

福建沿海全新世贝壳沉积物的 氨基酸外消旋年代测定

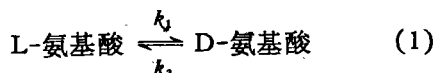
刘德明 蓝 秀 王金权

(中国科学院南京地质古生物研究所)

引 言

十多年来,氨基酸外消旋反应作为年代测定方法已取得了很大进展 (Schroeder & Bada, 1976), 它为第四纪地质的研究开拓了新的前景。对化石贝壳中氨基酸D及L光学异构体的动力学研究表明,氨基酸外消旋反应已成功地应用于更新世以来有海相贝壳沉积的地层划分及对比中 (Karrow & Bada, 1980; Kvenvolden & Blunt, 1979; Miller & Hare, 1975; Miller & Andrews, 1977; Mitterer, 1974, 1975; Wehmiller, 1977)。

氨基酸年代测定方法是基于下述原理: 现生生物体中所有蛋白氨基酸,除甘氨酸外,几乎全部以L构型存在,生物死亡后,L-氨基酸自然地经受一种可逆转换而成D-及L-氨基酸混合物,随着时间延续,最后含这两种构型的混合物浓度相等而达到平衡,即外消旋反应。外消旋反应遵循一级可逆反应动力学 (Bada & Schroeder, 1972)。以(1)式表示



式中 k_1 及 k_2 分别是L-及D-氨基酸可逆反应速度常数,它们的速度方程(2)为

$$-\frac{d[L]}{dt} = k_1[L] - k_2[D] \quad (2)$$

[L]及[D]为任何时间L-及D-氨基酸的浓度,上式经积分后即得方程(3)

$$\ln \left[\frac{1 + (D/L)}{1 - K'(D/L)} \right] - \text{积分常数} =$$

$$[1 + K']k_1 \cdot t \quad (3)$$

K' 为平衡常数, $K' = \frac{k_1}{k_2}$ 的倒数,积分常数可通过一块现代贝壳,未曾加热但经水解、脱盐测定。当仅含有一个不对称碳原子的氨基酸时, $K' = 1$; 含有两个不对称碳原子时,如L-异亮氨酸,实际上为差向异构反应, $K' = 0.95$, t 为年龄,(3)式可以简化为 (Masters & Bada, 1978)

$$\ln \left[\frac{1 + (D/L)}{1 - 0.95(D/L)} \right] - 0.033 = 1.95k_{iso} \cdot t \quad (3)-1$$

这样我们可以通过贝壳化石的D/L值及 ^{14}C 年龄代入(3)-1式,得出反应速度常数 k_{iso} ,然后再用此 k_{iso} 值即可算出其它贝壳沉积物的年龄。

本文应用氨基酸外消旋反应,对福建沿海全新世的几个海相贝壳沉积地层进行了氨基酸组分提取,个别氨基酸的定量分析,测定五种氨基酸的外消旋比值(D/L),对上述贝壳沉积地层进行划分对比*。

地 质 概 况

近年来,通过沉积物性质、孢粉组合及 ^{14}C 年代学的综合分析,我国全新世地层的划分普遍采用三分法。这种划分方案已应用于福建沿海的全新世沉积物地层,即下全新统高边头组、中全新统许林头组及上全新统塘内组(黄宝林等, 1982)。高边头组为夹薄层淤泥或含砾粘土,具

