

Elastische Gewebereste, Zellbausteine und Proteinfragmente in Dinosaurier-Fossilien

Harald Binder



April 2020



INHALT

1. Einführung	3
2. Vom Organismus zum Fossil – einige grundsätzliche Vorüberlegungen	3
3. Sehr gut erhaltene Fossilien mit mikroskopischen Strukturen	4
4. Zur zeitlichen Einordnung der mesozoischen Fossilien (Altersbestimmung)	5
1 Geringe ¹⁴ C-Alter im Konflikt zum etablierten Alter?	6
5. Erste überraschende und aufsehenerregende Befunde	6
2 Zur Geschichte der Untersuchungen von Mary SCHWEITZER	7
6. Nachweis von Proteinfragmenten in gut erhaltenen Dinosaurierfossilien	9
7. Kollagen und dessen Nachweise in Fossilien	10
8. Mikroskopische Hinweise auf Kollagen in den Fossilien	10
9. Immunochemische Hinweise auf Kollagen	11
10. Massenspektrometrische Daten zu Kollagenfragmenten	11
11. Weitere Befunde	12
12. Rezeption der Funde von Kollagen in Dinosauriern aus dem Mesozoikum	12
13. Auf der Suche nach plausiblen Erklärungen	13
14. Diskussion	14
Literatur	15

Elastische Gewebereste, Zellbausteine und Proteinfragmente in Dinosaurier-Fossilien

Harald Binder

1. Einführung

Dinosaurier repräsentieren für viele Zeitgenossen eine spannende Epoche der Geschichte der Lebewesen auf der Erde. Von ihnen gefundene fossile Überreste werden in Museen und entsprechenden Publikationen dazu genutzt, bestimmte Abschnitte des Erdmittelalters oder Mesozoikums zu rekonstruieren. Anhand der Gesteine und des Fossilinhalts wird das Mesozoikum in die Systeme Trias, Jura und Kreide unterschieden. Eine Sedimentabfolge (hier eine konkrete physische gemeint) repräsentiert eine relative Zeitfolge; so gilt bei ungestörten Sedimentations- und Lagerungsbedingungen, dass das unten liegende Sediment früher abgelagert wurde und damit älter ist als das darüber liegende. Unter Nutzung radiometrischer Datierungsmethoden können durch

Isotopenmessungen aufgrund der heute gemessenen Zerfallsgeschwindigkeit radioaktiver Mineralbestandteile (unter Zugrundelegung entsprechender Modelle) [radiometrische] Alter berechnet werden.

Informationen zur Erdgeschichte sind uns durch Hinweise zugänglich, die in den verschiedenen Disziplinen der Geowissenschaften untersucht, beschrieben und interpretiert werden. Auch die Systeme des Mesozoikums sind uns indirekt in Form verschiedener Indizien wie z.B. Fossilien zugänglich; eine direkte Beobachtung ist jedoch nicht möglich. Dies bedeutet, dass wir nicht wissen können, wie exakt unsere derzeitige Kenntnis des Mesozoikums ist, da wir nicht wissen können, wie vollständig die damalige Lebenswelt fossil repräsentiert ist.

2. Vom Organismus zum Fossil – einige grundsätzliche Vorüberlegungen

Wenn wir ein erwachsenes Lebewesen in seinem Lebenszyklus zurückverfolgen, dann finden wir verschiedene Formen von Jugendstadien, die irgendwann – im Falle der Dinosaurier als Reptilien – aus Eiern geschlüpft sind. Wenn wir noch weiter zurückgehen, dann finden wir die frühen Entwicklungsstadien im Körper der Mutter, wo sich der frühe Embryo jeweils artspezifisch entwickelt. Die erste nachweisbare Form eines Lebewesens finden wir als eine befruchtete Eizelle. Diese geht aus einer Geschlechtszelle hervor, die vor der Befruchtung als eine differenzierte Zelle zum Organismus der Mutter gehörte. Auf diese Weise geht eine neue Generation von Organismen aus der Elterngeneration hervor. So können wir ganz allgemein den Anfang eines Lebewesens beschreiben als einen Organismus, der sich aus speziell

ausdifferenzierenden Zellen entwickelt, die zunächst Bestandteil des Elternorganismus sind.

Betrachten wir das Ende eines Individuums, so erlischt mit dem Eintritt des Todes das typische Verhalten des Lebewesens und seine Körperfunktionen gehen unwiederbringlich verloren. Der Körper des Lebewesens liegt unmittelbar nach Eintritt des Todes zwar in einer Form vor, die von dem kurz zuvor noch lebenden Organismus praktisch nicht zu unterscheiden ist; die organischen Strukturen zerfallen jedoch und lösen sich auf, der Körper geht in die Verwesung über. Dabei spielen sich komplexe Vorgänge ab, die z.B. ausgelöst sind von Enzymen, die nach Auflösung von Zellen freigesetzt werden oder auch von Mikroorganismen, die im Körperinneren und auf der Körperoberfläche (Mikrobiom), wie auch in der Umgebung

Kompakt

Die amerikanische Paläontologin Mary SCHWEITZER und ihre Mitarbeiter, aber auch andere internationale Arbeitsgruppen, haben seit über 15 Jahren in außerordentlich gut erhaltenen Dinosaurierfossilien flexible und elastische Gewebereste und sogar Bruchstücke von Eiweißen nachgewiesen. Durch unterschiedlichste analytische Nachweismethoden haben sie Messdaten vorgelegt, die es sehr wahrscheinlich machen, dass tatsächlich organische Komponenten aus den Lebewesen, die im Mesozoikum gelebt haben, erhalten geblieben sind. Damit würden molekulare Informationen zur Verfügung stehen, die uns erlauben, diese Daten aus der

Erdgeschichte mit denen aus heutigen Lebewesen zu vergleichen.

Eine große Herausforderung besteht darin, dass bisher noch keine plausible Erklärung für die Erhaltung von empfindlichen Körperbestandteilen von Dinosauriern über die Zeiträume der Erdgeschichte vorliegen. Viele Autoren vermuten noch unbekannt konservierungsmechanismen, andere schlagen vor, dass Eisen-Ionen, Mineraloberflächen oder Bräunungsreaktionen von Bedeutung gewesen sein könnten. Die Befunde weisen darauf hin, dass wir im Blick auf die Erdgeschichte und die erhaltenen Fossilien grundlegende Aspekte noch wenig verstanden haben.

vorkommen. Sowohl der Verwesungsprozess als auch äußere Einflussfaktoren (z.B. Aasfresser) sorgen dafür, dass die Körper toter Lebewesen typischerweise spurlos verschwinden. Dabei werden die stofflichen Komponenten des Körpers wieder dem natürlichen Stoffkreislauf zugeführt, d.h. die Überreste werden wiederverwertet. Dieser natürliche Zerfallsprozess kann beeinflusst werden, indem man z.B. die körperlichen Überreste einbalsamiert und dadurch Körper mumifiziert. In natürlicher Umgebung kann der Verwesungsprozess unter bestimmten Bedingungen ebenfalls verlangsamt oder blockiert werden, z.B. bei Moor- oder Gletscherleichen, d.h. durch tiefe Temperaturen oder spezielle chemische Randbedingungen (Abwesenheit von Sauerstoff, was bewirkt, dass z.B. viele auf O_2 angewiesene Mikroorganismen fehlen, die an der Verwesung beteiligt sind).

Wenn wir also natürliche Bedingungen annehmen, dann sollte ein Lebewesen langfristig

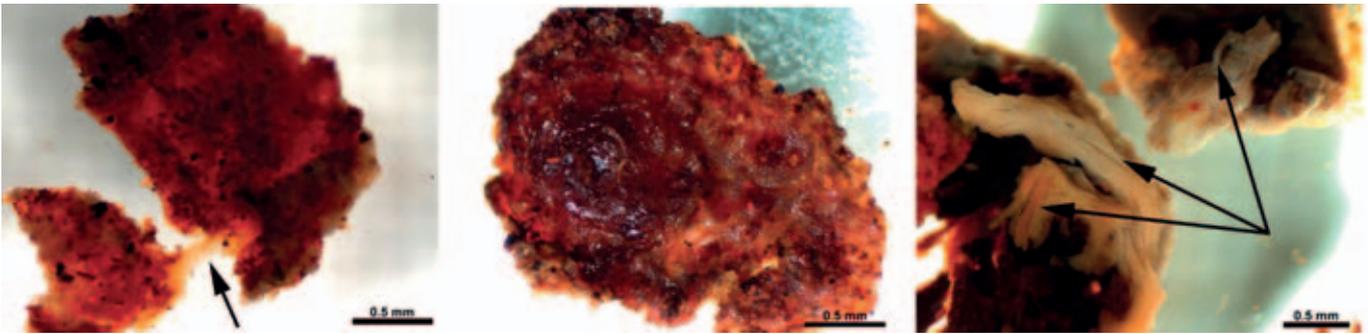
keine körperlichen Spuren hinterlassen, vor allem in einem Lebensraum, der ökologisch stabil ist und in dem ein Kadaver den Verwesungsprozessen – einschließlich Aasfressern – zugänglich bleibt.

