ziegler (1963) trobaren que *Acarospora sinopica* (Wanlinb. ex Ach) Körb

apareixia en escòries de Fe en el Harz, Alemanya, acumulant grans quantitats de Fe (55000 ppm) i Cu (1100 ppm), aparentment sense perjudici. Poelt & Ulrich (1964) també han estudiat les associacions de líquens tolerants en metalls pesants, en escombreres de mines antigues del Harz.

Noeske *et al.* (1970) trobaren més de 14400 ppm de Fe en *A. smaragdula* en mines també del Harz. Purvis (1988) estudià la influència de les mineralitzacions de Cu en aquesta mateixa espècie.

Les dades de Wirth (1972), Creveld (1981) i Sancho (1986) ens han estat útils especialment per a interpretar les comunitats de líquens tolerants als metalls pesants, que són notables pel nombre de tàxons especialitzats que comprenen. Els líquens que apareixen en substrats metal·lífers, a més de poder acumular els metalls, formen associacions que reflecteixen la variació en el contingut de metalls inclosos en el substrat. Així, l'especificitat per aquests substrats d'algunes espècies fa que presentin distribucions disjunctes (Nash, 1989).

La idea d'aquest treball parteix del nostre coneixement d'antigues explotacions mines riques en metalls pesants, on els desenvolupament de plantes superiors es veu frenat per la toxicitat d'aquests elements, cosa que afavoreix l'aparició de líquens. Llur identificació permetria d'establir l'afinitat entre certes espècies i substrats amb continguts anòmals d'elements pesants.

L'objectiu bàsic d'aquest estudi consisteix a augmentar el coneixement de la flora líquènica que es desenvolupa en aquests hàbitats i, en la mesura del possible, intentar establir alguna correlació qualitativa entre els tàxons identificats i el substrat que colonitzen. Partint sempre de la hipòtesi que els metalls pesants són tòxics en diferent mesura per a les diverses espècies de líquens i que, en conseqüència, les més resistents

resulten afavorides en la seva competència amb les més sensibles. Aquelles jugarien un paper bioindicador si s'establís la correlació entre el llistat d'espècies trobades i el contingut qualitatiu de metalls del substrat. Així doncs, les possibles conseqüències d'un estudi més acurat serien, entre d'altres: *a*) avaluació de l'ús dels líquens com a indicadors ecològics, agents recuperadors de zones contaminades, indicadors de contaminació d'aigües subterrànies i prospecció minera; *b*) millora del coneixement de la biodiversitat; *c*) contribució a la detecció de paratges d'interès biològic i geològic mereixedors de mesures de protecció.

## 2. Material i mètodes

El caràcter multidisciplinar d'aquest estudi obliga a l'ús de diverses metodologies, que es detallen a continuació:

### 2.1. Treball de camp

Es van seleccionar en primer lloc mines ben estudiades, que fossin representatives de zones distants entre elles, amb condicions climatològiques diferents i en les escombreres de les quals fos possible trobar amb facilitat minerals metàl·lics. Les que ens van semblar més adients i representatives per a començar aquesta investigació, van ser objecte d'un estudi més acurat, tot i que la nostra voluntat és estendre aquest treball a tantes mineralitzacions com sigui possible.

Van ser mostrejades tres escombreres de mina: mina de Cu del Barranc Fondo (Cornudella, Priorat); mines de Pb de Sant Antoni (Ribes de Freser, Ripollès), i mina Atrevida de Ni-Co-Pb-Zn-Cu-Ag, vora Vimbodí (Conca de Barberà) amb recollida de substrat rocós portador de líquens.

### 2.2. Treball de laboratori

Per a la identificació de minerals i roques, es van emprar els mètodes següents: identificació *de visu*, microscòpia de llum transmesa i reflectida, difracció de pols de raigs X i microscòpia electrònica amb analitzador d'energies.

Per a la identificació dels líquens: estudi macroscòpic de l'aspecte morfològic del tal·lus i de les estructures reproductores, estudi microscòpic de les estructures vegetatives i reproductores. S'han utilitzat les claus de determinació de Clauzade & Roux (1985) i de Purvis *et al.* (1992).

Per a la relació líquen-mineral: *visu* i microscòpia electrònica amb analitzador d'energies.

## 3.3. Resultats. Descriptiva mineral i líquènica. Relació mineralitzacions-líquens

### 3.1. Localitats estudiades

#### Mina del Barranc Fondo

Paratge: Barranc Fondo

Terme municipal: Cornudella (Priorat)

Coordenades UTM: x: 325500 y: 4565500 z: 700

Es tracta d'una explotació de Cu, avui abandonada, que va ser activa a començament de segle. És un conjunt de filons situat a les muntanyes de l'Alt Priorat, al S de Cornudella, que s'emplaça segons falles N-S. Es troba en el contacte entre les pissarres d'edat carbonífera de la unitat d'Ulldemolins i els granits postherzinians. En aquesta zona els materials estan fortament fallats i plegats, per l'efecte successiu de les orogènies herziniana i alpina. Tots aquests materials estan travessats per dics de porfir. El filó, de gruix variable, es disposa segons la direcció N-S.

#### Mina de Sant Antoni

Paratge: Ermita de Sant Antoni

Terme Municipal: Ribes de Freser (Ripollès)

Coordenades UTM: x: 430700 y: 4684000 z: 1250

La zona es troba situada en el Pirineu axial. En la zona entre Rocabrana i Ribes de Freser, els materials de l'Ordovicià superior contenen abundants intercalacions de roques volcàniques. Hi predominen les roques piroclàstiques, mentre que les laves i les roques intrusives subvolcàniques associades són poc abundants. En aquest sector afloren roques del Permià, discordants per sobre dels materials del sòcol herzinia, que són majoritàriament volcàniques. En els encavalcaments d'edat alpina estan involucrats els materials de la cobertora alpina i també els del sòcol herzinia. Dins dels materials vulcanosedimentaris de l'Ordovicià superior situats als voltants de l'ermita de Sant Antoni de Ribes es troben mineralitzacions de zinc, plom i antimoni, acompanyades de siderita i quars. Es tracta de ciment de bretxes o de petits filons de direccions variables.