* 陈光仲曾参加野外及部分室内工作。

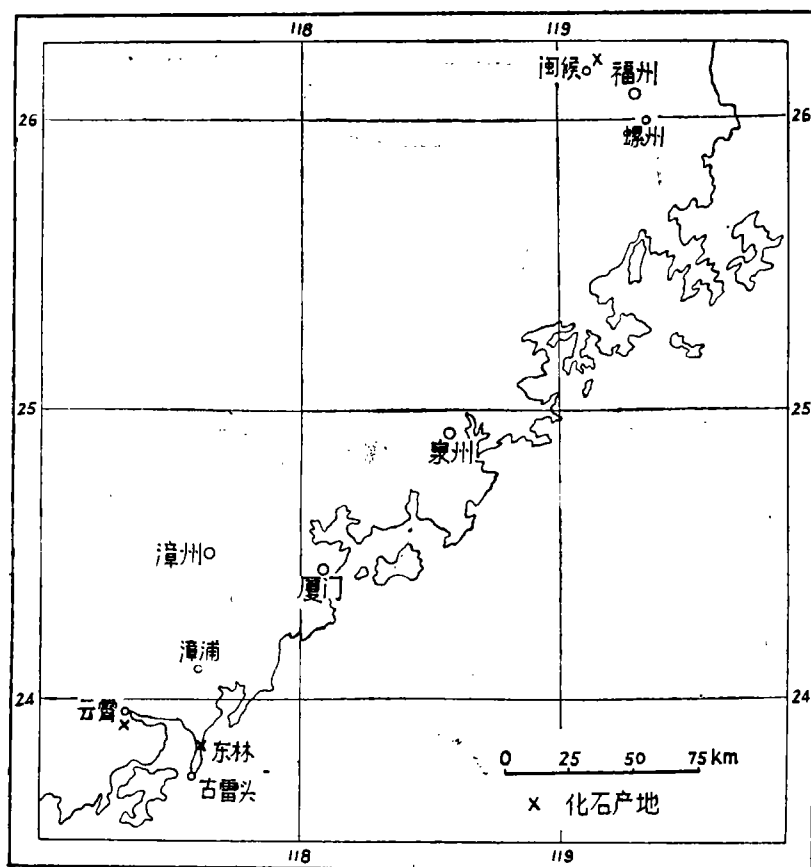


插图 1 剖面位置和化石产地图

Map showing localities of the sample sites from the shell deposits

海陆交替相沉积;许林头组为深灰色淤泥,属海相沉积。淤泥下部是在海侵最大、海面最高时期的产物,淤泥上部是海退开始时期的沉积,适宜贝壳沉积,较为特征的是顶部埋藏大牡蛎层;塘内组主要为冲积的黄灰色粘土。本文标本来自福建古雷半岛东林、云霄荷步及闽侯县石等地的全新世地层(插图 1)。

它们的岩性及双壳类化石属种如下所述。

(一) 古雷半岛东林剖面

古雷半岛是由海相沉积和风砂沉积将古雷山与大陆连接起来的半岛,在东林一带,海相贝壳砂堤甚为发育,主要由胶结、半胶结的贝壳砂层组成,剖面自上而下为:

5. 灰黄色中细砂层,疏松,表层经再搬运而堆积,含双壳类化石 *Anadara* (*Scapharca*)

subcrenata (Lischke), *Anadara granosa* Linne, *Meretrix meretrix* Linne, *Macra grandis* Lamarck, *Cardium sinense* Sowerby, *Corbula erythron* Lamarck. ^{14}C 年龄为 1400 ± 90 年 (FAn6)。

1.0m

4. 灰黄色中细砂层,胶结至半胶结,具斜层理,双壳类化石丰富,有 *Anadara* (*Scapharca*) *subcrenata* (Lischke), *Meretrix meretrix* Linne, *Clausinella tiara* Dillwyn, *Corbula* sp., *Gomphina aequilatera* (Sowerby), *Cylosunetta mensturalis* (Menke), *Donax* sp. (FAn 5)。

1.0—2.5m

3. 灰黄白色贝壳砂层,胶结程度较差,中细砂以石英为主,双壳类化石丰富,有 *Anadara granosa* Linne, *Meretrix meretrix* Linne, *Gomphina aequilatera* (Sowerby), *Clausinella tiara* Dillwyn, *C. calophylla* Hanley, *Chlamys*

pyxidatus (Born), *Corbula erythron* Lamarck, *Tellina* sp., *Macoma truncata* Jonas 等。本层 ^{14}C 年龄 1980 ± 100 年 (FAn 2—3)。2.5m

2. 灰白色贝壳层, 贝壳与石英粗砂混合堆积, 胶结坚硬, 双壳类化石属种单一, 仅 *Meretrix meretrix* Linne 一种。本层 ^{14}C 年龄 2600 ± 120 年 (FAn 1)。3m

1. 灰黄色贝壳层, 顶部不含贝壳化石, 较疏松, 中下部为贝壳与中细砂, 呈半胶结至疏松状。双壳类属种丰富, 有 *Anadara* (*Scapharca*) *subcrenata* (Lischke), *Anadara inflata* Reeve, *Anadara granosa* Linne, *Meretrix meretrix* Linne, *Clausinella tiara* Dillwyn, *Cardium sinense* Sowerby, *Gomphina aequilatera* (Sowerby), *Chlamys pyxidatus* (Born), *Dosinia* (*Phacosoma*) *japonica* (Reeve), *Glycymeris* sp., *Solen* sp., *Sanguinolaria* (*Soletellina*) *planulata* (Reeve) 等。本层 ^{14}C 年龄 3100 ± 150 年 (FAn 0)。1—3m