Anders sieht es aus, wenn irgendeine Konstellation oder eine Störung des Lebensraums die Verwesungsprozesse unterbricht. Die Ursachen und das Ausmaß solcher Störungen während der Erdgeschichte sind uns in der Regel unbekannt. Wir können nur nach Indizien für mögliche Faktoren suchen, die dazu geführt haben könnten, dass wir Spuren ehemaliger Lebewesen ausgraben können. Ein Beispiel dafür sind die verschiedenen Spekulationen über die Ursachen, die zum Aussterben der Dinosaurier geführt haben könnten. Davon zeugen zahlreiche Fossilien, anhand derer die Gestalt der Tiere rekonstruiert werden kann, die wir oft in Museen bestaunen können.

3. Sehr gut erhaltene Fossilien mit mikroskopischen Strukturen

Wenn wir Fossilien von Dinosauriern, dieser besonderen Echsen aus dem Mesozoikum in sehr guter Erhaltung finden, sogar mit mikroskopisch auflösbaren Strukturen, dann ist das ein seltener Glücksfall. Über die Bedingungen, die zu einer solch exzellenten Erhaltung führen, wissen wir bisher sehr wenig. 1966 veröffentlichten PAWLICKI und Mitarbeiter mikroskopische Befunde von Kollagenstrukturen und Knochenzellen in fossilen Dinosaurierknochen (s. auch SCHWEITZER & HORNER 1999 und dort zitierte Arbeiten). In den Veröffentlichungen zu diesen außerordentlich gut erhaltenen

Fossilien beschreiben und dokumentieren die Autoren auch Gewebe- und Gefäßstrukturen aus dem Inneren, dem schwammartigen, porösen Bereich der massiven Knochen. Knochen und Zähne sind Körperbestandteile, die im Vergleich zum Gewebe der Weichteile gute Voraussetzungen bieten, fossil erhalten zu werden. Sie stellen bezüglich ihrer materiellen Zusammensetzung sogenannte Kompositmaterialien dar. Sie bestehen aus anorganischen, mineralischen Komponenten, die eine Art Gerüst oder eine Matrix darstellen, in der organische Komponenten enthalten sind. In



Knochen sind auch Zellen eingelagert (Osteozyten und -klasten), die den Knochen auf- und abbauen.

Die eben genannten ersten Veröffentlichungen fanden keine besondere Beachtung. Im Vergleich dazu glich die Veröffentlichung von

SCHWEITZER et al. (2005) einem Paukenschlag. Diese Arbeit über kleine, flexible Gewebereste (Abb. 1), die sie und ihr Arbeiterteam aus dem fossilen Oberschenkelknochen (Femur) eines *Tyrannosaurus rex* gewinnen konnten, erregte großes Aufsehen

Abb. 1 Flexible und elastische Gewebepartikel aus dem Femur des *Tyrannosaurus rex*, nachdem Proben aus dem Bereich des Knochenmarks demineralisiert worden waren. (SCHWEITZER et al. 2005)

4. Zur zeitlichen Einordnung der mesozoischen Fossilien (Altersbestimmung)

In den Geowissenschaften stellt das Mesozoikum geochronologisch eine Ära innerhalb des Äons des Phanerozoikums dar. Das Phanerozoikum ist die Phase der Erdgeschichte, in der Lebewesen als Fossilien von Tierstämmen, von denen es auch heute Vertreter gibt, in großem Umfang in Erscheinung treten. Dem Mesozoikum wird eine Dauer von rund 186 Millionen [radiometrischen] Jahren (MrJ) zugeordnet. Innerhalb des Mesozoikums ist die Kreide (66-145 MrJ) die jüngste Periode, der Jura (145-201 MrJ) und Trias (201-252 MrJ) vorausgehen. Für aus mesozoischen Sedimentgesteinen geborgenen Fossilien werden typischerweise Altersbestimmungen vorgenommen, indem Bestandteile der Schichten (wie z.B. Aschelagen, Zirkone o.ä.), in denen sie abgelagert wurden, radiometrisch datiert werden. Für die beiden Fossilien, die in diesem Artikel hauptsächlich zur Sprache kommen, sind in der Literatur folgende Alter angegeben:

Tyrannosaurus rex: Dieses Fossil wurde aus dem unteren Bereich der Hell Creek Formation in Montana, USA, geborgen, 8 m über dem Fox Hill-Sandstein. Die Fundlokalität ist geowissenschaftlich charakterisiert und datiert; das Alter wird mit ca. 68 MrJ angegeben (Abb. 2).

Brachylophosaurus canadensis: Der für die Untersuchungen genutzte fossile Oberschenkelknochen (Femur) dieses Entenschnabelsauriers wurde 2007 unter einer 7 m mächtigen Sandstein-Formation (Judith River-Formation) geborgen und zwar umgeben von einer 10-12 cm dicken Sandsteinmatrix; erst im Labor wurde das Fossil freipräpariert und unmittelbar

danach wurden die Proben genommen. Als [radiometrisches] Alter geben die Autoren ca. 80 MrJ an.

Abb. 2 Fundsituation bei der Bergung des fossilen *T. rex* Femur (weißer Pfeil) und nach erfolgter Präparation. (Foto Fundstelle: J. R. HORNER; Museum of the Rockies, Montana, USA; mit freundlicher Genehmigung; Foto Femur: Mary H. SCHWEITZER, mit freundlicher Genehmigung)



1 | Geringe ^{14}C -Alter im Konflikt zum etablierten Alter?

Radiokarbon-Datierung ermöglicht aufgrund der geringen Halbwertszeit für den radioaktiven Zerfall des Kohlenstoffisotops ^{14}C von 5730 \pm 40 Jahren, für die Altersbestimmung einen Zeitraum von maximal ca. 60.000 [radiometrischen] Jahren vor heute abzudecken (KOTULLA 2019 und dort angegebene Literatur). Für weiter zurückliegende Ereignisse müssen andere Methoden gewählt werden, die auf Isotopen mit einer sehr viel längeren Halbwertszeit beruhen, z. B. Uran-Blei-Methode (Halbwertszeit von Pb-238 : 4,47 Milliarden Jahre). Für das System der Kreide wird aufgrund radiometrischer Datierung ein Alter von 66-145 Millionen [radiometrischer] Jahre (MrJ) angegeben. Für organische Überreste, die in Sedimenten der Kreide gefunden werden, würde man kein messbares ^{14}C -Alter erwarten (aufgrund des radioaktiven Zerfalls sollte kein ^{14}C in messbarer Menge mehr vorliegen).

Nun hat eine Gruppe von Naturwissenschaftlern („Paleo Group“) unter der Leitung von Hugh MILLER, 2014 auf der Tagung der American Geophysical Union (AGU) ein Poster präsentiert und 2019 (MILLER et al. 2019) in einem online-Journal Daten von ^{14}C -Messungen von mesozoischen Dinosaurier-Fossilien publiziert. Sie hatten Proben von selbst geborgenen Fossilien und Museumsstücken an etablierte Datierungslabors gegeben. Die angegebenen ^{14}C -Alter der 11 Dinosaurier-Fossilien (von denen insgesamt 24 Messergebnisse dokumentiert sind) belaufen sich auf ca. 22.000 bis 41.000 ^{14}C -Jahre. Die von der „Paleo Group“ vorgelegte Publikation ist im Vergleich zu den Arbeiten von Mary SCHWEITZER sehr viel weniger detailliert und umfangreich. Dennoch liegen hier Messungen von C-Isotopenkonzentrationen vor, die in etablierter Weise als Alter interpretiert werden. Die gemessene Daten bedürfen einer Erklärung.

In den Publikationen etablierter Wissenschaftler werden diese Daten nicht genannt und diskutiert. Vermutlich wird hauptsächlich unterstellt, es könnte sich nur um Fehlmessungen handeln. Das sollte allerdings durch entsprechende Gegenmessungen gezeigt werden. MILLER et al. haben jedoch eine nicht unerhebliche Anzahl von Messungen aus unterschiedlichen etablierten Labors vorgelegt, so dass viele formale Kriterien zunächst einmal erfüllt zu sein scheinen. Die ^{14}C Alter stehen jedenfalls in Konflikt mit den Altern, die den Sedimentgesteinen bzw. Systemen des Mesozoikums zugewiesen worden sind, aus denen die Fossilien geborgen worden sind. Könnten diese widersprüchlichen Daten ein Hinweis darauf sein, dass unsere Erkenntnisse zur fossilen Erhaltung von Lebewesen aus der Erdgeschichte erhebliche Defizite aufweisen?

Von einer Radiokarbon-Datierung von Fossilien aus mesozoischen Sedimentschichten würde man ein quasi unendliches ^{14}C -Alter erwarten, d.h. keine zuverlässig nachweisbaren Mengen an ^{14}C . Weil vom Kohlenstoff-Isotop mit der Masse 14 u nach 5730 \pm 40 Jahren die Hälfte der Atome radioaktiv zerfallen ist (Halbwertszeit), kann man bei einem Probenalter von über 60.000 Jahren wegen der äußerst

geringen Menge an verbliebenen ^{14}C keine vertrauenswürdigen Daten mehr erwarten.

