

Zur Frage biogener Anreicherungen von Vanadium und Nickel in Pflanzen des Karbonzeitalters

The Question of Biogenous Enrichments of Vanadium and Nickel in Plants of the Carbon Age

Hans-Ulrich Meisch, Wolfgang Reinle und Bernd-Arwed Richter

Fachbereich 15.2, Biochemie, der Universität des Saarlandes, Saarbrücken und
Geologische Sammlung der Bergingenieurschule der Saarbergwerke, Saarbrücken-Von der Heydt

Z. Naturforsch. 33 c, 616–622 (1978); eingegangen am 7. Juni/21. Juni 1978

Vanadium, Nickel, Carbon, Carbon Plants, Ferns, Horsetails, Clubmosses

Original carbonaceous material of fossile carbon plants from the divisions of the Equisetophyta (Calamariaceae), Lycophyta (Lepidodendraceae, Sigillariaceae), Filicophyta (Filicatae), and Spermatophyta (Pteridospermatae, Cordaitidae) was analyzed by atomic absorption spectroscopy on its content of the trace metals vanadium and nickel. The average V-content was found to be 10 to 100 fold higher than that of the neighbouring coal beds or that of the embedding materials, while the Ni-concentrations were found to be almost in the same range. The highest contents of V and Ni were found in the Calamariaceae and in the Pteridospermatae. The V- and Ni-contents of the fossile carbon plants are compared to those of related recent plant genera (clubmosses, horsetails, ferns), which were analyzed by 46 representative samples. A possible biogenous enrichment of V and Ni in plants of the carbon age is discussed.

1. Einleitung

Aus einer Anzahl von Untersuchungen ist bekannt, daß in den Aschen verschiedener Kohlen auch seltener Elemente, wie Ga, Ge, V, Ni u. a. in höherer Konzentration vorkommen können [1–5]. Zur Begründung dieser Befunde werden nach Goldschmidt [6] drei Möglichkeiten einer Anreicherung diskutiert:

1. Aufnahme der Spurenmetalle durch die lebende Pflanze
2. Adsorption bzw. Reduktionsfällung aus wandern den wässrigen Lösungen
3. Selektive Auslaugung bestimmter Komponenten und dadurch relative Anreicherung der verbleibenden Elementen.

Die Argumente verschiedener Autoren für oder wider jene Theorien wurden von Leutwein [5] einer kritischen Betrachtung unterworfen, wonach eine biogene Anreicherung von Spurenmetallen in der Kohlesubstanz für wenig wahrscheinlich gehalten wird. Otte [4] vergleicht die Maximalgehalte des „Urtorfes“ (umgerechnet aus den Maximalgehalten der Steinkohlen unter Berücksichtigung des Setzungsfaktors) an den Elementen Ti, Mn, V, Ni, Mo und Zr mit denjenigen rezenter Pflanzen und

stellt nur geringe Anreicherungen in den kohlebildenden Pflanzen fest. Eine an anderer Stelle in paläozoischen Kohlen ermittelte, 10–20fach höhere Konzentration an Vanadium [7] läßt jedoch auch nicht direkt auf eine biogene Anreicherung schließen, da eine sichere Beziehung zu den Arten der kohlebildenden Pflanzen fehlt [8]. Die Schwierigkeiten solcher Betrachtungen resultieren zunächst aus der Tatsache, daß die Kohlen aus einem heterogenen Gemenge der verschiedensten inkohlten Pflanzenreste bestehen, ohne daß bestimmte Spurenmetallgehalte auf spezifische Pflanzenarten oder -gruppen zurückgeführt werden könnten. Die Betrachtung von Metallgehalten in Kohlenaschen scheint somit nicht geeignet, die noch umstrittene Frage nach der Herkunft der hohen Anreicherungen einzelner Elemente in den Pflanzenresten des Karbonzeitalters zu beantworten. Untersucht man jedoch nicht die Flöz-kohle selbst, sondern die im Hangenden oder Liegenden eingebetteten, kohligen Pflanzenreste, so läßt sich meist eine genaue Zuordnung zwischen Metallgehalten und einzelnen Pflanzenarten oder -gruppen treffen. Allerdings ist hierfür eine empfindliche Analysenmethode erforderlich, da sich die reine Kohle der Pflanzenfossilien oft nur im mg-Bereich gewinnen läßt. Versuche in dieser Richtung wurden schon früher durchgeführt [5], erbrachten jedoch infolge starker Streuungen der Analysenwerte keine eindeutigen Ergebnisse.