(未见底)

(二) 云霄荷步剖面

灰黑色淤泥层, 所含贝壳化石数量及属种较多, 双壳类化石丰富, 有 *Anadara granosa* Linne, *Solenocurtus exaratus* Philippi, *Placuna placenta* (Linne), *Anomia cyteum* Gray, *Ostrea echinata* Quoy et Gaimard, *Sinonovacula constrincta* (Lamarck), *Paphia undulata* (Born) 等 (FAn 7)。

(三) 闽侯昙石剖面

灰黄色泥质贝壳砂层, 其中贝壳成层产出, 以 *Corbicula japonica sandiformis* Yokoyama 为主, 含极少量 *Ostrea* sp. 等 (FAn 8)。

分 析 方 法

1. 试样制备

除去贝壳化石表面胶结的泥沙沉积物, 依次用两次水、0.5N 盐酸及两次水在超声浴内清洗贝壳, 40°C 真空干燥, 称重 5 克左右, 如贝壳较大, 则选用靠近铰合部壳层厚的贝壳碎片。

2. 试剂

6N 盐酸, 用优级纯浓盐酸加等体积两次

水, 蒸馏两次; 2N 氢氧化铵, 优级纯氢氧化铵在全玻璃系统加热后用两次水吸收, 经标定后稀释至所需浓度; 两次水系用去离子水重蒸馏两次; 0.1M 三氟乙酰-L-脯氨酸酐 (TPC) 合成*; 1.2N 酸化甲醇, 于 -10°C 滴加 1ml 经重蒸馏的亚硫酸酐于 10ml 无水甲醇内。其它有机试剂经干燥后重蒸馏两次。

3. 水解

将贝壳置于烧杯内, 加入 10 至 15ml 0.5N 盐酸, 在超声浴内超声 30 秒, 立即倾去上层酸液, 以除去表面可能带来的污染。缓慢滴加 6N 盐酸直到贝壳全部溶解, 得到一浅黄色透明溶液, 将它转移到安瓿瓶内, 封死瓶口后, 于 110°C 下水解 24 小时, 水解结束后, 在真空旋转蒸发器内, 40°C 下浓缩至 10ml 体积 (因有氯化钙析出, 故不能蒸干)。

4. 脱盐

将上述残余离心后, 取其酸液注入经再生活化、pH 为 5 的 30ml Dowex 50W-X8 阳离子交换树脂层析管内, 当用两次水洗至流出液仍为 pH = 5 时, 加入四倍体积 2N 氢氧化铵, 以 1.5ml/分洗脱, 直到氢氧化铵溶液前沿距层析管末端以上 5cm 时即可收集。在旋转蒸发器上以 40°C 蒸干。用 0.1N 盐酸溶液定容, 分别进行气相色谱及氨基酸自动仪分析测定。

5. 衍生

将贝壳氨基酸组分提取液 1ml, 在旋转蒸发器上蒸干, 加 1ml 酸化甲醇, 振荡后旋转到 10ml 试管内, 于 90°C 油浴下直到甲醇刚挥发, 反应物冷至室温, 加 1ml 二氯甲烷, 用纯氮吹干, 再加 1ml TPC 试剂, 振荡, 加几滴三乙胺, 使其 pH 在 10 左右, 加 1ml 6N 盐酸, 离心取有机层, 并用少许无水硫酸镁干燥, 取干燥后的清液于纯氮下至干, 加 10—100 μl 干燥的二氯甲烷, 取 1 μl 进行毛细管气相色谱分析 (插图 2)。