Dennoch haben MILLER et al. (2019) Daten aus ^{14}C Datierungsexperimenten von Saurierfossilien vorgelegt. Die Datierungen ergeben ^{14}C Alter von 22.000 bis 41.000 [radiometrischen] Jahren. Diese Befunde werden in aktuellen Fachpublikationen allerdings nicht erwähnt und nicht diskutiert (s. Kasten).

5. Erste überraschende und aufsehenerregende Befunde

Aus Fragmenten, die bei der Bergung eines sehr gut erhaltenen fossilen Femurs eines *T. rex* angefallen waren, hatte Mary SCHWEITZER Proben präpariert, um diese mikroskopisch untersuchen zu können. Der Fokus lag dabei vor allem auf der Suche nach Hinweisen auf die Gewebestruktur in den fossilen Knochen. Erste Resultate dieser histologischen* Studien lieferten Hinweise auf rote runde Körperchen innerhalb von Gefäßstrukturen (verzweigte Kanalsysteme; Abb. 3). Dabei entsprachen die Größenverhältnisse denjenigen von roten Blutkörperchen (Erythrozyten). So etwas war zuvor noch nicht beschrieben worden und das Vorliegen solcher Strukturen entsprach in keiner Weise den Erwartungen. Solche biologischen Systeme können nach bisher etablierten wissenschaftlichen Vorstellungen bei Fossilien aus dem Mesozoikum nicht erhalten bleiben.

Es folgten viele Versuche nachzuweisen, dass die gefundenen mikroskopischen Struk-

turen in dem fossilen *T. rex*-Femurfragment Artefakte darstellen; also irgendwelche z.B. durch Fossilisationsprozesse erzeugte Formen, die Gefäße und Erythrozyten vortäuschten. Alle Bemühungen, die Interpretation der fossilen mikroskopischen Strukturen als Blutgefäße und Erythrozyten zu widerlegen, erhärteten jedoch den ursprünglichen Eindruck (s. Kasten 2).

Schließlich wurden pulverisierte Proben des fossilen Materials in ein Lösungsmittel (einen Komplexbildner) gegeben, das die mineralischen Komponenten der Probe auflöst. Im Rückstand der demineralisierten Probe fanden sich Gewebereste, die Größen von bis zu wenigen Millimetern aufwiesen. Diese Gewebereste waren flexibel und elastisch. Außerdem konnten verzweigte Gefäßfragmente mit erythrozytenartigen Körperchen isoliert und dokumentiert werden. Vergleichende Untersuchungen an Knochen von Küken und des Vogel Strauß lieferten vergleichbare Daten und unterstützten

Mit Stern * versehene Begriffe werden im Glossar S. 8 erklärt.

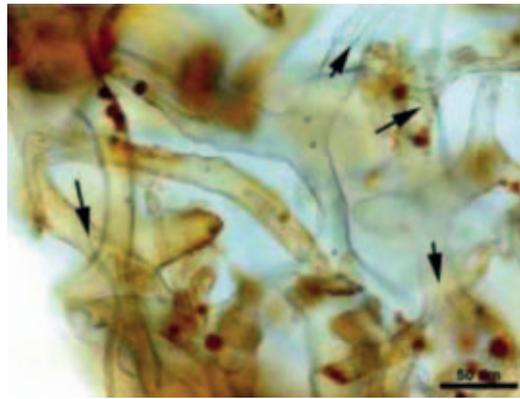
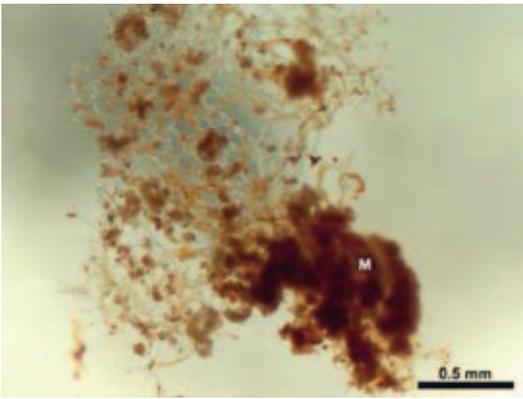


Abb. 3 Nach vollständiger Demineralisierung von Proben aus der Rinde des Femurs von *T. rex* werden flexible und transparente Gefäßsysteme erkennbar. Diese ähneln weder Pilzhypen noch Pflanzenteilen. In der Vergrößerung sind in den Hohlräumen der Gefäße runde, rote Körperchen zu erkennen. (Aus SCHWEITZER et al. 2005)

damit die Interpretation der Befunde als organische Komponenten aus den fossilen *T. rex*-Knochen. In der Veröffentlichung (SCHWEITZER et al. 2005) dokumentieren die Autoren auch parallel orientierte Fasern, die zellähnliche Strukturen umgeben. Durch Vergleich mit Präparaten aus Knochen eines rezenten Vogel Strauß deuten SCHWEITZER et al. an, dass es sich dabei um Kollagenfasern und Osteozyten handeln könnte. Abschließend wird in der Publikation erwähnt, dass die Autoren in Extrakten aus den Fossilien Proteine identifiziert haben, die Hinweise auf immunochemische* Reaktionen zeigen.

In dieser aufsehenerregenden Arbeit legen die Autoren somit eine Reihe von Belegen für die völlig unerwartete Erhaltung organischer Bestandteile in fossilisierten Dinosaurierknochen

vor. Sie sind in ihren Schlussfolgerungen aber auffallend zurückhaltend, wohl in dem Wissen um die etablierte Vorstellung, dass organische Reste aus der Zeit des Mesozoikums nicht bis in die Gegenwart erhalten werden können.

Zu der von SCHWEITZER et al. (2005) angedeuteten Aussage, dass mesozoische Dinosaurierfossilien Kollagen enthalten könnten, lieferte dieselbe Arbeitsgruppe zwei Jahre später weitere Befunde und Daten, die diese Interpretation der Daten unterstützen (SCHWEITZER et al. 2007). An denselben Fossilien, die bereits für die Arbeiten zur Veröffentlichung von 2005 verwendet wurden, wurden Präparationen mit rasterkraftmikroskopischen Methoden (AFM) untersucht. Mit einem Rasterkraftmikroskop können Oberflächen im Nanometerbereich abgetastet und die aufsummierten Scans dann

2 | Zur Geschichte der Untersuchungen von Mary SCHWEITZER

Mary SCHWEITZER arbeitete 1990 im Labor von Jack HORNER – einem renommierten Dinosaurierkenner am Museum of the Rockies in Bozeman (Montana, USA) – und präparierte Dünnschnitte von fossilisierten *T. rex*-Knochen (SCHWEITZER 2011, Service 2017). Bei mikroskopischen Untersuchungen fielen ihr rote, runde Körperchen in vernetzten Blutgefäßkanälchen auf, die Erythrozyten auffällig ähnlich sahen. In weiteren Untersuchungen konnte sie einen erhöhten Eisengehalt in diesen Strukturen nachweisen, der in der Umgebung und im übrigen fossilisierten Knochen nicht vorlag. Erste spektroskopische Untersuchungen ergaben auch Hinweise auf Hämgruppen, molekulare Strukturen im roten Blutfarbstoff, dem Hämoglobin (SCHWEITZER et al. 1997). Die Publikation der Befunde sowie ihre vorsichtige Interpretation als möglicherweise vom Dinosaurier stammende Blutgefäße und -bestandteile fand nach den Worten von Mary SCHWEITZER damals sehr wenig Beachtung. Die Untersuchungen von Mammutfossilien, denen ein Alter von ca. 300.000 bis 600.000 Jahren zugesprochen wurde, erbrachten Hinweise auf vorhandene Proteinfragmente. Diese konnten sogar mit massenspektrometrischen Methoden sequenziert,

d. h. die Abfolge der Aminosäuren konnte ermittelt werden (SCHWEITZER et al. 2002). Auch diese Veröffentlichung rief keine nennenswerte Resonanz hervor.

Eine breite Aufmerksamkeit wurde durch eine Veröffentlichung in der Wissenschaftszeitschrift *Science* 2005 erreicht (SCHWEITZER et al. 2005). Darin dokumentieren SCHWEITZER und Mitarbeiter Knochenzellen (Osteozyten) und Kollagenfaserstrukturen in kleinen Fossilprobenstückchen, die beim Bergen und Transport der Fossilien angefallen und ihr für Untersuchungen zur Verfügung gestellt worden waren. An der inneren Knochenwand erkannte sie mikroskopische Strukturen, die bis dahin noch nie an Dinosauriern beschrieben worden waren, mit Blutgefäßkanälchen und durch viele Fasern gekennzeichnet. In der Untersuchung nutzte das Team erstmals Methoden, die bei der Untersuchung von heutigen Wirbeltieren angewendet werden. Durch partielles Auflösen der Oberfläche mit Säure kann die Faserstruktur des Kollagens freigelegt und sichtbar gemacht werden. Diese Behandlung von Proben der Fossilien brachte völlig unerwartet dehnbare und elastische faserige Gewebeklümpchen aus dem fossilisierten Knochen zutage, und zwar aus dem

Übergangsbereich zwischen Knochenrinde und -mark. Die Demineralisierung durch Säure im Bereich der kompakten Knochenrinde lieferte dagegen Stücke aus durchsichtigen verzweigten Röhren, hohl und biegsam. Manche dieser vernetzten Röhren enthielten auch kleine, runde und rote Gebilde.