Sonderdruckanforderungen an Dr. H.-U. Meisch, Fachbereich 15.2, Biochemie, der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken 11.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, mittels der nachweisstarken Atomabsorptionsspektroskopie die genauen Metallgehalte einer größeren Anzahl von bestimmbarer inkohlten Pflanzenresten aus dem Paläozoikum zu ermitteln. Dazu wurden die Metalle Vanadium und Nickel ausgewählt, da diese nach früheren Analysen in der Kohle angereichert vorkommen können und dort vor allem an die organische Substanz gebunden sind [4]. Zusätzlich wurden Vergleichsanalysen an Vertretern rezenter Pflanzenfamilien vorgenommen, die in einer näheren Verwandtschaft zu den ausgestorbenen Spezies des Karbonzeitalters stehen.

2. Experimentelles

Die untersuchten kohligen Pflanzenreste entstammen ausschließlich dem mittleren Oberkarbon (Westfäl C, Untere Sulzbacher Schichten) des Saarreviers. Zur Analyse wurde frisch vor Ort gesammeltes Material aus dem Hangenden bzw. Liegenden der Steinkohlenflöze (Grube Camphausen bei Saarbrücken-Dudweiler) herangezogen. Die Proben rezenter Pflanzen wurden 1977/78 im Saarland und in Südtirol (Pfitschatal) gesammelt und nach Rothmaler [9] bestimmt. Zur taxonomischen Einordnung der Steinkohlenpflanzen wurden die Standardwerke von Gothan-Remy [10], Remy-Remy [11], Hirmer [12] und Germer [13] herangezogen. Weiterhin stand umfangreiches Vergleichsmaterial aus der Geologischen Sammlung der Bergingenieurschule der Saarbergwerke, Saarbrücken-Von der Heydt, zur Verfügung.

Die vom umgebenden Tonschiefer vorsichtig abgelösten Kohleproben wurden getrocknet (2 h bei 105 °C), eingewogen (10 – 100 mg) und danach im Teflonautoklaven nach Tölg [14] mit 0,5 ml 40-prozentiger Flussäure und 1 ml konz. Salpetersäure (beide Säuren „suprapur“, Merck) bei 170 °C (2½ h) aufgeschlossen. Die klare Lösung füllte man mit bidest. Wasser auf 10 ml auf und unterwarf sie danach der Spurenanalyse mittels Atomabsorptionsspektroskopie. Dazu diente das Gerät 420 der Firma Perkin-Elmer (Bodenseewerk) mit Graphitrohrküvette HGA-74 und Probenautomat AS-1. Zur Steigerung der Empfindlichkeit wurden die Graphitrohre mit Pyrokohlenstoff beschichtet. Die Proben rezenter Pflanzen wurden gleichermaßen getrocknet, aufgeschlossen und analysiert. Alle Angaben beziehen sich auf das Trockengewicht (TG).

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Metallanalysen auf Vanadium und Nickel erfaßten einen repräsentativen Querschnitt der wichtigsten Vertreter aus fast allen im Saarkarbon vorkommenden Gruppen fossiler Pflanzen. Für analytische Zwecke verwertbare Kohleproben ließen sich vor allem aus den inkohlten Bereichen der Stamm- bzw. Sproßabschnitte gewinnen. Blattreste ergaben nur bei wenigen Arten (Cordaiten) ausreichendes Probenmaterial. Die Ergebnisse der V- und Ni-Analysen sind in Tab. I zusammengestellt.

Betrachtet man hier zunächst nur die Vanadiumgehalte, so fällt auf, daß die einzelnen Pflanzenfa-

Tab. I. Vanadium- und Nickelgehalte in fossilen Karbonpflanzen.