#### Mina Atrevida

Paratge: Bosc de Poblet, Muntanyes de Prades

Terme municipal: Vimbodí (Conca de Barberà)

Coordenades UTM: x: 339000 y: 4580500 z: 1090

Els minerals i roques que han estat explotats amb regularitat en el bosc de Poblet (fins al 1977) són baritina, plom, plata i coure, granit per a la construcció, galena argentífera i pissarres ampelíiques. Les mostres recollides, provenen del complex miner anomenat mina Atrevida, que és un filó principalment de baritina, que es localitza en un pla de falla que posa en contacte materials vermells del Triàsic (gresos del Buntsandstein) amb materials del sòcol paleozoic (gresos del Carbonífer). Segons Melgarejo (1987), la baritina és l'últim

mineral que s'ha explotat recentment en aquesta mina, encara que antigament s'hi explotaren minerals de plom, plata, níquel i cobalt. Amb la baritina es troben altres minerals d'origen hidrotermal, com ara esfalerita, galena, minerals de coure (calcopirita, calcocita), minerals de plata i sulfurs i arseniurs de níquel i cobalt. A més, apareixen les seves corresponents alteracions: malaquita, atzurita, farmacolita, eritrina, tirolita, piromorfita, etc...

### 3.2. Relació mineral-liquen, catàleg de líquens

#### Mina del Barranc Fondo

Els components de la mineralització són quars  $\text{SiO}_2$ , calcopirita  $\text{CuFeS}_2$ , pirita  $\text{FeS}_2$ , covel·lina  $\text{CuS}$ , estannita  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ , casiterita  $\text{SnO}_2$ , bornita  $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$ , calcosina  $\text{CuS}_2$ , scheelita  $\text{CaWO}_4$ , siderita  $\text{FeCO}_3$ , i clorita  $(\text{Mg, Fe})_3(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Mg, Fe})_3(\text{OH})_6$ . La quantitat de calcopirita trobada a les mostres és força elevada, aproximadament un 1 %. Amb tot i això, és més abundant la pirita (2-3 %).

Les escumbreres d'aquesta mina es troben colonitzades per comunitats líqueni-ques ben desenvolupades i diversificades, tant pel que fa als tàxons com a les morfologies. Hi hem observat la presència de líquens que s'instal·len directament sobre sulfurs i minerals d'origen hidrotermal.

**Mostra 1:** *Acarospora smaragdula* sobre calcopirita alterada a calcosina.

**Mostra 2:** *Lecanora dispersa* seguint una veta de siderita, que es troba parcialment alterada (Fig. 1).

**Mostra 3:** *Lepraria incana* sobre calcita i granit, amb clorites d'alteració.

**Mostra 4:** *Buellia chlorophaea*, que s'instal·la sobre un substrat de pirita.

#### Mina de Sant Antoni

Els minerals que hem determinat a les mostres de la mina de Sant Antoni són:

**Primaris:** Zinkenita  $\text{Pb}_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}$ , Bournonita  $\text{PbCuSbS}_3$ , Robinsonita  $\text{Pb}_7\text{Sb}_{12}\text{S}_{25}$ , Tetraedrita  $(\text{Cu, Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , Boulangerita  $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ , Estibina  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , Arsenopirita  $\text{FeAsS}$ , Pirita  $\text{FeS}_2$ , Galena  $\text{PbS}$ , Esfalerita  $\text{ZnS}$ , Quars  $\text{SiO}_2$ .

**Secundaris:** Òxids de ferro, Caolí  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , Goethita  $\text{FeO}(\text{OH})$ , Jarosita  $\text{KFe}^{+3}(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}$ , Plumbojarosita  $\text{PbFe}^{+3}(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}$ , Bindheimita  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_6(\text{O, OH})$ , Cervantita  $\text{Sb}_{+3}\text{Sb}_{+5}\text{O}_4$ .

A continuació, procedirem a detallar els minerals detectats a les mostres, així com la relació establerta amb els líquens que els colonitzen.

**Mostra 1:** Roca vulcanosedimentària alterada a òxids de ferro de color rogenc i minerals del grup del caolí, que es reconeixen *de visu*. La jarosita (fase amb Fe, S, Al, K) ha estat identificada mitjançant el microscopi electrònic amb EDS.

*Micarea sylvicola* (Fig. 5), *Micarea prasina*, *Porina chlorotica*, *Pertusaria affinis*, *Lepraria neglecta*, *Psilolechia lucida*.

**Mostra 2:** Fragment de filó constituït per quars i sulfosals fibroses de plom com a minerals primaris, i la seva corresponent alteració a minerals d'aspecte terrós de color groc (identificats per difracció de raigs X com a plumbojarosita  $\text{PbFe}^{+3}(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}$  (Fig. 2), associada a bindheimita i leaadhil·lita dubtosa). Després de separar la mostra en diferents fragments i observar-la al microscopi electrònic hi hem trobat efectivament partícules que contenen Sb, Pb, S, (sulfosal de plom, zinkenita); S, Pb, K, Al, Fe, (jarosita-plumbojarosita (K,Pb)  $(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ ); Fe (goethita), Sb (cervantita); Si, Al (caolí). Aquesta és la primera citació de la plumbojarosita a Catalunya. Hi ha líquens sobre aquest conjunt de minerals, i les anàlisis puntuals amb SEM-EDS fetes sobre llurs tal·lus donen