2007 veröffentlichte das Team um Mary SCHWEITZER eine Arbeit, in der Hinweise auf Proteine in den erhaltenen organischen Resten aus den Dinosaurierfossilien dokumentiert wurden. Unter anderem wiesen sie auch mittels Massenspektrometrie (MS) einige Aminosäuren wie Glycin, Alanin und Prolin nach. Die Autoren interpretierten die Befunde als Hinweise auf Fragmente aus Kollagen I, der organischen Hauptkomponente in Knochen. Diese sollten aller gegenteiligen Erwartung zum Trotz vom Dinosaurier, einem *Tyrannosaurus rex*, stammen. Diese Interpretation wurde in Fachkreisen sehr kritisch kommentiert. Zwei Jahre später konnte SCHWEITZER die Befunde an Fossilien eines Entenschnabelsauriers wiederholen, dessen Überreste verglichen mit denjenigen des *T. rex* aus noch tieferen – und damit auch älteren – Schichten geborgen werden konnten.

Glossar

Femur: Oberschenkelknochen

Histologie: das gr. Wort histos steht für Webstuhl, Kette, Gewebe. Histologie ist die Lehre vom körperlichen Gewebe.

Immunochemie: In der Immunochemie werden die biochemischen Prozesse und Strukturen untersucht, die in Organismen zwischen körpereigenen und -fremden Komponenten unterscheiden (Immunreaktion).

Kompositmaterial: Vereinigung unter-

schiedlicher Materialien, wobei die Komponenten ihre jeweilige Mikrostruktur beibehalten und dennoch im Verbund neue Eigenschaften zeigen (z. B. Stahlbeton)

Kovalent: Durch gemeinsam genutzte Elektronen (Atombindung) miteinander verknüpfte Atome bzw. Moleküle.

marin: Zum Meer gehörig, z. B. marines Lebewesen.

Mesozoikum: Sogenanntes „Erdmittelalter“, geologische Periode mit den Forma-

tionen Trias, Jura und Kreide. Die hier diskutierten Fossilfunde stammen aus der Oberkreide.

MrJ: Millionen radiometrische Jahre (Altersbestimmung mithilfe der Radiometrie)

N-Heterozyklen: In der organischen Chemie werden ringförmig geschlossene C-Atomketten, die ein anderes Atom – hier Stickstoff, N – als Heterozyklen bezeichnet.

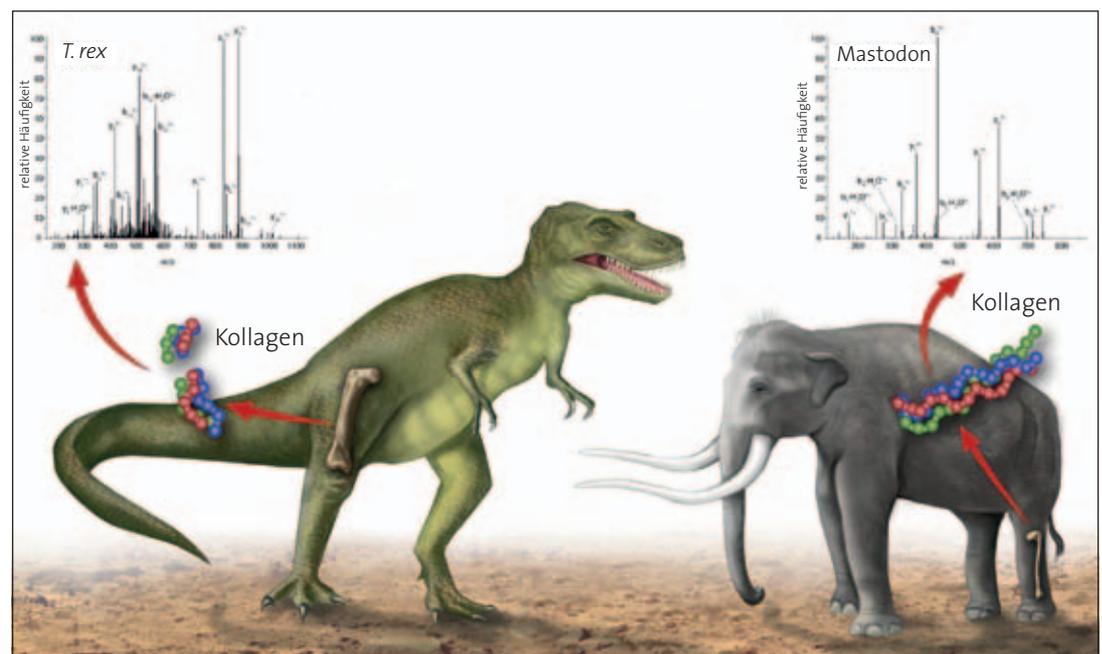
bildlich dargestellt werden. Wiederholt konnten sowohl elektronenmikroskopisch als auch mit AFM bei Präparaten, die teilweise demineralisiert worden waren, faserartige Strukturen nachgewiesen werden. Mit AFM konnte gezeigt werden, dass die einzelnen Fasern selbst eine sich wiederholende Unterstruktur enthalten, deren Periodizität bei 70 nm lag. Dieses Merkmal passt zum molekularen Aufbau von Kollagenfasern. Präparate aus modernen Knochen eines Emus wiesen in vergleichenden Studien dieselben Merkmale auf. Immunologische Untersuchungen – diese werden unten noch ausführlich dargestellt und diskutiert – erhärteten die Vermutung, dass Kollagen I in den mesozoischen Dinosaurierfossilien vorliegt. Außerdem wurden typische Komponenten, die am Aufbau von Kollagen I beteiligt sind (wie z. B. die Aminosäuren Glycin und Prolin) mittels Massenspektrometrie nachgewiesen.

In einer Publikation, die in derselben Ausgabe von *Science* unmittelbar im Anschluss an die Arbeit von SCHWEITZER et al. (2007) erschien, legt dieselbe Arbeitsgruppe weitere ausführliche Daten von vergleichenden

massenspektrometrischen Untersuchungen von Proteinsequenzen aus Fossilien von *T. rex* und einem Mastodon (Mammut americanum) aus pleistozänen Ablagerungen vor (ASARA et al. 2007; Abb. 4). Darin werden Fragmente der Kollagen-Eiweißkette durch Vergleich mit entsprechenden synthetischen Peptiden nachgewiesen. Die beiden zuletzt genannten Publikationen stießen auf großes Interesse, wurden aber auch sehr kritisch und kontrovers diskutiert (s. BINDER 2009). In der Kritik wird vor allem auf den Widerspruch zwischen den neuen Befunden und den etablierten Kenntnissen und auf die Gefahr von Kontamination verwiesen. Damit wird die Vermutung geäußert, dass die dokumentierten Proteine nicht aus den Dinosaurierknochen stammen, sondern aus der Umgebung der Fossilien oder im Verlauf ihrer Bergung und Präparation oder bei der Analyse aus anderen Quellen hinzugekommen seien. Die analytisch dokumentierten Peptide wären damit Verunreinigungen.

Als weitere Quelle der Proteine werden auch Mikroorganismen angeführt, die als Biofilm bei Fossilisationsprozessen eine Rolle spielen

Abb. 4 Massenspektrometrischer Nachweis von Kollagenfragmenten aus Fossilien von *T. rex* (68 MrJ) und *Mastodon* (0,5 MrJ), einer ausgestorbenen Elefantenart. (© Zina DERETSKY, National Science Foundation)



können, im Sediment aber auch während der gesamten Handhabung der Fossilien (Bergung, Präparation usw.) allgegenwärtig sind. Auch im Blick auf einige Ungereimtheiten bei den massenspektrometrischen Untersuchungen und der damit im Zusammenhang stehenden Nutzung von Datenbanken und bioinformatischen Methoden wurde Kritik geübt.

Die Autoren um Mary SCHWEITZER sind auf die geäußerte Kritik eingegangen, haben ihre Argumente in den Erwidern geschärft und argumentieren bis heute sehr nüchtern und eher zurückhaltend; die Kritik an Methoden und experimentellen Details haben sie in weiteren Arbeiten berücksichtigt und aufgenommen.