Art	Gehalte [mg/kg] an		Verhältnis V:Ni
	Vanadium	Nickel	
Abteilung <i>Equisetophyta</i> (Schachtelhalmgewächse)			
Familie Calamariaceae (Rohrgewächse)			
Gattung <i>Calamites</i>			
<i>C. carinatus</i> Sternbg.	1528	68	
	1683	55	
	1495	110	
<i>C. cisti</i> Brgt.	766	175	
	1682	46	
	1062	97	
	1137	126	
<i>C. cruciatus</i> Sternbg.	1516	53	
<i>C. cruciatus-quaternarius</i>	685	150	
Weiss	366	175	
<i>C. suckowi</i> Brgt.	390	255	
	824	226	
	980	146	
	2741	180	
	589	34	
	469	28	
	2055	30	
	2061	22	
<i>C. spec.</i>	1175	140	
	1073	79	
Mittelwerte:	1214	110	11,0
Abteilung <i>Lycophyta</i> (Bärlappgewächse)			
Familie Lepidodendraceae (Schuppenbaumgewächse)			
Gattung <i>Lepidodendron</i>			
<i>L. aculeatum</i> Sternbg.	1290	31	
	707	67	
	197	89	
	522	21	

Tab. I (1. Fortsetzung)

Art	Gehalte [mg/kg] an		Verhältnis V:Ni
	Vanadium	Nickel	
<i>L. volkmanni</i> Sternbg.	1139	75	
<i>L. spec.</i>	2496	61	
<i>L. spec.</i> (Bergeria)	364	94	
<i>L. spec.</i> (Ulodendron)	128	120	
Mittelwerte:	855	70	12,2
Gattung <i>Lepidophloios</i>			
<i>L. macrolepidotis</i> Gold.	382	50	
	421	112	
	890	55	
	868	32	
	530	27	
	182	80	
(Ulodendron)	843	36	
<i>L. laricinus</i> Sternb.	462	84	
	780	55	
	1048	59	
	1095	180	
	281	35	
Mittelwerte:	649	67	9,7
Mittelwerte	731	68	10,8
Lepidodendraceae			
Familie Sigillariaceae (Siegelbaumgewächse)			
Gattung <i>Sigillaria</i>			
<i>S. obliqua</i> Brgt.	909	27	
	867	19	
	165	60	
<i>S. mamillaris</i> Brgt.	665	36	
	277	49	
<i>S. rugosa</i> Brgt.	91	88	
	257	100	
<i>S. spec.</i>	242	31	
	1577	60	
	970	50	
	677	40	
	530	26	
<i>S. spec.</i>	757	58	
<i>S. spec.</i>	936	29	
<i>S. spec.</i> (Syringodendron)	747	31	
<i>S. spec.</i> (Blätter)	931	72	
Mittelwerte Sigillariaceae:	664	53	12,5

Tab. I (2. Fortsetzung)

Art	Gehalte [mg/kg] an		Verhältnis V:Ni
	Vanadium	Nickel	
Abteilung <i>Filicophyta</i> (Farngewächse)			
Ordnung Filicatae (Farne)			
<i>Pecopteris miltoni</i> Artis	154	89	
<i>Pecopteris</i> spec.	71	22	
<i>Pecopteris</i> spec.	318	36	
Farnstamm (Art unbestimmbar)	748	67	
Farnstamm	128	8	
Farnstamm	379	20	
Farnstamm	295	52	
Farnstamm	218	35	
Farnstamm	376	17	
Farnstamm	180	62	
Farnstamm	233	12	
Farnstamm	461	40	
Mittelwerte Farne:	297	38	7,8
Abteilung <i>Spermatophyta</i> (Samenpflanzen)			
Ordnung Pteridospermatae (Farnsamer)			
Gattung <i>Neuropteris</i>			
<i>N. tenuifolia</i> Schloth.	2545	43	
<i>N. spec.</i>	1021	36	
<i>N. spec.</i>	735	140	
<i>N. spec.</i>	948	20	
<i>N. spec.</i> (Cyclopteris)	2890	165	
Mittelwerte:	1628	81	20,1
Ordnung Cordaitidae			
Gattung <i>Cordaites</i>			
<i>C. palmaeformis</i> Goeppert	341	87	
	229	103	
	325	24	
	157	33	
	141	59	
	151	30	
	71	282	
	53	267	
	464	129	
Mittelwerte:	215	113	1,9
<i>C. principalis</i> Germar	2475	280	
	1470	32	
	2283	35	
	2228	78	
	2913	42	
Mittelwerte:	2274	93	24,5

milien recht unterschiedliche Anteile an diesem Element aufweisen. Die höchsten V-Konzentrationen mit über 1000 mg/kg TG finden sich vor allem bei den Schachtelhalmen (Calamites) sowie bei zwei Gattungen der Samenpflanzen: Die Gattung *Neuropteris* (Samenfarn) enthält im Mittel über 1600 mg