6. 气相色谱仪及氨基酸自动仪分析

* 刘德明, 王金权, 1985: 化石贝壳中氨基酸对映体的毛细管气相色谱分离。

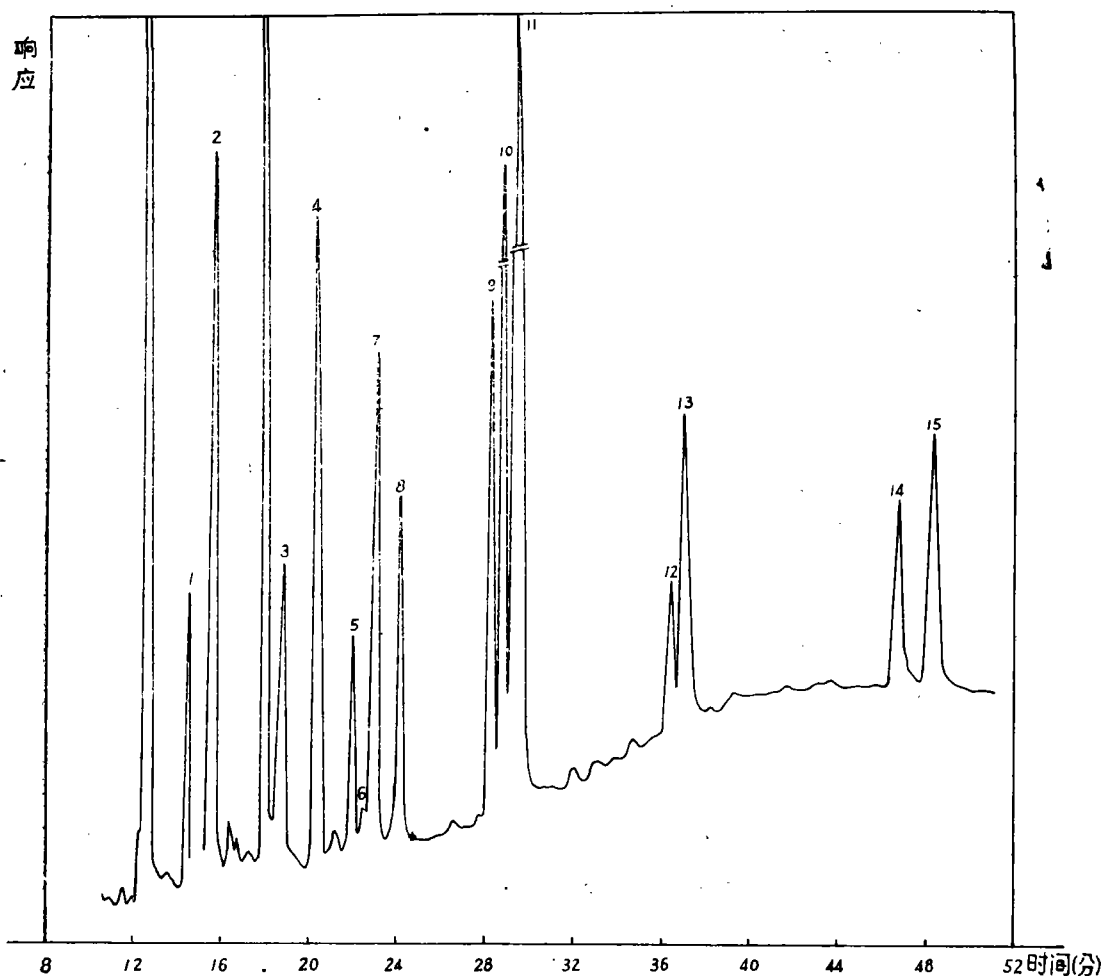


插图2 *Anadara* 化石贝壳中氨基酸非对映衍生物色谱图

Gas chromatogram of diastereomeric derivatives of amino acids from fossil *Anadara*

色谱条件: 30m OV-17 SCOT 柱, 柱温 198℃ 恒温 3 分钟, 以 1℃/分程序升温至 240℃。1, 2. D/L 丙氨酸 3, 4. D/L 缬氨酸 5, 7. D/L 亮氨酸 6. D-别异亮氨酸 8. L-异亮氨酸 9. L-脯氨酸 10, 11. D/L 天冬氨酸 12, 13. D/L 谷氨酸 14, 15. D/L 苯丙氨酸

氨基酸非对映衍生物在玻璃毛细管 SCOT 柱进行分析, 柱长 30m × 0.37mm, OV-17 固定液, 氢火焰离子化检测器, 分流比 1:70, 氮气流速 1.3ml/分。

氨基酸含量可直接在氨基酸自动仪上测定, 柱长 15cm, 柱压 80kg/cm², 茚三酮压力 10—20kg。

结果与讨论

(一) 贝壳沉积物的地质年代及其对比关

系

本文所用标本均采自东林、荷步及昙石贝壳沉积中双壳类化石。分别测定了贝壳化石中氨基酸对映体比值及氨基酸含量, 分析结果列于表 I 及表 II。通过测定, 双壳类化石 *Anadara* 等含有天冬氨酸、苏氨酸、丝氨酸、谷氨酸、脯氨酸、甘氨酸、丙氨酸、胱氨酸、缬氨酸、别异亮氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、酪氨酸、苯丙氨酸、赖氨酸及精氨酸等 16 种氨基酸。贝壳化石氨基酸 D/L 值及氨基酸含量与所在地层年代存在明