2009 veröffentlichten SCHWEITZER et al. die Ergebnisse von Untersuchungen an Fossilien eines Entenschnabelsauriers (Hadrosaurier) *Brachylophosaurus canadensis*. Diese waren 2007 unter großen Vorsichtsmaßnahmen mit dem umgebenden Sediment (Sandsteinmatrix) geborgen und unter sterilen Bedingungen im Labor präpariert worden (Abb. 5). Mit den in dieser Arbeit dokumentierten Daten konnten die Autoren zeigen, dass die an den *T. rex* gewonnenen Resultate kein Einzelfall waren. Auch an diesen außerordentlich gut erhaltenen Fossilien konnten nach Demineralisierung mikroskopisch faserige Strukturen in der Knochenmatrix nachgewiesen werden. Verzweigte Gefäße mit roten runden Körperchen darin wurden ebenso gefunden wie auch Knochenzellen mit ihren charakteristischen Ausstülpungen, den Filopodia. In chemischen Extrakten konnten Kollagen I und weitere Proteine (Laminin und Elastin, die ebenfalls Bestandteile von Blutgefäßen sind) immunologisch nachgewiesen werden. Der immunohistochemische Nachweis gelang auch direkt an den demineralisierten Präparaten durch sogenannte „in situ“-Analysen. Massenspektrometrisch konnten an den Fossilien von *B. canadensis* acht Peptidsequenzen dokumentiert werden, die bis zu max. 33 Aminosäuren enthielten.

2014 untersuchten CLELAND et al. gezielt Proteine aus flexiblen Gefäßen von mesozoischen



Fossilien. Dazu hatten sie aus den Fossilien von *B. canadensis* die zuvor beschriebenen Gefäße isoliert. Daraus erhielten sie positive immunochemische Hinweise auf die Strukturproteine Actin, Tubulin, Myosin und Tropomyosin. Sie konnten deren Vorkommen aufgrund von Proteinfragmenten auch massenspektrometrisch aufzeigen. Die erhaltenen Peptidsequenzen passen zu jenen, die aus Knochen vom heute lebenden Huhn und Vogel Strauß gewonnen wurden, nicht aber zu Proteinen aus Bakterien, Biofilmen und Pilzen. Außerdem stammten die massenspektrometrisch bestimmten Proteinfragmente genau aus den Bereichen der Fossilien, in denen mittels Antikörper Proteinstrukturen lokalisiert worden waren.

2017 veröffentlichte ein Autorenteam um Mary SCHWEITZER eine Wiederholung der Analysen an den Fossilien des Hadrosauriers von 2009. Dabei wurden die in der Zwischenzeit gewonnenen Erfahrungen und weiter entwickelte Methoden in der Probenherstellung und -präparation angewendet (SCHROETER et al. 2017). In dieser Studie konnten wieder acht Kollagen I-Fragmente erfasst werden, davon waren zwei identisch mit den 2009 nachgewiesenen. Sechs Peptidsequenzen waren neu. Mit diesen Befunden liefern die Autoren erneut Argumente dafür, dass in Fossilien aus der Kreide (jüngstes System des Mesozoikums) Proteinfragmente erhalten sind, die heute analytisch nachgewiesen werden können.

Abb. 5 Femur des Entenschnabelsauriers (*Brachylophosaurus*) mitsamt der Hülle aus umgebendem Sediment und Gipsbinden, die im Gelände angebracht wurden. Zu sehen ist der Bereich, an dem die Proben für die chemischen Analysen genommen wurden. (© Mary H. SCHWEITZER)

6. Nachweis von Proteinfragmenten in gut erhaltenen Dinosaurierfossilien

Bei den Bemühungen um einen Nachweis, dass die gefundenen Proteinfragmente ursprünglich zum lebenden Organismus gehörten, also endogen sind und an dessen Aufbau beteiligt waren, wurden bisher vor allem die beiden

Strukturproteine Kollagen und Keratin sehr intensiv untersucht. Diese Analysen und die Interpretation der entsprechenden Daten werden im Folgenden nachgezeichnet und diskutiert.

7. Kollagen und dessen Nachweise in Fossilien

Unter Kollagen werden verschiedene Proteine zusammengefasst, die im Körper von Tier und Mensch für Festigkeit sorgen und die man daher als Struktur- oder Skleroproteine bezeichnet (skleros (gr.) = trocken, hart, rauh). Kollagen, ein faserbildendes Protein, findet sich in großen Mengen (ca. 30 % des Proteinanteils im menschlichen Körper) in Knochen, Zähnen, Sehnen, Bändern und der Haut (also vor allem in dem, was man gemeinhin als Bindegewebe bezeichnet, einschließlich der beim Menschen in jüngerer Zeit so viel beachteten Faszien). Kollagen wird in unterschiedliche Typen eingeteilt, Kollagen I ist der häufigste Typ. Die einzelnen Proteinketten können aus einigen hundert bis wenigen tausend Aminosäuren bestehen. In großen Bereichen (sog. Domänen) weist die Abfolge der Aminosäuren ein typisches, sich wiederholendes Triplet der Form G-X-Y auf. Dabei steht G für die kleinste Aminosäure Glyzin, X für die Aminosäure Prolin; das Y steht für ein zweites Prolin, das mit einer -OH Gruppe versehen ist und Hydroxyprolin genannt wird. Aus drei Proteinketten wird eine rechtsgängige Helix, eine Tripelhelix gebildet, die man als Tropokollagen bezeichnet. Die Tripelhelix hat einen Durchmesser von ca. 1,5 nm (1 nm ist 1 Millionstel Millimeter). Die Kollagen-Tripelhelices können zu sogenannten Mikrofibrillen zusammengelagert werden, in denen die einzelnen Tropokollagen-Bausteine

regelmäßig, etwa um ein Fünftel ihrer Länge (67 nm) gegeneinander verschoben aneinander gelagert sind. Die Mikrofibrillen haben einen Durchmesser von 20–40 nm. Die Mikrofibrillen können sich ihrerseits zu noch größeren Aggregaten, den Fibrillen (300 bis 500 nm Durchmesser) zusammenlagern und diese erneut zu Fasern (4–12 µm Durchmesser).

Die durch die gestaffelte Zusammenlagerung der Tripelhelices in den Mikrofibrillen bewirkten Dichteunterschiede können als typisches Muster der Fibrillen elektronenmikroskopisch dargestellt werden. Auf diese Weise kann Kollagen mikroskopisch nachgewiesen werden.

Die besonders dichte Packung der Kollagenproteine und die kovalente* Verknüpfung der Tropokollagen-Tripelhelices in den Mikrofibrillen sind die Ursache dafür, dass Kollagen als Strukturprotein im Vergleich zu anderen Proteinen robust ist. Kollagen ist also gegenüber Abbauprozessen (Hydrolyse) oder auch enzymatischem Abbau widerstandsfähiger als z.B. viele Enzyme, deren Aktivität aufgrund struktureller Veränderungen in Pufferlösungen und durch Hydrolyse z. T. sehr rasch abfallen kann. In vielen Tieren, auch in Menschen und Mikroorganismen sind Enzyme – Proteasen – bekannt, die die Bindung zwischen Prolin und anderen Aminosäuren spalten und als Kollagenasen bezeichnet werden.

8. Mikroskopische Hinweise auf Kollagen in den Fossilien

Die stark beachtete Veröffentlichung von SCHWEITZER et al. (2005) über die Isolierung von flexiblen Geweberesten und verzweigten Gefäßen ist oben erwähnt worden. Im tierischen Gewebe ist Kollagen eine wesentliche Komponente, die dessen Flexibilität und Elastizität gewährleistet. In einem nächsten Schritt gelang es dem Team von SCHWEITZER, durch die Untersuchung anhand von elektronenmikroskopischen Untersuchungen (Kraftfeldmikroskop)

an demineralisierten Fossilproben Wiederholungsmuster mit einer Periodizität von ca. 70 nm nachzuweisen. In den zuvor genutzten Dünnschliffpräparaten der Fossilien war diese Periodizität nicht zu beobachten (Schweitzer et al. 2007). Die Interpretation dieser Strukturen als Hinweis auf Kollagenfasern machen die Autoren durch vergleichende Untersuchungen mit modernen Knochen eines Emus plausibel.

9. Immunochemische Hinweise auf Kollagen

Für immunochemische Analysen nutzt man die Fähigkeit von Organismen aus, durch Bildung von Antikörpern (Immunglobulinen) zum eigenen Körper gehörende Strukturen von körperfremden zu unterscheiden, diese markieren und entsorgen zu können. Diese für die Immunabwehr verwendeten Glykoproteine erkennen Strukturelemente von körperfremden Substanzen, binden daran und leiten damit ihre Entsorgung ein. Für immunochemische Untersuchungen kann man einem Säugetier einen bestimmten Stoff in geringen Dosen injizieren. Das Tier bildet Antikörper gegen Strukturelemente dieses Stoffs, und diese können aus Blut, das dem Tier entnommen wird, isoliert werden. Das Team um Mary SCHWEITZER hat zunächst Mäusen eine Lösung gespritzt, die Extrakte aus Dinosaurierfossilien enthielt. Wenn diese Extrakte organische Komponenten enthalten würden, dann sollten die Mäuse Antikörper dagegen bilden. Die aus dem Mäuseblut gewonnenen Antikörperpräparationen gaben sie dann zu Hämoglobin von Truthühnern und Ratten, wobei die Antikörper an die Hämoglobine

banden. Dies ist ein deutlicher Hinweis, dass die fossilen Knochen hämoglobinähnliche Strukturen enthalten, die dem Hämoglobin heutiger Tiere ähnlich ist.