V/kg, während *Cordaites principalis* (Nadelbaumgewächs) sogar über 2000 mg V/kg aufweist. Auffallend geringe V-Gehalte finden sich dagegen in den Sporenfarne (um 300 mg/kg) sowie in der Coniferenart *Cordaites palmaeformis* (Mittelwert 215 mg V/kg). Eine Zwischenstellung nehmen die

Vertreter der Bärlappgewächse (Lycophyta) ein, wo sowohl die Schuppen- als auch die Siegelbäume mittlere V-Konzentrationen von 600–800 mg/kg aufweisen.

Die Betrachtung der Nickelgehalte liefert dagegen kein solchermaßen differenziertes Bild. Hier sind zwar die höchsten Werte mit über 150 mg Ni/kg ebenfalls bei *Calamites*, *Neuropteris* und *Cordaites* anzutreffen, jedoch sind die Streuungen der Einzelwerte insgesamt viel höher. Ausnehmend niedrige Ni-Gehalte weisen die Fossilkohlen der Farngewächse auf, so daß sich damit eine Parallel zum V-Gehalt ergibt. Berechnet man für alle Pflanzenabteilungen das Verhältnis V:Ni, so liegt dies im Mittel bei den Schachtelhälmen, Bärlappen und Farnen recht einheitlich zwischen 8 und 12. Nur bei den Samenpflanzen ergeben sich Werte von über 20 (*Neuropteris*, *C. principalis*) bzw. von 1,9 (*C. palmaeformis*).

Um die Frage einer möglichen biogenen Anreicherung diskutieren zu können, ist zunächst ein Vergleich der V- und Ni-Gehalte der Pflanzenfossilien mit denjenigen der benachbarten Flözkohle bzw. der Einbettungsmatrix (Tonschiefer) notwendig. Dazu sind in Tab. II einige Analysen entsprechender Kohle- bzw. Gesteinsproben zusammengestellt.

Aus Tab. II ist zu ersehen, daß sowohl die Tonschiefer als auch die benachbarten Flözkohlen mit 30 bzw. 70 mg V/kg nur sehr geringe V-Gehalte aufweisen, die zum Teil erheblich unter denjenigen

Tab. II. Vanadium- und Nickelgehalte in Tonschiefer und Flözkohle.

Probenart	Gehalte [mg/kg] an	
	Vanadium	Nickel
Tonschiefer	59	164
	70	47
	69	106
	86	114
Mittelwerte:	71	108
Flözkohle	116	38
	75	27
	13	23
	6	27
	5	22
	15	30
	15	165
	4	37
Mittelwerte:	31	46

der Pflanzenfossilien liegen. Selbst die V-Konzentrationen der Farne liegen dabei noch um eine Größenordnung über den Gehalten der Flözkohlen. Im Falle des Nickels sind dagegen keine solchen Unterschiede zu erkennen. Sowohl im Schiefer als auch in der Flözkohle entsprechen die Ni-Konzentrationen in etwa denjenigen der Pflanzenfossilien, so daß hier nicht von einer speziellen Anreicherung gesprochen werden kann. Veranschlagt man den Setzungsfaktor der Kohle gegenüber der ursprünglichen Pflanzenmasse mit etwa 10 [4], so berechnet sich deren Originalgehalt auf etwa 3–10 mg Ni/kg, in einzelnen Fällen bis maximal 30 mg/kg. Dagegen sollten die flözbildenden Karbonpflanzen nur etwa 3 mg V/kg enthalten haben, während die V-Gehalte der im Nebengestein eingebetteten Pflanzen bis zu 100fach höher gewesen sein müssen, wenn man sekundäre Anreicherungsprozesse zunächst einmal ausschließt.

