

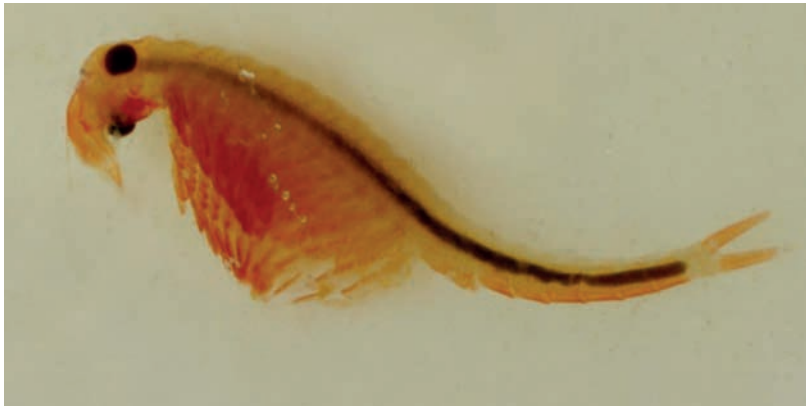


Abb. 2 Der Feenkrebs (*Eubrachipus grubii*) gehört zu dem Kiemenfüßern, deren Mandibeln einigen der fossilen Mandibeln ähneln. (Creative Commons Lizenz, Foto: Christian FISCHER)

Allesfresser waren. Trotz des angenommenen hohen Alters und trotz der Tatsache, dass es sich hier z. T. um erste fossile Dokumentationen der Gruppen handelt, zeigen sie teils überraschende Ähnlichkeit zu heute lebenden Formen. Selbst ausgeprägte Rechts- oder Links-„händig“keit, die noch heute bei Krebsen beobachtet wird (z. B. besonders deutlich bei der Winkerkrabbe) findet man in den hier beschriebenen Fossilien. Damit lässt sich dieses Merkmal unverändert über einen Zeitraum von einer halben Milliarde Jahren nachweisen. Nach Ansicht der Autoren verleitet das „moderne“ Aussehen der SCF dazu, ihre Träger als abgeleitete (d. h. höher evolvierte Formen) einzustufen, obwohl sie wegen ihrer Fundlage theoretisch eigentlich eher ursprünglich sein sollten.

Die detaillierten Ähnlichkeiten zu heute lebenden Formen zeugen von einem frühen Ursprung und dauerhafter Konservierung mehrerer komplexer Futterbeschaffungs-Anpassungen,

einschließlich der oben erwähnten mandibularen Asymmetrie. Die Fossilien zeigen aber auch deutliche Änderungen in der Ökologie bezüglich Körpergröße und ökologischer Verteilung. Blattfußkrebse leben heute vor allem im Süßwasser, und Ruderfußkrebse sind heute eher kleiner als die hier fossil beschriebenen. Während diese Änderungen potentiell durch mikroevolutive Anpassungen erklärbar sind, bleibt es weiter rätselhaft, warum sich nicht nur in Ausnahmefällen, sondern durchaus häufig wie auch hier im Falle der kambrischen Krebs Organismen vom ersten fossilen Auftreten an zumindest makroskopisch über hunderte Millionen Jahre nicht nennenswert verändert haben.

Die Autoren stellen fest, dass die früheste Radiation von Krebsartigen, die zu den oben beschriebenen verschiedensten Formen geführt haben muss, „im Fossilbericht kryptisch“ sei. Mit anderen Worten, sie existiert im Fossilbericht nicht, es gibt keine Hinweise, wie sich die verschiedenen Untergruppen der Crustaceen herausgebildet haben. Sie erscheinen plötzlich, eine Teil-Explosion der großen kambrischen Explosion, die sie ins Dasein katapultiert, und sie mehr oder weniger unverändert bis heute erfolgreich sein lässt.

Literatur

HARVEY THP, VÉLEZ MI & BUTTERFIELD NJ (2012) Exceptionally preserved crustaceans from western Canada reveal a cryptic Cambrian radiation. *PNAS* 109, 1589–1594. Published online before print January 17, 2012, doi: 10.1073/pnas.1115244109

Melanin in fossilen Tintenfischen

Für Tintenfische liegen umfangreiche fossile Belege vor, z. T. ist sogar die dreidimensionale Form inklusive anatomischer Details erhalten. Die Erhaltung von dunkel gefärbter Tinte von Tintenfischen wurde bereits mehrfach beschrieben und diskutiert, allerdings bisher ohne den analytischen Nachweis, dass auch die chemische Struktur des Melanins erhalten bleibt. Analysenergebnisse, die genau dies bestätigen, wurden jüngst in erstaunlichem Umfang vorgelegt. Damit verstärkt sich die Frage nach einem Verständnis der zugrunde liegenden Erhaltungsmechanismen komplexer chemischer Strukturen über lange Zeiträume.