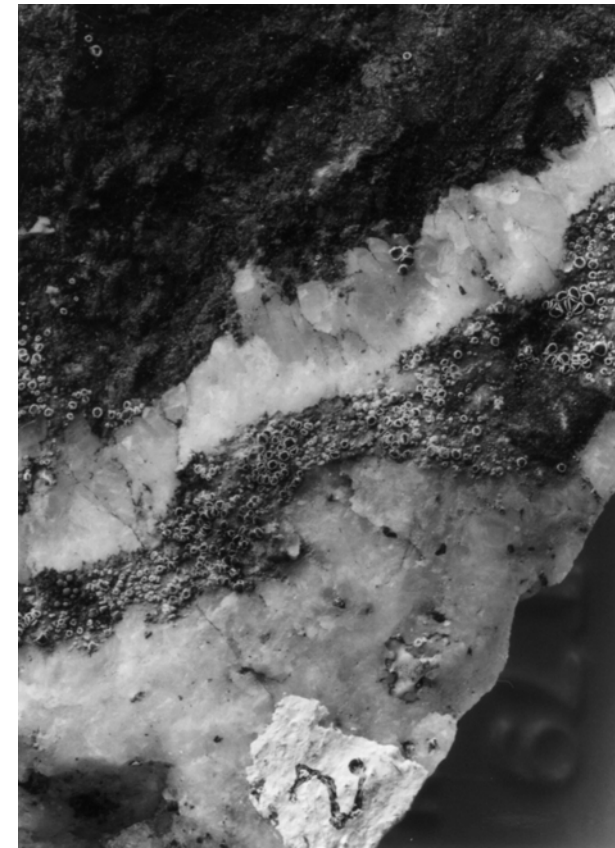


Fig. 1. *Lecanora dispersa* seguint exclusivament vetes de siderita. Mina del Barranc Fondo. Cornudella de Montsant.

*Lecanora dispersa* following exclusively siderite veins. Mine of Barranc Fondo. Cornudella de Montsant.

resultats comparables als del substrat de cadascun.

*Rhizocarpon obscuratum*, *Candelariella vitellina*.

**Mostra 3, 4:** Mineralització filoniana constituïda per quars amb disseminacions de sulfosals de plom alterades i alteració a òxids d'antimoni (grocs i blancs), determinats *de visu*. Existeixen líquens recobrint la sulfosal i l'alteració a la vegada (Fig. 3).

A la difracció de raigs X hem detectat la presència de tetraedrita i bindheimita a la mostra 12. A través del microscopi electrònic, hi hem detectat la presència de sulfosals de plom (probablement zinkenita).

*Fuscidea lygaea*, *Candelariella vitellina*, *Rhizocarpon distinctum*, *Buellia aethaloides*.

**Mostra 5:** Fragment de mineralització filoniana amb quars lletós massiu i òxids blancs

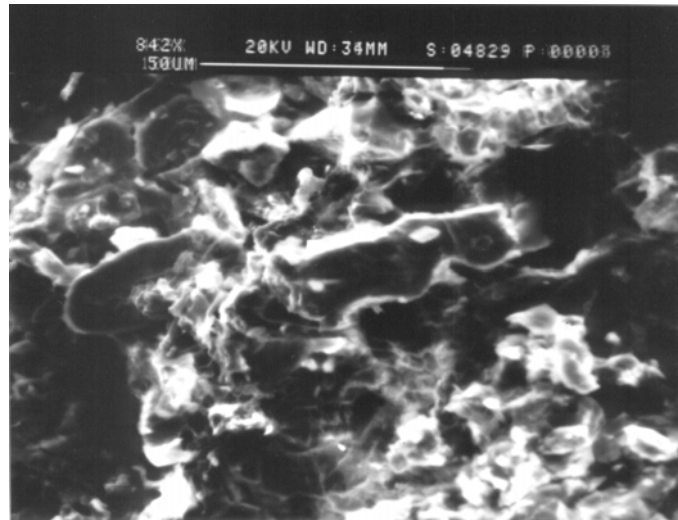


FIG. 2. Cristalls de plumbojarosita, primera citació a la península Ibèrica, amb aspecte d'estar redissolts. Mina de Sant Antoni. Amplada de la fotografia: 250 µm. Imatge SEM.

Plumbojarosite crystals with the appearance to have redissolved. Mine of Sant Antoni. Picture width: 250 µm. A SEM image.

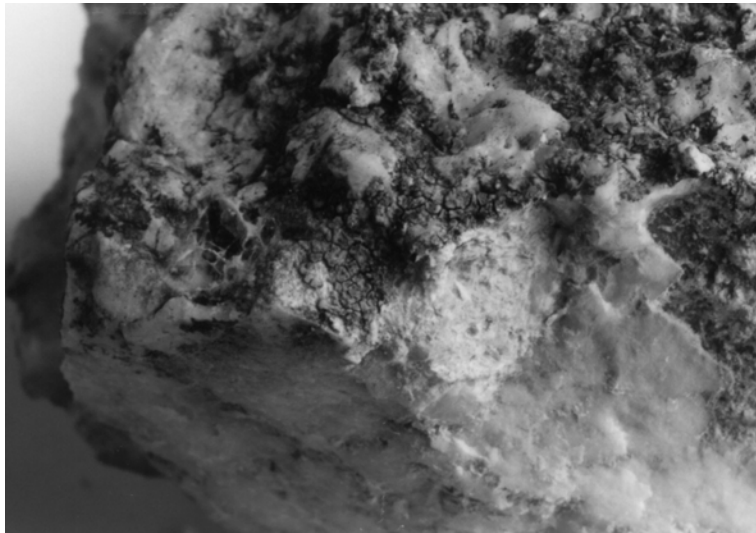


FIG. 3. *Acarospora veronensis* sobre òxids Sb.

*Acarospora veronensis* on Sb oxides.

d'antimoni. Amb SEM-EDS, es veu un líquen que creix a sobre del conjunt.

*Lepraria latebrarum*.