In entsprechender Weise wurden auch Antikörper gegen Kollagen I (von Vögeln), andere Strukturproteine wie Aktin und Tubulin, sowie Osteocalcin, ein Peptidhormon aus Knochenzellen, gewonnen. Mit diesen Antikörpern wurden demineralisierte Präparate der Dinosaurierfossilien behandelt. Es konnte eine Bindung der Antikörper nachgewiesen werden. Diese war im Vergleich zu frischen Proben aus heutigen Lebewesen deutlich abgeschwächt, aber klar nachweisbar. Proben aus der Sedimentmatrix lieferten Negativergebnisse. In einem weiteren Kontrollversuch behandelten die Mitarbeiter eine demineralisierte Fossilprobe, bevor der Antikörper dazugegeben wurde, mit Kollagenase, also einem Enzym, das Kollagen abbaut. Nach Zugabe war eine deutliche schwächer ausgeprägte Bindung der Antikörper zu verzeichnen. Dies stellt einen weiteren Hinweis auf das Vorliegen von Kollagenmolekülen dar.

10. Massenspektrometrische Daten zu Kollagenfragmenten

In der Veröffentlichung von 2007 präsentierten SCHWEITZER et al. neben den mikroskopischen und immunochemischen Hinweisen auf Proteinstrukturen in fossil erhaltenen Dinosaurierknochen auch noch Resultate von massenspektrometrischen Untersuchungen. Sie konnten in Proben aus den Fossilien die Aminosäuren Glycin, Alanin und Prolin nachweisen. In Kontrollexperimenten sowie bei Untersuchungen des umgebenden Sediments, in dem die Fossilien eingebettet waren, fanden sie keine entsprechenden Signale. Durch spezielle experimentelle Anordnungen für die massenspektrometrischen Untersuchungen ist es möglich, nicht nur die Masse eines bestimmten Peptids zu bestimmen, sondern man kann dieses Proteinbruchstück durch Kollision mit Gasmolekülen weiter in kleinere Bruchstücke zerlegen. Aufgrund der dann erhaltenen Signale kann man die Abfolge der Aminosäuren, also die Sequenz des

Peptids bestimmen. ASARA et al. (2007) haben dies für Kollagenfragmente an Proben eines fossilen Mammuts und dem fossilen *T. rex*-Femur durchgeführt. Dabei konnten sie aus den mesozoischen Dinosaurierfossilien Sequenzen für sieben Peptide gewinnen. Durch Anwendung von bioinformatischen Methoden und Vergleiche mit Sequenzdaten aus Proteindatenbanken unterfütterten die Autoren ihre Interpretation, dass die nachgewiesenen Peptide aus den Fossilien des Lebewesens stammen, dessen körperliche Überreste fossil erhalten geblieben sind.

Die Veröffentlichung von ASARA et al. (2007) löste eine intensive Diskussion aus, in deren Verlauf auch technische Aspekte und Details der Interpretation der massenspektrometrischen Daten kritisiert wurden. In folgenden Untersuchungen wurden die kritisierten methodischen Defizite verbessert und die Kritik z.B. dadurch berücksichtigt, dass die Analyse

von Proben in verschiedenen Labors parallel durchgeführt wurde. Die Methoden der Probengewinnung und -aufarbeitung sind kontinuierlich weiterentwickelt und verbessert worden, um die Gefahr von Verunreinigungen zu minimieren und organische Komponenten der Fossilien zuverlässig und möglichst effektiv

aus den Fossilien zu isolieren. CLELAND & SCHROETER (2018) haben in einem Überblicksartikel die verschiedenen heute verfügbaren Methoden der Massenspektrometrie hinsichtlich ihrer Eignung zur Untersuchung von Proteinen in archäologischen Proben und Fossilien (Paläoproteomik) gewürdigt und diskutiert.

11. Weitere Befunde

LINDGREN et al. (2011) untersuchen einen sehr gut erhaltenen fossilen Oberarmknochen (Humerus) eines Mesosauriers (ausgestorbenes, im Meer lebendes Reptil, auch als Maasechse bezeichnet) aus einem marinen* Sediment, das der Kreide zugeordnet wird (70 MrJ). Durch Kombination verschiedener Techniken – optische Mikroskopie, Elektronenmikroskopie, Immunochemie, Massenspektrometrie und IR-Spektrometrie – konnten sie überzeugende Argumente liefern, dass organische Moleküle, einschließlich Kollagenfragmente, in den faserigen Geweberesten des fossilen Humerus vorliegen. In dieser und auch den folgenden Studien wurden die organischen Komponenten nicht extrahiert, sondern direkt in den mikroskopisch charakterisierten erhaltenen Geweberesten nachgewiesen.

Eine chinesisch-taiwanische Arbeitsgruppe hat aus unteren jurassischen Sedimentschichten (Dawa, Provinz Yunnan, China) geborgene Fossilien eines Echsenbeckensauriers (Sauropodomorpha), *Lufengosaurus*, nach Hinweisen auf Kollagen untersucht (LEE et al. 2017). Für das Alter geben die Autoren 190 bis 197 MrJ an. In einer fossilisierten Rippe dokumentieren sie mikroskopisch Blutgefäße, aus denen sie transparentes Material auswaschen konnten. Darin wiesen

sie mit einer speziellen Methode der Infrarot-Spektroskopie, in der sie Synchrotron-Strahlung nutzen, Proteinfragmente nach. In diesen Gefäßen fanden sie auch Kügelchen aus Hämatit (Durchmesser: 6–8 µm), einem Eisenoxid-Mineral (α -Fe₂O₃). Die Autoren äußern die Vermutung, dass das Eisenmineral für die Konservierung eine wichtige Rolle spielen könnte.

2013 legte dasselbe Autorenteam eine vergleichbare Untersuchung an einem in China gefundenen fossilen Dinosaurierembryo vor (Unterjura, Süden Chinas; 190–197 MrJ; REISZ et al. 2013). Auch in dieser Studie konnten sie organische Proteinfragmente nachweisen.

SURMIK et al. (2016) publizierten eine Untersuchung an Fossilien von im Meer und an Land lebenden Sauriern, die aus Sedimentgestein der frühen und mittleren Trias (247,2 MrJ) in Polen geborgen worden waren. Auch sie dokumentieren Blutgefäße aus fossilisiertem Knochen. Darin weisen sie durch eine Kombination von mikroskopischen und spektroskopischen Methoden Aminosäuren nach, die für das Vorhandensein von Kollagenfragmenten sprechen. Die Autoren nehmen in Anspruch, damit den bisher ältesten Nachweis von komplexen organischen Molekülen aus Fossilien von Wirbeltieren aus marinen Lebensräumen beschrieben zu haben

12. Rezeption der Funde von Kollagen in Dinosauriern aus dem Mesozoikum

Aufgrund vieler Erfahrungen ist unter Paläontologen die Sichtweise etabliert, dass Proteine in Fossilien, deren Alter mit einer Million [radiometrischen] Jahren und älter angegeben wird, aufgrund der begrenzten chemischen Stabilität von Proteinen nicht zu erwarten sind. Deshalb reagierten viele Paläontologen äußerst skeptisch bis ablehnend auf die Veröffentlichungen von SCHWEITZER

und auch anderer Autoren. Ein internationales Autorenteam (BUCKLEY et al. 2008) nennt als Kritikpunkt auch die Erfahrung, dass angebliche Nachweise von DNA aus Knochen, für die ein Alter von vielen Millionen [radiometrischen] Jahren angegeben worden war, zurückgenommen werden mussten. Die in diesem Zusammenhang behaupteten Nachweise konnten nicht bestätigt werden

(ALLENTOFT et al. 2012). BUCKLEY et al. wenden einen für die Authentizität von DNA in Fossilien entwickelten Kriterienkatalog auf die Proteinuntersuchungen in Fossilien an, konkret auf die behaupteten Kollagenfragmente, und kommen zu dem Ergebnis, dass die beschriebenen Kollagensequenzen aus dem Mammut (Alter: max. 600 000 rJ) den Test bestehen, im Gegensatz zu denen aus dem *T. rex* (Alter: 68 MrJ).

Inzwischen liegen jedoch zahlreiche Veröffentlichungen von Studien vor, in denen Proteinstrukturen in Fossilien nachgewiesen worden sind, was bei den jeweils zugeordneten Altern aufgrund von Laborerfahrungen nicht zu erwarten ist. Sie erhärten den Eindruck, dass die Interpretation der Proteinreste als vom ursprünglichen Lebewesen stammend plausibel ist.

Dennoch gibt es nach wie vor kritische Stimmen, die als Ursache für die Protein-

Nachweise Kontaminationen vermuten. Die Gefahr von Verunreinigungen ist während der Bergung, der Präparation und auch während der Handhabung im Labor gegeben. Auch werden von manchen Autoren nach wie vor Mikroorganismen bzw. aus ihnen gebildete Biofilme als eigentliche Quelle der Proteine angesehen (SAITTA et al. 2019, BUCKLEY et al. 2017), eben weil die Erhaltung von Proteinstrukturen, aufgrund von Erfahrungen im Umgang mit Proteinen im Labor, über so lange Zeiten nicht zu erwarten sei.