Harald Binder

Melanin ist ein chemisch komplexes Farbstoffgemisch, das sich in allen Bereichen der belebten Welt findet; im Tierreich ebenso wie bei den Pflanzen, in Mikroorganismen und auch in Pilzen. Nach bisherigen Erfahrungen wird Melanin für verschiedene Aufgaben eingesetzt, wie z. B. Färbung, Tarnung, Strahlungsschutz, Entgiftung oder Komplexbildung von Metallen.

Beim Menschen sind die Melanine bedeutende Komponenten in der Haut und in den Haaren. Man unterscheidet beim Menschen das braun-schwärzliche Eumelanin (dunkler Hauttyp) und das gelb-rötliche Phäomelanin (rötliche Haare).

Eumelanin ist eine Hauptkomponente der auch als Sepia bezeichneten Tintenfisch-Tinte.

Bereits seit langem sind fossil Tintenfische bekannt, die dunkel erscheinende Bereiche aufweisen an der Stelle, wo der Tintenbeutel zu erwarten ist. Autoren, die diese Fossilien beschrieben haben, spekulierten immer wieder darüber, ob in diesen Fällen Melanin erhalten geblieben sein könnte. Bisher gibt es nur indirekte Hinweise und wenige analytische Untersuchungen sind dazu vorgenommen und veröffentlicht worden.

Erste analytische Untersuchungen an fossilem Melanin hatten BEYERMANN & HASENMAIER (1973) publiziert. Als Proben hatten sie drei fossile Tintenbeutel von *Geothautis bollensis* aus dem Posidonienschiefer des Schwarzen Jura (Lias ε) verwendet. Als Vergleichsmaterial diente ihnen getrocknete Sepia (Farbstoff von Tintenfischen) bzw. Tintenbeutel vom Gewöhnlichen Tintenfisch (*Sepia officinalis*, Abb. 1). Die Infrarotspektren von aufgearbeiteter fossiler und rezenter Tinte zeigen wenig charakteristische Details und stimmen weitgehend überein. Zur weiteren Absicherung hatten die Autoren Proben aus fossiler und rezenter Sepia über jeweils 2 Stunden erhöhten Temperaturen (200–600°C) ausgesetzt und die jeweiligen Infrarot-Spektren miteinander verglichen. Proben aus beiden Quellen erweisen als thermisch sehr stabil, Zersetzungserscheinungen treten erst oberhalb 400–500°C auf. Tinte von rezenten und fossilen Tintenfischen verhält sich praktisch gleich. BEYERMANN & HASENMAIER ziehen daraus den Schluss, dass die fossile Tinte und solche aus frischen Tintenfischen in ihrem Inhalt praktisch übereinstimmen und dass das chemisch stabile Melanin aufgrund der idealen Lagerungsbedingungen über einen Zeitraum von ca. 180 Millionen Jahren unverändert erhalten geblieben ist. Zu Fragen der erforderlichen Mechanismen bzw. den Hintergründen der unerwartet hohen Stabilität der chemischen Verbindungen äußern sich die Autoren nicht.

Chemische und spektroskopische Untersuchungen von fossilem und modernem Melanin aus Tintenfischen

Um Eumelanin in unterschiedlichen Proben nachzuweisen sind Verfahren optimiert worden, in denen durch oxidativen Abbau mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2) unter alkalischen Bedingungen Pyrrolderivate (aromatische 5-Ringsysteme mit einem N-Atom) entstehen. Nach bisheriger Erfahrung sind diese Pyrrolverbindungen spezifisch für Eumelanin. Aus Phäomelanin bilden sich charakteristische Schwefelverbindungen (Thiazole; aromatische 5-Ringsysteme mit je einem N- und S-Atom). Untersuchungen der fossilen Tintenbeutel lieferten ausschließlich die erwarteten Pyrrolderivate und keine Thiazolverbindungen. Dieselben Resultate liefern auch entsprechende Analysen moderner Tinten von *S. officinalis*, die ausschließlich aus Eumelanin bestehen. Die einzelnen Pyrrolverbindungen und deren Mengenverhältnisse wurden mit hochauflösenden massenspektrometrischen Methoden nachgewiesen und bestimmt.

Die in Eumelanin enthaltenen Radikale (chemische Moleküle mit ungepaarten

Elektronen) können mittels ESR (EPR)-Spektrometrie (Elektronenspinresonanz) untersucht werden. Die ESR-Signale der fossilen Tinte zeigen die typischen Charakteristika für Eumelanin.

Darüber hinaus wendeten GLASS et al. Pyrolyse-GC-MS auf die Proben an, eine Methode, bei der thermische Zersetzung mit gaschromatographischen und massenspektrometrischen Methoden gekoppelt ist. Auch diese Untersuchungen bestätigten die weitgehende Übereinstimmung der fossilen und modernen Tinten und erneut wurden keine Hinweise auf Phäomelanin gefunden.