Zum Vergleich wurden die V- und Ni-Gehalte rezenten Pflanzen aus den Abteilungen der Bärlappgewächse, Schachtelhälme und Farne untersucht, wozu ein repräsentativer Querschnitt durch alle wichtigen Gruppen angestrebt wurde. Die Resultate sind in Tab. III zusammengestellt.

Aus Tab. III geht hervor, daß die meisten Vertreter der Bärlapp-, Schachtelhalm- und Farngewächse mit durchschnittlich 0,5–1 mg V/kg TG sehr niedrige Gehalte an diesem Element aufweisen. Geringfügig höhere V-Konzentrationen finden sich vor allem im Acker- und im Riesenschachtelhalm. Letzterer enthält mit 6,5 mg/kg die höchsten V-Anteile in der Marksicht, während die Blätter allgemein weniger Vanadium aufweisen. Die Nickelgehalte der Bärlappe und Schachtelhälme sind mit bis zu 50 mg/kg TG überraschenderweise sehr viel höher als diejenigen der Farne, die im Mittel nur etwa 3 mg Ni/kg TG enthalten und sich somit im Rahmen der mittleren Ni-Gehalte der Landpflanzen bewegen [15]. Frühere V- und Ni-Analysen von Farnen erbrachten Durchschnittswerte von 0,13 mg V/kg bzw. 1,5 mg Ni/kg TG [15], während die Landpflanzen allgemein etwa 1,6 mg V/kg TG aufweisen [8].

Auf der Basis der angeführten Analysendaten soll nun versucht werden, Argumente für oder wider eine biogene Anreicherung beider Elemente in den Steinkohlenpflanzen herauszuarbeiten. Im Falle des Nickels scheint dies einfach zu sein, da sich unter Berücksichtigung einer 10fachen Konzentrierung der

Tab. III. Vanadium- und Nickelgehalte in Farnen, Schachtelhälften und Bärlappgewächsen.