Um zukünftige Untersuchungen von Proteinen oder überhaupt organische Biomoleküle aus Fossilien besser abzusichern, haben verschiedene Arbeitsgruppen Beiträge geleistet und Vorsichtsmaßnahmen zusammengestellt und veröffentlicht (HENDY et al. 2018, SCHWEITZER et al. 2019). Damit sollen die Befunde zukünftiger Studien an Vertrauenswürdigkeit gewinnen.

13. Auf der Suche nach plausiblen Erklärungen

Die Arbeiten vor allem des Teams um Mary SCHWEITZER, aber auch anderer unabhängiger Arbeitsgruppen, haben Befunde von Proteinfragmenten in Fossilien aus dem Mesozoikum etabliert. Diese Befunde sind nach wie vor nicht verstanden, d.h. es liegt keine plausible Erklärung für diesen Sachverhalt vor. Daran ändern auch inzwischen häufiger zu lesende Bemerkungen in Fachartikeln nichts, die einfach die Befunde von Proteinstrukturen in zig-Millionen Jahre alten Fossilien feststellen, ohne zu erwähnen, dass dies nach wie vor verwunderlich und unverständlich ist.

Mary SCHWEITZER hat sich als Co-Autorin an verschiedenen Arbeiten beteiligt, die Ansätze zu Erklärungen liefern sollen.

SAN ANTONIO et al. (2011) nutzen die von SCHWEITZER veröffentlichten Peptidsequenzen von Kollagen-Fossilien von *T. rex* und *B. canadensis* und zeigen am Modell einer Kollagenmikrofibrille der Ratte, wo sich diese Proteinbereiche befinden. Das Modell der Mikrofibrille basiert auf Röntgenstrukturanalysen. Sie können zeigen, dass sich die in Fossilien von Dinosauriern gefundenen Proteinbruchstücke nicht an den äußeren, exponierten Bereichen der Faser befinden. Sie sind durch die dichte Packung der Kollagenmoleküle geschützt. Vier der Peptide sind für die Wechselwirkung von Zelle und Kollagen sowie für die Entwicklung von Gewebe von zentraler Bedeutung. Die Autoren spekulieren darüber, dass diese nicht zufällige Verteilung der in Fossilien erhaltenen

Kollagenfragmente zur Konservierung dieser Proteinbestandteile beigetragen haben könnte.

In verschiedenen Arbeiten werden Eisenmineralien wie Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) oder Goethit ($\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$) in den Fossilien berichtet. Dieses könnte sich aus dem eisenhaltigen Hämoglobin gebildet haben. In Modellversuchen zeigen SCHWEITZER et al. (2014), dass Hämoglobin den Abbau von Gefäßstrukturen deutlich reduziert. Die Autoren finden, dass auf diese Art „fixierte“ Gewebestrukturen im Vergleich zu unbehandelten um mehr als das 200-fache länger erhalten bleiben können. Wie weit diese Modellversuche die Prozesse der Fossilisation widerspiegeln und ob diese Prozesse wesentliche Faktoren für die Erhaltung von Gefäßen und organischen Molekülen sein können, das muss beim derzeitigen Kenntnisstand offen bleiben.

Ansätze zu möglichen Erklärungen liefern auch DEMARCHI et al. (2016), indem sie darauf hinweisen, dass Proteine in Eiern (Calcin in Straußeneiern) in bestimmten Bereichen (Domänen) an die mineralische Eierschale binden. In Modellrechnungen kommen sie zu einer Konservierungsdauer bei einer Temperatur von konstant 10°C von 16 Millionen [radiometrischen] Jahren.

WIEMANN et al. (2018) schlagen einen Konservierungsmechanismus vor, der in einer Reaktion von Proteinen miteinander und mit anderen organischen Molekülen besteht und zu einer dreidimensionalen Vernetzung

der Makromoleküle führt. Diese komplexe Reaktion ist auch als „Bräunungsreaktion“ z. B. bei der Zubereitung von Brot und Fleisch zu beobachten und wird nach dem Namen des Erstbeschreibers als Maillard-Reaktion bezeichnet. Bei dieser Reaktion werden vernetzte Polymere gebildet, die N-Heterozyklen* enthalten. Solche Reaktionen laufen in Gegenwart von Sauerstoff ab, also unter oxidativen Bedingungen. Oxidative Bedingungen wirken sich aber auch für die Konservierung bei Fossilisationsprozessen nachteilig aus, da hier organische Moleküle typischerweise schneller abgebaut werden. WIE-MANN und Mitarbeiter schlagen vor, dass eine

solche Bildung von vernetzten Polymeren mit N-Heterozyklen die Konservierung von Proteinstrukturen in Fossilien positiv beeinflusst. Bei BOATMAN et al. (2019), einer Veröffentlichung, in der Mary SCHWEITZER als Co-Autorin mitwirkt, werden solche Quervernetzungsreaktionen beschrieben und in fossilen Proben spektroskopisch nachgewiesen. Auch dieses Autorenteam vermutet in den beschriebenen Mechanismen bzw. den daraus resultierenden vernetzten Polymerstrukturen eine konservierende Wirkung bei Fossilisationsprozessen, die dazu beiträgt, dass elastische und flexible Gewebestrukturen über sehr lange Zeit erhalten bleiben.

14. Diskussion

SCHWEITZER et al. (2009) schreiben, nachdem die Veröffentlichung (SCHWEITZER et al. 2005) über flexible und elastische Gewebereste in *T. rex*-Fossilien aus der Kreide kontrovers diskutiert worden war: „Die einfachste (sparsamste) und bisher nicht widerlegte Erklärung ist, dass in manchen Fossilien von Dinosauriern aus der Kreide ursprüngliche Moleküle [eigentlich: Fragmente davon; H. B.] erhalten geblieben sind. Die Chemie, die diese Erhaltung bewirkt, ist noch unbekannt.“ Die Hypothese, dass Proteinstrukturen in Fossilien aus der Kreide und aus noch älteren Sedimentgesteinen heute noch analytisch nachgewiesen werden können, ist durch mehrere Befunde verschiedener Arbeitsgruppen erhärtet worden. Allerdings gilt auch noch der zweite Satz aus dem Zitat, dass bis heute noch kein plausibler Mechanismus aufgezeigt worden ist, der diese Befunde verständlich machen würde.

Die aus Labordaten abgeschätzte Lebensdauer von Kollagen (BUCKLEY et al. 2008) beläuft sich maximal auf wenige 100.000 Jahre unter günstigen Bedingungen (wie niedere Temperatur, wenig Feuchtigkeit und weitgehende Abwesenheit von Mikroorganismen).

Eingangs der Veröffentlichung (SCHWEITZER et al. 2014) bemerken die Autoren: „Die Langlebigkeit von ursprünglichem Gewebe in fossilen Knochen aus dem Mesozoikum wird durch aktuelle chemische Modelle für deren Abbau nicht erklärt.“ Viele Autoren postulieren mit Mary SCHWEITZER einen derzeit noch unbekanntem Mechanismus zur Konservierung von Proteinfragmenten in mesozoischen

Fossilien. Bis ein solcher Mechanismus aufgezeigt und gut begründet ist, stellt das eine Spekulation dar, die zukünftig zu prüfbareren Hypothesen zugespitzt werden sollte. Selbst wenn im Labor Konservierungsmechanismen aufgezeigt werden könnten, wissen wir dadurch nicht, was sich bei den Fossilisationsprozessen im Verlauf der Erdgeschichte wirklich abgespielt hat, denn die Vergangenheit ist unserer Empirie nicht direkt zugänglich.

Grundsätzlich ist anzumerken, dass das Erklärungsdefizit für die Erhaltung von Proteinfragmenten in Fossilien aus dem Mesozoikum erheblich verringert würde, wenn die dem Mesozoikum und dem Känozoikum zugeschriebenen Alter komprimiert würden. Denkansätzen dieser Art stehen etablierte Vorstellungen zur Erdgeschichte entgegen. Aber die noch junge Geschichte der Erforschung von Proteinfragmenten in alten Fossilien lehrt: Es gibt Beobachtungen, die bei sorgfältiger und intensiver Prüfung etablierte Vorstellungen überwinden können. Dies gilt in dem hier verhandelten Fall auch dann, wenn noch großer Erklärungsbedarf besteht. Mary SCHWEITZER hat mit ihren Kollegen eindrucksvoll gezeigt, dass durch anhaltende und sorgfältige Forschung etablierte Betrachtungsweisen herausgefordert und überwunden werden können.

Insgesamt aber zeigen die hier vorgestellten Forschungen, dass wir im Blick auf ein Verständnis der Erdgeschichte immer wieder mit Überraschungen rechnen müssen und offen bleiben müssen für neue Befunde, ihre Erklärung und ihr Verständnis.