**Mostra 6:** Fragment de mineralització filoniana encaixada en una roca vulcanosedimentària alterada i molt porosa. El filó està constituït per quars, sulfosals fibroses de plom alterades a òxids grocs d'antimoni (cervantita), així com probables fantomes (motllos de cristalls ja dissolts) de carbonats i esfalerita. Els líquens es troben just sobre la sulfosal (Fig. 4). L'anàlisi de la sulfosal de plom mitjançant SEM-EDS revela que està constituïda per S, Sb, Pb i que no presenta As i, per tant, pot correspondre a la sulfosal citada anteriorment (zinkenita).

*Acarospora veronensis*, *Lecanora* cf. *poliophaea*.

**Mostra 7, 8, 9:** Mineralització filoniana en la qual un examen previ *de visu* suggereix quars amb hidròxids de ferro, probablement goethita i hematites. La difracció de raigs X corrobora la presència de goethita (mostra 15) però agrega la de plumbojarosita.

*Fuscidea* sp.

### Mina Atrevida

A les escombreres actuals i als escassos afloraments hom hi ha citat els següents minerals (Melgarejo, 1987):

a) *Primaris* (citats per ordre d'abundància): baritina  $Ba(SO_4)$ , fluorita  $CaF_2$ , quars  $SiO_2$ , calcita  $CaCO_3$ , galena  $PbS$ , marcassita  $FeS_2$ , calcopirita  $CuFeS_2$ , pirita  $FeS_2$ , niquelina  $NiAs$ , skutterudita  $CoAs_{2-3}$ , gersdorffita  $NiAsS$ , plata nativa  $Ag$ , argentita  $Ag_2S$ .

b) *Secundaris*: Malaquita  $(Cu^{2+})_2(CO_3)(OH)_2$ , atzurita  $(Cu^{2+})_3(CO_3)_2(OH)_2$ , tirolita  $CaCu_5^{2+}(AsO_4)_2(CO_3)(OH)_4 \cdot 6H_2O$ , goethita  $Fe^{3+}O(OH)$ , limonita *s.l.*, annabergita  $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ , eritrina  $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ , cerusita  $PbCO_3$ , anglesita  $PbSO_4$ , piromorfita  $Pb_5(PO_4)_3Cl$ .

Cal remarcar que la majoria dels minerals presents a la mina són molt poc solubles;

tot i això, molts d'ells s'alteren fàcilment. En els processos d'alteració d'una escombrera com la de la mina Atrevida, es donen una sèrie de reaccions durant les quals es desprenen solucions àcides, que interaccionen amb els minerals i produeixen nous minerals d'alteració, que a la vegada generen una reacció en cadena i donen lloc a mineralogies molt complexes, en les quals hi poden haver fases solubles, que augmenten la possibilitat de contaminació de les aigües d'escorrentia. En efecte, s'han detectat anomalies de Cu, Zn, Pb i Ni a la xarxa de drenatge (ITGE, 1975).

En el cas de la mina Atrevida, hem trobat un gran nombre d'espècies minerals diferents. Tot i ser una mina amb característiques ambientals favorables de cara a l'aparició de líquens, no s'han trobat espècies líquèniques significatives sobre les mostres de l'escombrera. Pensem que això pot ser degut a les causes següents:

a) Remobilització de les escombreres els darrers anys, amb abocament de material fi, que va recobrir els detritus antics, de gra més gros, més rentats i que, per tant, haurien d'haver estat més favorables.

b) Escassa colonització arbòria, que hauria afavorit un ambient nemoral.

Tanmateix, és possible que una explotació més detallada d'aquesta mina permeti descobrir racons menys alterats.

### 3.3. Catàleg de líquens

*Acarospora veronensis* Massal.

-Localitat: mina de St. Antoni. Ribes de Freser (Ripollès). Es troba directament sobre substrat de quars amb zinkenita (Pb, Sb). Es tracta d'una espècie d'àmplia distribució, que, encara que presenti continguts en Pb i Sb, no es pot afirmar que mostri especificitat pel substrat.

*A. smaragdula* (Wahlenb.) Massal. ssp *smaragdula* v. *verruciformis* (H. Magn.) Clauz. et Roux

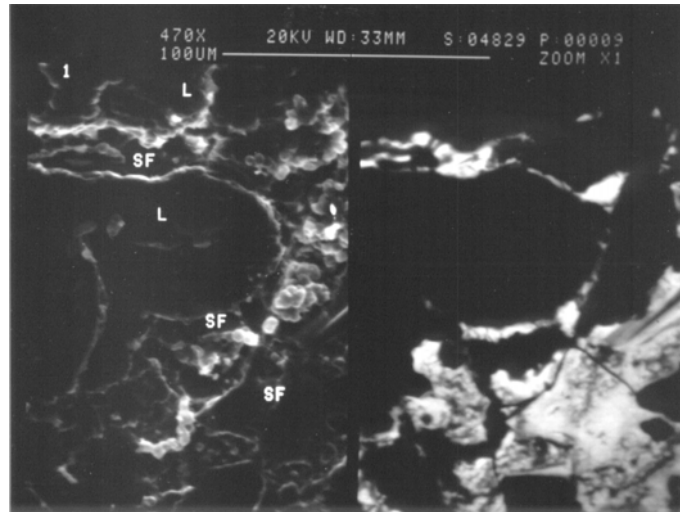


FIG. 4. *Acarospora veronensis* desenvolupada sobre zinkenita. Esquerra: imatge topogràfica, observeu que el líquen (L) encaixa en el substrat de sulfosal (SF). Dreta: imatge de composició, en fosc el líquen, en to clar el substrat ric en metalls pesants. Amplada de cada part: 100 µm. Imatge SEM.

*Acarospora veronensis* developed on zinkenite. Left: topographic image. Note how the lichen (L) matches into the sulphosalt substratum (SF). Right: composition image. In dark tone, the lichen. In light tone, the substratum rich in heavy metals. Width of each part: 100 µm. A SEM image.