Art	Gehalte [mg/kg] an		Art	Gehalte [mg/kg] an	
	Vanadium	Nickel		Vanadium	Nickel
Unterabteilung <i>Lycophtina</i> (Bärlappe)					
Ordnung Lycopodiales (Bärlappartige)			Unterabteilung <i>Pterophytina</i> (Farne)		
Familie <i>Huperziaceae</i> (Teufelsklauen- gewächse)			Ordnung Ophioglossales (Natternzungenartige)		
<i>Huperzia selago</i> (L.) C. F. P.	1,1	17,4	<i>Botrychium lunaria</i> (L.) SW. [Mondaute]	1,7 2,4	4,2 13,2
Martius	0,9	9,5			
[Tannenteufelsklaue]	0,7	16,8	Ordnung <i>Osmundales</i> (<i>Rispenfarn</i> - artige)		
Familie <i>Lycopodiaceae</i> (Bärlapp- gewächse)			<i>Osmunda regalis</i> L. [Königsfarn]	<0,5 1,2 0,5	0,9 2,1 1,4
<i>Diphasium alpinum</i> (L.) Rothm. [Alpen-Flachbärlapp]	1,3	29,6	Ordnung Polypodiales (Tüpfelfarn- artige)		
<i>Lycopodium annotinum</i> L. [Sprossender Bärlapp]	0,6 0,5 0,5	8,5 6,3 25,4	<i>Pteridium aquilinum</i> (L.) Kuhn [Adlerfarn]	<0,5	3,6
Ordnung Selaginellales (Moosfarnartige)			<i>Phyllitis scolopendrium</i> (L.) Newman [Hirschzunge]	<0,5	3,2
Familie <i>Selaginellaceae</i> (Moosfarngewächse)			<i>Ceterach officinarum</i> DC. [Milzfarn]	4,0	4,2
<i>Selaginella selaginoides</i> (L.) Link [Dorniger Moosfarn]	1,4	34,1	<i>Asplenium trichmanes</i> L. [Braunstieliger Streifenfarn]	1,3	2,0
Mittelwerte (Bärlappe) :	0,9	18,5	<i>Matteuccia struthiopteris</i> (L.) Tod. [Straußfarn]	<0,5	3,5
Unterabteilung <i>Sphenophytina</i> (Schachtelhälme)			<i>Athyrium filix-femina</i> (L.) Rothm. [Gemeiner Frauenfarn]	<0,5	1,2
Ordnung Equisetales (Schachtelhalmartige)			<i>Cystopteris fragilis</i> (L.) Bernh. [Zerbrechlicher Blasenfarn]	<0,5	1,0
Familie <i>Equisetaceae</i> (Schachtelhalmgewächse)			<i>Gymnocarpium dryopteris</i> (L.) Newman [Eichenfarn]	<0,5	0,3
<i>Equisetum telmateia</i> Ehrh. [Riesenschachtelhalm]			<i>Gymnocarpium robertianum</i> (Hoffm.) Newman [Ruprechtsfarn]	<0,5	1,3
(Blätter)	0,4	3,5	<i>Polystichum setiferum</i> (Forskal) Moore ex Woynar [Grannen-Schildfarn]	<0,5	1,9
(Rinde)	4,1	3,5	<i>Polystichum aculeatum</i> (L.) Rothm. [Dorniger Schildfarn]	2,1	1,6
(Mark)	6,5	39,1	<i>Dryopteris austriaca</i> (Jacq.) Woynar ex Sch. et Thell. [Breitblättriger Dornfarn]	<0,5	9,7
(Blätter)	1,6	26,5	<i>Dryopteris filix-mas</i> (L.) Schott [Gemeiner Wurmfarn]	<0,5	5,1
(Rinde)	2,2	11,6	<i>Blechnum spicant</i> (L.) Roth [Rippenfarn]	0,9	4,2
(Mark)	2,6	5,3	<i>Polypodium vulgare</i> L. [Gemeiner Tüpfelfarn]	2,5	2,8
<i>Equisetum arvense</i> L. [Ackerschachtelhalm]	3,5 2,3 1,7 1,6 2,3 3,2 3,2 4,6	2,9 50,1 4,7 6,7 1,6 6,3 24,3 5,5	Mittelwerte (Farne) :	<1,1	3,4
<i>Equisetum palustre</i> L. [Sumpfschachtelhalm]	<0,5	31,7			
<i>Equisetum pratense</i> Ehrh. [Wiesenschachtelhalm]	<0,5	12,8			
<i>Equisetum sylvaticum</i> L. [Waldschachtelhalm]	<0,5	20,6			
<i>Equisetum variegatum</i> Schleicher ex F. Weber et Mohr [Bunter Schachtelhalm]	0,5	11,1			
Mittelwerte (Equisetum)	<2,3	14,9			

Spurenmetalle bei der Inkohlung kaum noch Unterschiede zu den Ni-Gehalten rezenter Pflanzen ergeben. Höhere Ni-Konzentrationen (bis zu 500 mg/kg) in den Kohlen können sehr wohl biogenen Ursprungs sein, da auch die rezenten Bärlappe und Schachtelhalme höhere Ni-Gehalte aufweisen als der Durchschnitt der übrigen Landpflanzen. Somit dürften sich die Ni-Gehalte in den entsprechenden Pflanzen seit dem Erdaltertum kaum wesentlich geändert haben. Ungewöhnlich hohe Ni-Konzentrationen, die Jones und Miller [17] in vitritischen Kohlen fanden, könnten durch die Anreicherung während oder nach der Sedimentation zustande gekommen sein, eine Interpretation, die auch von den genannten Autoren bevorzugt wird. In ihrer umfangreichen Arbeit über die Spurenelementgehalte in Kohlen vertritt Otte [4] die Ansicht, daß Nickel in den kohlebildenden Spezies in größerer Menge nachweisbar sei als in den rezenten Pflanzen. Diese Ansicht können wir jedoch nach den vorliegenden Analysen nicht vertreten, da gerade die nächsten, heute noch lebenden Verwandten der Karbonpflanzen höhere Ni-Gehalte aufweisen als der Durchschnitt der übrigen Landpflanzen. Zieht man dazu noch den mittleren Ni-Gehalt der Böden heran, der mit 40 mg Ni/kg angegeben wird [15], so ist auch aus dieser Sicht keine pflanzliche Ni-Anreicherung anzunehmen.