Die Untersuchung der Proben mit weiteren spektroskopischen Methoden, wie z. B. FTIR (Infrarot Spektrometrie) und XPS (Röntgen-Photoelektronen-Spektrometrie) erlauben Einblicke in chemische Details der vorhandenen Verbindungen und weisen auf bestimmte funktionelle Gruppen und Bindungsarten zwischen den Atomen hin.

Aus Fossilagerstätten des Jura im britischen Peterborough aus der Oxford Clay Formation (Mittlerer Jura, datiert 162 Millionen Jahre) und Blue Lias Formation (Unterer Jura, datiert 195 Millionen Jahre) sind Tintenfischfossilien mit dreidimensional erhaltenen schwarzen Tintenbeuteln bekannt (WILBY et al. 2004; Abb. 2). Bereits früher ist gerade auch bei diesen Fossilien über die Erhaltung von Tintenfisch-Tinte spekuliert worden (BINDER 2009), bisher wurden dazu jedoch keine analytischen Untersuchungen veröffentlicht.

Abb. 1 *Sepia officinalis*. Dessen Tintenbeutel diente als Vergleich für die fossile Tinte. (Creative Commons-Lizenz, Foto: David SIM)



Moderne Analysemethoden ermöglichen zunehmend den Nachweis komplexer chemischer Strukturen in Fossilien. Damit stellt sich die Frage nach den Mechanismen zu ihrer Erhaltung mit großer Dringlichkeit.

In einer umfangreichen Studie zeigen jetzt GLASS et al. (2012) durch Anwendung verschiedener physikalisch-chemischer Methoden, dass in den fossilen Tintenbeuteln Eumelanin vorliegt und dass die fossile Tinte der modernen Tinte aus *Sepia officinalis* ähnlich ist.

Eumelanin wird biochemisch aus der Aminosäure Tyrosin gebildet. Diese wird dabei chemisch verändert und schließlich polymerisiert. Das

Abb. 2 Fossiler Tintenbeutel mit Abdrücken von Blutgefäßen der umhüllenden muskulösen Tasche. (© Philip R. WILBY, BGS NERC)



resultierende Polymer ist uneinheitlich und seine Struktur ist nicht bekannt. Erfahrungsgemäß bestehen bei solchen Polymeren vergleichsweise gute Chancen auf fossile Erhaltung. (Bisherige Beobachtungen weisen darauf hin, dass quervernetzte hochgradig polymerisierte Stoffe wie z. B. Kerogen erstaunliche chemische Stabilität aufweisen.)

Diese bemerkenswerten Analysen von GLASS et al. an fossilen Tintenbeuteln von Tintenfischen belegen sehr deutlich das Vorkommen von Eumelanin in den Fossilien. Im Rahmen der Genauigkeit der eingesetzten Methoden weisen sie auch nach, dass es sich bei den fossilen und den modernen Tinten um chemisch ähnliche Substanzen handelt.

In Sediment aus der unmittelbaren Nähe der fossilen Tintenbeutel konnten spurenhafte Hinweise auf Eumelanin nachgewiesen werden. Die Autoren führen diesen Befund auf kleine Lecks in den Tintenbeuteln zurück.

Die hier vorgestellte Arbeit ist ein weiterer Beleg dafür, dass es in einem erstaunlichen Umfang gelingt, mit modernen Analysemethoden immer mehr chemische Strukturen in Fossilien nachzuweisen. Erstaunlich sind diese Befunde auch deshalb, weil aufgrund der chemischen Erfahrung nicht zu erwarten ist, dass die chemischen Verbindungen über die genannten langen Zeiträume stabil erhalten bleiben. Eine Vielzahl bekannter biologischer und physikalisch-chemischer Prozesse steht deren Erhaltung entgegen. Die Fragen nach den notwendigen Erhaltungsmechanismen sollten in zukünftigen Forschungsprojekten nicht ausgeblendet sondern ausdrücklich thematisiert werden.

Literatur

- BEYERMANN K & HASENMAIER D (1973) Identifizierung 180 Millionen Jahre alten, wahrscheinlich unverändert erhaltenen Melanins. *Z. Anal. Chem.* 266, 202-205.
- BINDER H (2009) Schreibbare Tintenfischtinte aus dem Jura. *Stud. Int. J.* 16, 123.
- GLASS K, ITO S, WILBY PR, SOTA T, NAKAMURA A, BOWERS CR, VINSTER J, DUTTA S, SUMMONS R, BRIGGS DEG, WAKAMATSU K & SIMON JD (2012) Direct chemical evidence for eumelanin pigment from the Jurassic period. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. doi: 10.1073/pnas.1118448109.
- WILBY PR, HUDSON JD, CLEMENTS RG & HOLLINGWORTH NTJ (2004) Taphonomy and origin of an accumulate of soft-bodied cephalopods in the Oxford Clay Formation (Jurassic, England). *Palaeontology* 47, 1159-1180.