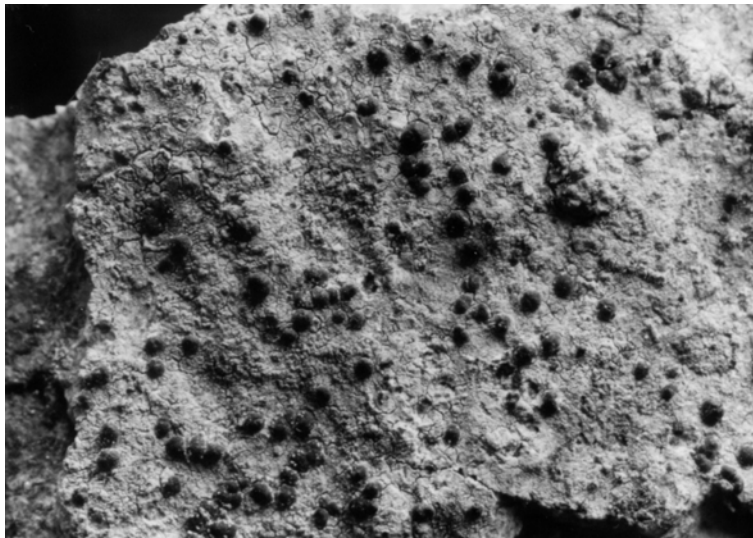


FIG. 5. *Micarea sylvicola*, primera citació a la península Ibèrica.

*Micarea sylvicola*, first record in the Iberian Peninsula.

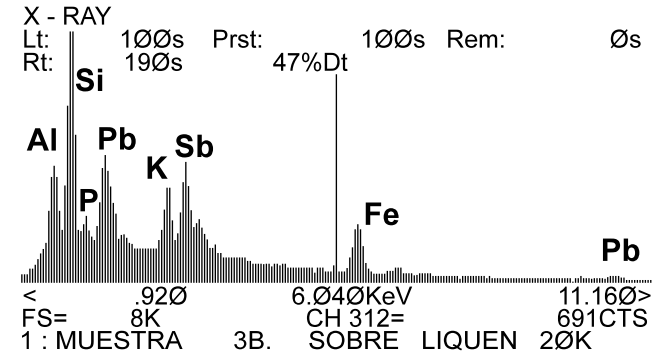


FIG. 6. Anàlisi SEM-EDS del líquen *Acarospora veronensis*. Es distingeix una mescla no estequiomètrica de components, que no corresponen a cap mineral. Es podria tractar d'una barreja de minerals de gra fi a l'interior del líquen.

SEM-EDS analysis of *Acarospora veronensis*. An unstechiometric mixture of components belonging to no mineral is observed. It might be associated with a mixture of fine-grained minerals inside the lichen.

Tal·lus areolat-esquamulós, amb les areoles més o menys contigües, semigloboses, de coloració entre brunenca i ocre verdosa. Algues clorococals. Apotecis endotal·lins (aspicilioides) amb aspecte entre crateriforme i punctiforme, de color bru fosc. L'epiteci és brunenc i l'hipotecí hialí. L'himenític 100-180 µm de gruix. Els ascis claviformes contenen >100 espores/asc. Espores 2-5 x 1-2 µm. Paràfisis mitjanament ramificades i anastomitzades, de 1-1,5 µm de gruix a la base. Típic de roques riques en metalls pesants.

—Localitat: mina del Barranc Fondo. Cornudella (Priorat). En roques àcides, (esquistós); concretament, sobre una mineralització de Cu, calcopirita alterada a calcossina. És possible que el seu creixement tingui preferència per aquest substrat.

***Buellia aethaleoides*** (Nyl.) Oliv.

—Localitat: mina de St. Antoni. Ribes de Freser (Ripollès). Roques volcàniques, amb

mineralitzacions de Zn, Pb, i Sb, acompanyats de siderita i quars. Es troba sobre quars i sulfosals de Pb amb alteracions d'òxids d'estany. Es tracta d'una espècie comuna i és possible que el seu creixement sigui accidental. Ara bé, la seva proximitat sistemàtica a *B. aethalea*—que, segons Purvis (1985) és capaç de fer complexos Cu-àcid norstíctic i, per tant, d'assimilar aquest metall—ens fa pensar que *B. aethaleoides* es podria comportar d'una manera semblant.

***Buellia chlorophaea*** (Hepp. ex Leight.) Lett.

—Localitat: mina del Barranc Fondo. Cornudella (Priorat). Roques àcides, pissarres. Sobre pirita directament. Es considera que és indiferent al substrat o, si més no, accidental, ja que és freqüent i d'ampli espectre ecològic.

***Candelariella vitellina*** (Hoffm.) Müll. Arg.

Pot trobar-se sobre roques silícies, especialment en llocs nitrificats. Se la relaciona

amb substrats amb Fe. Segons Wirth (1972), és acompanyant en l'*Acarosporion sinopicae*, una comunitat significativa en relació amb els metalls.

–Localitat: mina de St. Antoni. Ribes de Freser (Ripollès). Sobre quars i, concretament, en les sulfosals de Pb.

***Fuscidea lygaea*** (Ach.) V. Wirth & Vêzda.

En roques silícies.

–Localitat: mina de St. Antoni. Ribes de Freser (Ripollès). Directament sobre hidròxids de ferro. Es diferencia de *Fuscidea* sp. perquè presenta un tal·lus de coloració més clara i pels caràcters microscòpics típics de l'espècie. No podem concloure res sobre la seva relació amb el substrat.

***Fuscidea* sp.**

Liquen crustaci, de tal·lus fissurat, de color gris clar i línia hipotal·lina negra. Algues clorococcoides. Apotecis sèssils o immersos en el tal·lus, poc convexos i amb disc brunenc, de 0,3-0,5 mm de diàmetre, de forma irregular. Himeni hialí, I-, de 45 µm d'alçada. Epiteci prim i brunenc. Ascs claviformes, amb aparell apical que es tenyeix fortament amb els reactius iodats i assoleix un color blau homogeni. Paràfisis ramificades i capitades. Mostra sense espores ben desenvolupades.