Im Falle des Vanadiums erhält die biogene Anreicherungstheorie jedoch einige neue Gesichtspunkte: Nach den vorliegenden Analysen sollte es im Karbon Pflanzen gegeben haben, die sich gegenüber anderen Spezies stark in ihrem V-Gehalt unterscheiden haben. Auf andere Weise sind die um Größenordnungen verschiedenen V-Konzentrationen der oftmals an gleicher Stelle eingebetteten Pflanzenfossilien kaum zu deuten, wenn man annimmt, daß sich die sedimentierten Pflanzenreste in ihrer Absorptionsfähigkeit gegenüber Vanadiumverbindungen nicht dermaßen unterschieden haben dürfen.

Weiterhin wäre ein Austausch des Magnesiums im Chlorophyllmolekül durch die Vanadylgruppe (VO) zu diskutieren, wie dies unter geochemischen Bedingungen möglich ist [18]. Chlorophyllderivate wurden bereits in präkambrischen Sedimenten gefunden [19], und das Vorkommen VO-haltiger Porphyrine in Erdölen und bituminösen Schiefern ist wohl bekannt [20]. Vergleichende Analysen an Steinkohlen ergaben jedoch nur in wenigen Fällen

Spuren solcher Verbindungen [21], so daß eine Bindung des Vanadiums an Porphyrine in den von uns untersuchten Kohleproben wenig wahrscheinlich ist. Selbst wenn man annimmt, daß solchermaßen aus dem Chlorophyll gebildete Vanadyl-Porphyrine während des Inkohlungsprozesses zerstört worden sind, so ist damit nicht zu erklären, wieso sich zusammen eingebettete Pflanzenreste in ihren V-Gehalten gruppenspezifisch um Größenordnungen unterscheiden, da man davon ausgehen kann, daß auch die Karbonpflanzen vergleichbare Chlorophyllgehalte aufgewiesen haben sollten.

Interessanterweise finden sich die höchsten V-Gehalte in den Vertretern solcher Pflanzengruppen, die bereits im Erdaltertum ausgestorben sind. Von Neuropteris werden beispielsweise Arten beschrieben, die als ausgesprochene Kurzläufer stratigraphischen Wert besitzen [13]. Die gesamte Gattung ist im Saarkarbon schon im späten Stefan nicht mehr aufgetreten [16]. Sigillarien und Lepidodendren haben nur bis zum unteren Perm (Autun) Bedeutung und fehlen danach ganz. Ähnliches gilt auch für die Calamiten, die im Perm ausgestorben sind [11]. Hinsichtlich der taxonomischen Einordnung der Cordaiten-Arten, die nur nach Blattmerkmalen differenzierbar sind, herrscht heute noch weitgehende Unklarheit, da mangels Erhaltung kompletter Blattorgane die Einteilung in spezielle Arten ungenau ist (Rillungsanordnung als Unterscheidungskriterien!). Aus dieser Sicht scheint jedoch die Vanadium-Analyse eine Einteilung auf chemotaxonomischer Basis möglich zu machen. Daraus ist zu entnehmen, daß die periodisch gerillten Cordaitenblätter (Typus des *C. principalis*) etwa den 10-fachen V-Gehalt gegenüber denjenigen gleichgerillter Spezies (Typus des *C. palmaeformis* bzw. des *C. borassifolius*) aufweisen. Beide Gruppen, die bis jetzt nur Sammelspezies darstellen, kommen nur bis zum Rotliegenden vor [10] und bedürfen noch einer genaueren Bearbeitung.

Die echten Farne jedoch, die noch heute weltweit verbreitet sind, weisen nach Berücksichtigung der Anreicherung durch den Inkohlungsprozeß V-Gehalte auf, die sich mit denjenigen der rezenten Arten vergleichen lassen.