- ALLENTOFT ME, COLLINS M, HARKER D, HAILE J, OSKAM CL, CAMPOS PF, SAMANIEGO JA, GILBERT MTP, WILLERSLEV E, ZHANG G, SCOFIELD RP, HOLDAWAY RN & BUNCE M (2012) The half-life of DNA in bone: measuring decay kinetics in 158 dated fossils. *Proc. R. Soc. B* doi: 10.1098/rspb.2012.1745
- ASARA JM, SCHWEITZER MH, FREIMARK LM, PHILLIPS M & CANTLEY LC (2007) Protein sequences from Mastodon and *Tyrannosaurus rex* revealed by mass spectrometry. *Science* 316, 280–285.
- BAILLEUL AM, O'CONNOR J & SCHWEITZER MH (2019) Dinosaur paleohistology: review, trends and new avenues of investigation. *PeerJ* /:e7764 DOI 10.7717/peerj.7764.
- BERTAZZO S, MAIDMENT SCR, KALLEPITIS C, FEARN S, STEVENS MM & XE H (2015) Fibres and cellular structures preserved in 75-million-year-old dinosaur specimens. *Nat. Comm.* 6
- BINDER H (2009) Neue Befunde zu alten Proteinen aus Dinosaurierfossilien. *Stud. Int. J.* 16, 104–107.
- BUCKLEY M et al. (2008) Weighing the mass spectrometric evidence for the authentic *Tyrannosaurus rex* collagen. *Science* 319, 33. doi:10.1126/science.1147046.
- BUCKLEY M, WARWOOD S, VAN DONGEN B, KITCHENER AC & MANNING PL (2017) A fossil protein chimera; difficulties in discriminating dinosaur peptide sequences from modern cross-contamination. *Proc. R. Soc. B* 284: 20170544; doi: 10.1098/rspb.2017.0544.
- CLELAND TP, SCHROETER ER, ZAMDBORG L, ZHENG W, LEE JE, TRAN JC, BERN M, DUNCAN MB, LEBLEU VS, AHLF DR, THOMAS PM, KALLURI NL & SCHWEITZER MH (2014) Mass spectrometry and antibody-based characterization of blood vessels from *Brachylophosaurus canadensis*. *J. Proteome Res.* Doi: 10.1021/acs.jproteome.5b00675
- CLELAND TP & SCHROETER ER (2018) A comparison of common mass spectrometry approaches for paleoproteomics. *J. Prot. Res.* 17, 936–945.
- DEMARCHI B et al. (2016) Protein sequences bound to mineral surfaces persist into deep time. *eLife* 2016;5:e17092; doi: 10.7554/eLife.17092.
- HENDY J, WELKER F, DEMARCHI B, SPELLER C, WARINNER C & COLLINS MJ (2018) A guide to ancient protein studies. *Nature Ecol. & Evol.* 2, 791–799.
- LEE Y-C, CHIANG C-C, HUANG P-Y, CHUNG C-Y, HUANG TD, WANG C-C, CHEN C-I, CHANG R-S, LIAO C-H & REISZ RR (2017) Evidence of preserved collagen in an early Jurassic sauropodomorph dinosaur revealed by synchrotron FTIR microspectroscopy. *Nat. Commun.* 8:14220; doi: 10.1038/ncomms14220.
- KOTULLA M (2019) Ausbruch des Laacher-See-Vulkans. *Stud. Int. J.* 26, 19–26.
- LINDGREN J, UVDAL P, ENGDAL A, LEE AH, ALWMARK C, BERGQUIST K-E, NILSON E, EKSTRÖM P, RASMUSSEN M, DOUGLAS DA, POLCYN MJ & JAKOBS LL (2011) Microspectroscopic evidence of Cretaceous bone Proteins. *PLoSone* 6: e19445; doi:10.1371/journal.pone.0019445
- MILLER H, BENNET R, DE PONTCHERRA J, GIERTYCH M, VAN OOSTERWYCK-GASTUCHE MC, KLINE O, WHITE B, OWEN H & TAYLOR J (2019) The search for solutions to mysterious anomalies in the geologic column. *Geol. Earth Mar Sci.* 1, 1–15. <https://researchopenworld.com/the-search-for-solutions-to-mysterious-anomalies-in-the-geologic-column/>
- PAWLICKI R, KORBEL A & KUBIAK H (1966) Cells, collagen fibrils and vessels in dinosaur bone. *Nature* 211, 655–657.
- REISZ RR, HUANG TD, ROBERTS EM, PENG S, SULLIVAN C, STEIN K, LEBLANC ARH, SHIEH D, CHANG R, CHIANG C, YANG C & ZHONG S (2013) Embryology of early Jurassic dinosaur from China with evidence of preserved organic remains. *Nature* 496, 210–214.
- RUPPEL E & SCHWEITZER M (2014) Not so dry bones: an interview with Mary Schweitzer. (21. July 2014); <https://biologos.org/articles/not-so-dry-bones-an-interview-with-mary-schweitzer> (abgerufen: Januar 2020)
- SAN ANTONIO JD, SCHWEITZER MH, JENSEN ST, KALLURI R, BUCKLEY M & ORGEL JPRO (2011) Dinosaur peptides suggest mechanisms of protein survival. *PLoSone* 6: e20381; doi: 10.1371/journal.pone.0020381.
- SAITTA ET, LIANG R, LAU MCY, BROWN CM, LONGRICH NR, KAYE TG, NOVAK BJ, SALZBERG SL, NORELL MA, ABBOTT GD, DICKINSON MR, VINTHER J, BULL ID, BROOKER RA, MARTIN P, DONOHUE P, KNOWLES TDJ, PENKMAN KEH & ONSTOTT T (2019) Cretaceous dinosaur bone contains recent organic material and provides an environment conducive to microbial communities. *eLife* 8: e46205; doi: 10.7554/eLife.46205
- SCHROETER ER, DEHART CJ, CLELAND TP, ZHENG W, THOMAS PM, KELLEHER NL, BERN M & SCHWEITZER MH (2017) Expansion for the *Brachylophosaurus canadensis* Collagen I sequence and additional evidence of the preservation of Cretaceous protein. *J. Proteome Res.*; doi: 10.1021/acs.jproteome.6b00873
- SCHWEITZER MH, MARSHALL M, CARRON K, BOHLE DS, BUSSE SC, ARNOLD EV, BARNARD D, HORNER JR & STARKEY JR (1997) Heme compounds in dinosaur trabecular bone. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 94, 6291–6296
- SCHWEITZER MH & HORNER JR (1999) Intravascular microstructures in trabecular bone tissue of *Tyrannosaurus rex*. *Ann. Paléontol.* 85, (3) 179–192.
- SCHWEITZER MH, HILL CL, ASARA JM, LANE WS & PINCUS SH (2002) Identification of immunoreactive material in mammoth fossils. *J. Mol. Evol.* 55, 696–705.
- SCHWEITZER MH, WITTMAYER JL, HORNER JR & TOPORSKI JK (2005) Soft-tissue vessels and cellular preservation in *Tyrannosaurus rex*. *Science* 307, 1952–1955.
- SCHWEITZER MH (2011) Blutspuren aus der Kreidezeit. *Spektrum der Wissenschaft*; <https://www.spektrum.de/news/blutspuren-aus-der-kreidezeit/1072452>
- SCHWEITZER MH, SUO Z, AVCI R, ASARA JM, ALLEN MA, ACRE FT & HORNER JR (2007) Analysis of soft tissue from *Tyrannosaurus rex* suggest the presence of protein. *Science* 316, 277–280.
- SCHWEITZER MH, ZHENG W, ORGAN CL, AVCI R, SUO, FREIMARK LM, LEBLEU VS, DUNCAN MB, VAN DER HEIDEN MG, NEVEU JM, LANE WS, COTTRELL JS, HORNER JR, CANTLEY LC, KALLURI R & ASARA JM (2009) Biomolecular characterization and protein sequences of the Campanian *Hadrosaur B. Canadensis*. *Science* 324, 626–631.
- SCHWEITZER MH, ZHENG W, CLELAND TP, GOODWIN MB, BOATMAN E, THEIL E, MARCUS MA & FAKRA SC (2014) A role of iron and oxygen chemistry in preserving soft tissues, cells and molecules from deep time. *Proc. R. Soc. B* 281: 20132741; doi: 10.1098/rspb.2013.2741
- SCHWEITZER MH, SCHROETER ER, CLELAND TP & ZHENG W (2019) Paleoproteomics of Mesozoic dinosaurs and other Mesozoic fossils. *Proteomics* doi: 10.1002/pmic.201800251.
- SERVICE RF (2017) Keeping the faith. *Science* 357, 1088–1091.
- SIATTA ET, LIANG R, LAU MCY, BROWN CM, LONGRICH NR, KAYNE BJ, SALZBERG SL, NORELL MA, ABBOTT GD, DICKINSON MR, VINTHER J, BULL ID, BROOKER BA, MARTIN P, DONOHUE P, KNOWLES TDJ, PENKMAN KEH & ONSTOTT T (2019) Cretaceous dinosaur bone contains recent organic material and provides an environment conducive to microbial communities. *eLife* 8; doi: 10.7554/eLife.46205
- SURMIK D, BOCZAROWSKI A, BALIN K, DULSKI M, SZADE J, KREMER B & PAWLICKI R (2016) Spectroscopic studies on organic matter from Triassic reptile bones, Upper Silesia, Poland. *PLoSone* 11; e0151143; doi:10.1371/journal.pone.0151143