–Localitat: Igual que la *Fuscidea* anterior.

***Lecanora dispersa*** (L.) Sommerf.

Força comuna. És el líquen més tolerant a la pol·lució que es coneix. Àmpliament distribuït a l'HN.

–Localitat: mina del Barranc Fondo. Cornudella (Priorat). Sobre roca àcida. Creix seguint un filó de siderita.

***Lecanora* cf. *poliophaea*** (Wahlenb. ex Ach.) Ach.

Tal·lus crustaci esquamulós, lleugerament lobulat i molt escàs, només present prop dels apotecis. Coloració verd brunenca. Presència de protal·lus negre fimbriat. Algues clorococccals. Apotecis molt petits, leca-

norins, amb el marge blanquinós i el disc ocre clar i pla. Tecí hialí, epiteci brunenc, hipotecí hialí. Espores hialines, de 7-10 x (3.5)4-6 µm. No acaba de concordar amb aquesta espècie, per la seva mida petita, deguda a un mal desenvolupament, que en dificulta la identificació. Tampoc lliga l'ecologia. El tipus viu a Escandinàvia.

–Localitat: mina de St. Antoni. Ribes de Freser (Ripollès). Sobre quars, concretament en sulfosals de Pb, aprofitant les esquerdes i evitant el contacte directe amb el quars.

***Lepraria incana*** (L.) Ach.

Tal·lus leprós, format per una massa de grànuls pulverulents, mal delimitat, de coloració blanquinosa. Algues clorococccals de 8-11 x 7-8 µm. Força comuna, tolerant a la pol·lució.

–Localitat: mina del Barranc Fondo. Cornudella (Priorat). Pissarres. Sobre siderita. Mostra tolerància al substrat.

***L. latebrarum*** sensu Ozenda et Clauz. non V. Wirth.

–Localitat: mina de St. Antoni. Ribes de Freser (Ripollès). Roques volcàniques. Sobre mineralització filoniana amb quars lletós i Sb. No sembla mostrar especial afinitat pel substrat.

***L. neglecta*** (Nyl.) Lettan.

Acostuma a trobar-se en roques àcides.

–Localitat: mina de St. Antoni. Ribes de Freser (Ripollès). Roca vulcanosedimentària, i en particular, sobre òxids de ferro. No podem afirmar que s'hi trobi específicament.

***Micarea prasina*** Fr.

Molt comuna.

–Localitat: mina de St. Antoni. Ribes de Freser (Ripollès). Es troba sobre el mateix substrat que l'anterior espècie. Podem dir el mateix de la seva ecologia.

***Micarea sylvicola*** (Flotow) Vêzda & V. Wirth.

Liquen saxícola, amb tal·lus d'un gruix 0,1-0,3 mm, continu, finament fissurat, poc

areolat, de color gris verd, delimitat per una línia hipotal·lina de color gris fosc. Algues clorococcoides, de formes anguloses i que contenen gotes d'oli. Apotecis sèssils, prominents, de 0,3-0,6 mm de diàmetre, de color negre, amb el marge poc visible, i el disc convex. L'himeni, tenyit de blau, té 40-50 micres d'alt. L'epiteci és bru (K-), l'hipotecí és blau opac (N+ porpra intens). Ascs claviformes, amb espores uniserials el·lipsoïdals, de 7 x 4 µm com a mitjana. Paràfisis fines i ramificades.

–Localitat: mina de St. Antoni. Ribes de Freser (Ripollès). Roca vulcanosedimentària alterada a òxids de ferro de color rogenc i minerals del grup del caolí. La jarosita (fase amb Fe, S, Al, K) ha estat identificada mitjançant el microscopi electrònic amb EDS. És possible que mostri especificitat pel substrat, donat que es tracta d'una espècie amb afinitats metal·lícoles; no en tenim evidències plausibles, però.

***Pertusaria affinis*** Erichs.

–Localitat: mina de St. Antoni. Ribes de Freser (Ripollès). Amb la mateixa ecologia que l'anterior.

***Porina chlorotica*** (Ach) Müll. Arg.

Cosmopolita. En roques àcides i moderadament bàsiques.

–Localitat: mina de St. Antoni. Ribes de Freser (Ripollès). Es troba sobre el mateix tipus de roca vulcanosedimentària, amb presència d'òxids de ferro.

***Psilolechia lucida*** (Ach.) M. Choisy.

–Localitat: mina de St. Antoni. Ribes de Freser (Ripollès). Substrat com a les tres anteriors. Prefereix superfícies inclinades, poc il·luminades, protegides de la pluja.

***Rhizocarpon distinctum*** Th. Fr.

–Localitat: mina de St. Antoni. Ribes de Freser (Ripollès). Quars amb sulfosals de plom i òxids d'antimoni. Es tracta d'un substrat, força interessant, amb el qual no hem pogut arribar a determinar la relació.

***Rhizocarpon obscuratum*** (Ach.) Massal.

–Localitat: mina de St. Antoni. Ribes de Freser (Ripollès). Sobre quars i sulfosals fibroses de Pb. Contingut de metalls comparable al del substrat.