Nach den vorliegenden Untersuchungen kann somit angenommen werden, daß einige Pflanzenfamilien des Paläophytikums höhere Vanadiumgehalte aufgewiesen haben als dies bei den rezenten Pflanzen der Fall ist. Die einzige bekannte Aus-

nahme bildet heute noch der Fliegenpilz (*Amanita muscaria*), dessen V-Gehalte von 50 – 300 mg/kg TG [17] genau in dem Konzentrationsbereich liegen, der sich auch für die V-reichen Karbonpflanzen berechnen läßt. Andererseits fällt auf, daß die Flözkohlen sehr viel geringere V-Gehalte aufweisen als die im Hangenden oder Liegenden eingebetteten Fossilkohlen. Diese Beobachtung wurde auch schon von Leutwein und Rösler [5] gemacht, bedarf aber noch einer Erklärung. Nimmt man an, daß die torfbildenden Pflanzen des Karbons etwa zu den gleichen biogenen Anreicherungen fähig waren wie die am Rande der Moore auf mehr mesophilen Standorten wachsenden Spezies, so ist die relative Verarmung der Flözkohlen an Vanadium nur durch einen Auslaugungsprozeß während oder nach der Torfbildung zu erklären. Lokale V-Anreicherungen, wie sie in einigen Kohlen gefunden wurden [7],

wären dann auf sekundäre Adsorptionsprozesse oder auf geringere Spurenmetallverluste zurückzuführen. Andererseits könnten die Torfbildner als ausgesprochene Hydrophile einen abweichenden Spurenelement-Haushalt gehabt haben und damit schon zu Lebzeiten V-ärmer gewesen sein. Höhere V-Konzentrationen in manchen Flözkohlen wären dann ebenfalls auf lokale Anreicherungen durch Einschwemmung bzw. Adsorption zurückzuführen.

Ob Vanadium tatsächlich im Paläophytikum vermehrt im Stoffwechsel der Pflanzen eingesetzt wurde, sollte durch vergleichende Arbeiten an stratigraphisch sicher einzuordnenden Spezies auch jüngerer Schichten (Perm, Mesozoikum) erhärtet werden. Dazu wären weiterhin Vergleiche zwischen den Karbonfossilien des limnischen Saarkarbons mit solchen aus verwandten Florenkreisen paralischen Ursprungs interessant.

- [1] V. M. Goldschmidt, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1930**, 398.
- [2] V. M. Goldschmidt u. C. Peters, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1933**, 371.
- [3] J. H. Jones u. J. M. Miller, Chem. Ind. **58**, 237 (1939).
- [4] M. U. Otte, Chem. Erde **16**, 239 (1953).
- [5] F. Leutwein u. H. J. Rösler, Freiberger Forschungsh. C **19**, 76 (1956).
- [6] V. M. Goldschmidt, Coal Research 1944, Scientific and Techn. Reports of the BCURA.
- [7] A. L. Vorobev, Compt. Rend. Acad. Sci. URSS **28**, 250 (1940).
- [8] D. Bertrand, Bull. Amer. Mus. Nat. History **94**, 409 (1950).
- [9] W. Rothmaler, Exkursionsflora, Kritischer Band, Verlag G. Fischer, Jena 1976.
- [10] W. Gothan u. W. Remy, Steinkohlenpflanzen, Verlag Glückauf, Essen 1957.
- [11] W. Remy u. R. Remy, Die Floren des Erdalterts, Verlag Glückauf, Essen 1977.
- [12] M. Hirmer, Handbuch der Paläobotanik, Verlag R. Oldenbourg, München 1927.
- [13] R. Germer, Beih. Geol. Landesauf. Saarl. **3**, Saarbrücken 1971.
- [14] L. Kotz, G. Kaiser, P. Tschöpel u. G. Tölg, Z. Anal. Chem. **260**, 207 (1972).
- [15] H. J. M. Bowen, Trace Elements in Biochemistry, Academ. Press Inc., New York 1966.
- [16] J. Doubinger u. R. Germer, Palaeontographica **153 B**, 1 (1975).
- [17] H.-U. Meisch, J. A. Schmitt u. W. Reinle, Z. Naturforsch. **33 c**, 1 (1978).
- [18] J. W. Schopf, McGraw-Hill Yearbook Sci. Technol. **1967**, 47.
- [19] M. Schidlowski, Geol. Rdsch. **60**, 1351 (1971).
- [20] A. Treibs, Angew. Chem. **49**, 682 (1936).
- [21] A. Treibs, Liebig's Ann. Chem. **520**, 144 (1935).