## 4. Discussió i conclusions

### 4.1. Discussió

No hem obtingut resultats clars pel que fa a l'intent d'establir una correlació líquen-substrat, ja que en pocs casos hem observat quantitats significatives de metalls incloses en el tal·lus dels líquens. Per tant, traslladarem la discussió a la comparació dels tàxons que hem pogut identificar amb les dades de la bibliografia, ja que algunes de les espècies trobades poden relacionar-se amb comunitats líquèniques metal·lícoles ben estudiades (Sancho, 1986). Les comunitats de líquens específiques apareixen, principalment, en substrats amb elevats continguts en Fe, però, més rarament, en substrats rics en Cu, Pb o Ag. Aquestes comunitats se solen incloure a l'aliança *Acarosporion sinopicae* (Wirth, 1972) amb dues associacions: *Acarosporium sinopicae* Hil.1923 i *Lecanoretum epanorae* Wirth 1972. D'una banda, hem trobat *Lepraria incana* i *Rhizocarpon obscuratum* que apareixen en aquesta darrera associació, malgrat que Sancho (1986) trasllada *L. incana* a una comunitat esciòfila descrita per ell: *Rhizocarpon-Hymenelieta ochraceae*. Aquestes dues espècies, a les mostres estudiades, mostren especificitat pel seu substrat; siderita, en la primera i Pb i Sb, en la segona.

Pel que fa a *Acarospora smaragdula*, es considera una espècie característica de la primera associació i n'hem trobat referències abundants. Noeske *et al.* (1970), per

exemple, hi quantificaren concentracions de Fe, Cu, Pb i Zn amb valors significatius, sobretot de Fe. Per tant, podem deduir que es tractaria d'una bona indicadora. A més, la trobem sobre calcopirita, el mateix substrat on Purvis *et al.* (1985) trobaren la mateixa espècie, però la nostra mostra no presenta les coloracions verdes provocades per l'hipotètic complex Cu-àcid norstíctic que aquests autors esmenten. Potser en el nostre cas no s'ha donat la corresponent assimilació del Cu.

*Acaropora veronensis* és una espècie d'àmplia distribució i no es relaciona amb cap substrat geològic o jaciment metàl·lic concret. Tanmateix, en el nostre estudi es localitza només sobre zinkenita. Les anàlisis del microscopi electrònic amb l'anàlitzador d'energies ens mostren que a l'interior del seu tal·lus hi ha quantitats detectables de Pb i Sb. Tot i que és difícil de precisar amb aquesta tècnica si es tracta de microinclusions o de quantitats de Pb assimilades, la primera possibilitat cal que sigui tinguda en compte, ja que les quantitats detectades amb el SEM-EDS deuen ésser del tant per cent (Fig. 6). Tanmateix, tot i acceptant aquesta possibilitat, no podem rebutjar la segona, ja que el major fraccionament dels grans de mineral i la seva dispersió en el tal·lus per força han d'afavorir la seva reactivitat, en multiplicar la superfície de dissolució.

Segons Branquinho (1994), el plom pot ser intercanviat extracel·lularment per cations com el Cu, i això pot comportar un perjudici generalitzat de la membrana cel·lular i, en conseqüència, la pèrdua de K intracel·lular. Malgrat tot, hi ha estudis com els de Brightman & Seaward (1977) que mencionen la presència de líquens en substrats, fabricats per l'home, amb plom. Aquests proposen que el Pb pot mostrar la propietat de formar un film coherent d'òxid

en la superfície i generar, així, una textura adient per a la implantació de propàguls i alhora la limitació de les quantitats d'ions metàl·lics tòxics que passen en solució a l'interior del líquen.

Hickmott (1980) aporta, entre d'altres exemples, l'espècie *Lecanora dispersa* com a líquen capaç de créixer sobre plom. En el nostre cas, aquesta espècie, certament molt freqüent, sobretot en llocs nitrificats, es troba seguint un filó de siderita. Per aquesta raó, no podem establir cap comparança. Cal indicar que possiblement s'ha vist limitada als pocs mil·límetres de gruix de la veta de siderita pel fet d'estar encaixada en un filó de quars, de gran duresa, que per les seves propietats físiques seria difícil d'atacar. Malgrat tot, no podem arribar a cap conclusió clara sobre aquesta ocupació preferencial.

Finalment, hem de mencionar l'aportació eminentment significativa de la citació de *Micarea sylvicola*, no detectada fins ara a la península Ibèrica, que es troba sobre un substrat ric amb òxids de Fe. És una espècie clarament tolerant als metalls pesants.

La resta d'espècies catalogades, malgrat créixer sobre substrats amb metalls són d'àmplia distribució i, probablement no tenen valor indicador de presència de metalls.

De les dades disponibles podem concloure, que certs líquens són tolerants a l'existència de metalls (Fe, Cu, Pb, Zn,...) sobre la roca on viuen. Aquesta tolerància, segons Lange & Ziegler (1963), pot ser de tres tipus:

- Una tolerància citoplasmàtica inherent.
- Una immobilització citoplasmàtica del metall i destoxicació per combinació amb d'altres ions.
- Un transport d'ions a regions externes del citoplasma, fins i tot a la paret cel·lular. Aquesta darrera hipòtesi sembla la més acceptada científicament.

#### 4.2. Conclusions

—Hem afegit una nova espècie a la flora de la península Ibèrica: *Micarea sylvicola* (Flotow) Vězda et Wirth, ve s'inclou en el *Micareetum sylvicolae* James *et al.* 1977, com a espècie característica. És un indicatiu de l'interès de continuar prospectant les escombreres de les mines, on es poden refugiar espècies mal conegudes o no detectades fins ara.

—S'ha identificat una mostra d'*Acarospora smaragdula*. Clarament interessant per la seva vinculació amb comunitats metàl·liques.

—Passa el mateix amb els casos de *Leprosia incana* i *Rhizocarpon obscuratum*, malgrat que tenen menys importància.

—*Acarospora veronensis* ha estat recollida sobre zinkenita, és a dir, directament sobre mineral de Pb. Es tracta d'un substrat particularment ric en elements pesants, i el líquen mostrava un contingut elevat de Pb i Sb en el seu interior.

—Hem vist cristalls de plumbojarosita amb aspecte d'haver estat redissolts.

—Hem observat que *Lecanora dispersa* creixia selectivament seguint vetes de siderita.

—I, finalment, hem contribuït a augmentar el coneixement de la flora líquènica capaç de créixer en afloraments metàl·lics amb el conjunt dels tàxons identificats.

#### 5. Agraïments

Aquest treball no hauria estat possible sense la inestimable ajuda que ens van proporcionar els doctors Joan Carles Melgarejo i Xavier Llimona. També voldríem agrair la col·laboració desinteressada de les següents persones: Mireia Giralt, Pere Navarro-Rosinés, Antonio Gómez, Teresa Azuaga i Esteve Llop, el grup de Ramon M.

Masalles, de R. Fontarnau, Josep Bassa i Xavier Alcover, Víctor Pasqual per les traduccions, i en Sebastià Gonzalo per les fotografies.

#### Bibliografia

- ALSTRUP, V. & HANSEN, E. S. 1977. Three species of lichens tolerant of high concentrations of copper. *Oikos*, 29: 290-293.
- CLAUZADE, G. & ROUX, C. 1985. Lichenos de l'occident de l'Europa, il·lustrada determinació. *Bull. Soc. bot. Centre-Ouest. n. Sér., num. spéc.*, 7: 1-893.
- BRANQUINHO, C. 1994. A method for studying the cellular location of lead in lichens. *Lichenologist*, 26(1): 83-90.
- BRIGHTMAN, F. H. & SEAWARD, M. R. D. 1977. *Lichen Ecology*. London Academic Press. Londres.
- CREVELD, M. 1981. *Epilithic lichen communities in the alpine zone of Southern Norway*. Cramer, Vaduz. 287.
- FERRY, B. W.; BADDELY, M. S. & HAWKSWORTH, D. L. 1973. *Air pollution and Lichens*. London, the Athlone Press.
- GARTY, J. 1993. Lichens as biomonitors for heavy metal pollution. In: *Plants as biomonitors* (Berd Markert. Ed.). p. 193-263.
- GASPARO, D.; CASTELLO, M. & BARGAGLI, R. 1989. Biomonitoraggio dell'inquinamento atmosferico tramite licheni. *Stud. Geobot*, 9: 153-250.
- GASPARO, D. 1989. *I licheni come bioaccumulatori di metalli pesanti nei dintorni di Trieste e nell'Alto Trentino*. Tesi Univ. di Trieste, 131p.
- HAWKSWORTH, D. L. 1988. In: *Handbook of Lichenology* (M. Galun. Ed.). Boca Raton: C. R. C. Press, Vol. 1, p. 35-38.
- HICKMOTT, M. 1980. *Lichenologist*, 12: 405-406.
- LANGE & ZIEGLER. 1963. The influence of mineralization on *Acarospora smaragdula*. *Lichenologist*, 17: 111-116.
- LOUNAMAA, J. 1956. Trace elements in plants growing wild on different rocks in Finland. A semiquantitative spectrographic survey. *Ann. Bot. Soc. Zoot. bot. Fenn. Vanamo*, 29(4): 1-196.
- MELGAREJO, J. C. 1987. *Estudi geològic i metal·logènic del Paleozoic del Sud de la Serralada Costanera Catalana*. Tesi doctoral. Universitat de Barcelona.
- NASH, T. H. 1989. Metal Tolerance in Plants. In: *Evolutionary Aspects* (J. Shaw. Ed.) Boca Raton. Florida. C. R. C. Press. p. 119-131.
- NIEBOER, E. & RICHARDSON, D. H. S. 1981. Atmospheric Pollutants in Natural Waters. In: *Ann. Arbor University* (S. J. Eisenreich. Ed.) Michigan USA. p. 339-338.
- NIMIS, P. L. 1990. Air Quality Indicators and Indices. In: *The Use of Plants as Bioindicators for*

- 
- Monitoring Air Pollution* (A. G. Colombo. & G. Premazzi. Ed.) Ispira, Italy, J. R. C. p. 93-126.
- NIMIS, P. L.; CASTELLO, M. & PEROTTI, M. 1993. A case Study of la Spezia (N Italy). Lichens as Bioindicators of Heavy Metal Pollution: 266-284.
- NOESKE, O.; LÄUCHLI, A.; LANGE, O. L.; VIEWEG, G. H. & ZIEGLER, H. 1970. *Deutsche Botanische Gesellschaft, Neve Folge*, 4: 67-79.
- POELT, J. & ULRICH, H. 1964: Über einige calcophite Lecanora-Arten der Mitteleuropaischen flora (Lichens, Lecanoraceae). *Österr. Bot. Z.*, 111: 257-268.
- PUCKETT, K. J. 1988. Lichens, Bryophyts and Air Quality. In: *Bibliotheca Lichenologica Berlin and Stuttgart* (Nash III, T. H., Wirth, V. Ed.) Cramer., 30: p. 231-167.
- PURVIS, O. W.; COPPINS, B. J.; HAWKSWORTH, D. L.; JAMES, P. W. & MOORE, D. M. 1992. *The Lichen Flora of Great Britain and Ireland*. Natural History Museum Publications. London.
- PURVIS, O. W.; GILBERT, O. L. & JAMES, P. W. 1985. The influence of copper mineralisation on *Acarospora smaragdula*. *Lichenologist*, 17: 111-116.
- RITTER-STUDNICKA, H. & KLEMENT, O. 1968. Über Flechtenarten und deren Gesellschaften auf Serpentin in Bosnien. *Öst. bot. Z.*, 115: 93-99.
- RUNE, O. 1953. Plant Life on Serpentes and related rocks in the North of Sweden. *Acta phytogeogr. sec.*, 31: 1-139.
- SANCHO, L. G. 1986. *Flora y vegetación líquénica saxícola de los pisos oro- y crioromediterráneo del Sistema Central Español*. Tesis doctoral Univ. Complutense de Madrid: 335 p.
- WIRTH, V. 1972. Die Silikat-Flechtengemeinschaften im ausseralpinen Zentraleuropa. *Diss. Bot.*, 17: 1-366 .