表 I 贝壳化石中氨基酸含量
Amino acid concentrations in the fossil Bivalvia

含量 ($\times 10^{-3}$ $\mu\text{m/g}$) 氨基酸	地 点	东 林					昙 石
	荷 步	FAn 7	FAn 0	FAn 1	FAn 2—3-a	FAn 2—3-b	FAn 8
天冬氨酸	460.2	337.4	535.2	429.3	584.2	373.9	
苏氨酸		78.1		121.2	153.2	55.3	
丝氨酸	28.9	39.3	58.0	67.9	70.0	39.9	
谷氨酸	81.5	83.4	99.4	116.9	172.5	149.0	
脯氨酸	96.9	105.5	106.1	190.4	225.4	165.6	
甘氨酸	133.5	132.0	155.5	205.7	432.4	249.9	
丙氨酸	91.0	121.6	136.5	189.2	297.2	162.3	
胱氨酸	5.6	18.3	21.2	26.9	38.5	10.5	
缬氨酸	61.0	71.8	80.8	118.7	154.8	91.0	
别异亮氨酸	1.3	1.5	1.6	1.9	2.0	2.8	
异亮氨酸	26.3	27.1	34.5	49.3	53.7	34.1	
亮氨酸	35.3	42.5	54.0	74.8	80.7	66.4	
酪氨酸	26.3	7.1	8.5	13.6	49.2	31.6	
苯丙氨酸	32.1	36.5	77.1	61.4	47.3	29.4	
赖氨酸	55.5	66.4	67.8	102.6	88.5	56.9	
精氨酸	1.9	5.8	4.2	4.4	14.0	3.1	
总量 ($\mu\text{g/g}$)	140.8	143.6	175.0	215.3	291.9	180.9	

表 II 福建沿海贝壳化石中氨基酸对映体比值
Ratios of amino acid enantiomers from the fossil bivalves along Fujian Shoreline

地 点	编 号	D/L				
		Ala	Leu	Asp	Phe	Alleu/Iso
古雷半岛东林	FAn 0	0.49	0.79	0.85	0.75	0.125
	FAn 1	0.43		0.70	0.60	0.111
	FAn 2—3-a	0.37	0.52	0.65		0.095
	FAn 2—3-b	0.31	0.50	0.65	0.61	0.091
云霄荷步	FAn 7	0.63	0.66	0.68	0.74	0.127
闽侯昙石	FAn 8	0.74	0.46	0.74	0.65	0.139

Ala——丙氨酸 Leu——亮氨酸 Asp——天冬氨酸 Phe——苯丙氨酸 Alleu——别异亮氨酸 Iso——异亮氨酸

显的依赖关系,即年代愈老,氨基酸 D/L 值愈高,含量则愈低;从氨基酸组分来看, *Anadara* 等化石含有大量天冬氨酸及甘氨酸,不稳定的氨基酸如丝氨酸含量较少, D-别异亮氨酸是现生生物蛋白质中所没有的,它由 L-异亮氨酸经成岩作用而微量产生。

东林剖面地层连续,上下关系清楚,并且有油澳剖面的 ^{14}C 年龄数据。为区分同一剖面贝

壳层间细微年龄的差别,在东林剖面不同层位,选择双壳类 *Anadara* 等化石进行 L-异亮氨酸的差向异构化比值测定。从表 III 可以看到东林各层的氨基酸 (Alleu/Iso) 年龄为 2680 年、2230 年及 2120 年,这与相当层位的油澳剖面 ^{14}C 年龄 2600 ± 120 年及 1980 ± 100 年是十分接近的,从而证实了外消旋方法及采用的双壳类化石贝壳进行划分对比是可取的。

表 III 东林、荷步 *Anadara* 等化石异亮氨酸外消旋年代
Isoleucine epimerization ages of fossil *Anadara* shells from Donglin and Hebu, Fujian

地 点	编 号	^{14}C 年龄(年)	Alieu/Iso	计算年龄(年)
东 林	FAn 2-3-b	1980 ± 100	0.091	2120
	FAn 2-3			
	FAn 2-3-a	2600 ± 120	0.095	2230
	FAn 1		0.111	2680
	FAn 0		0.125	校正 $k = 3.49 \times 10^{-3}$
荷 步	FAn 7		0.127	3170

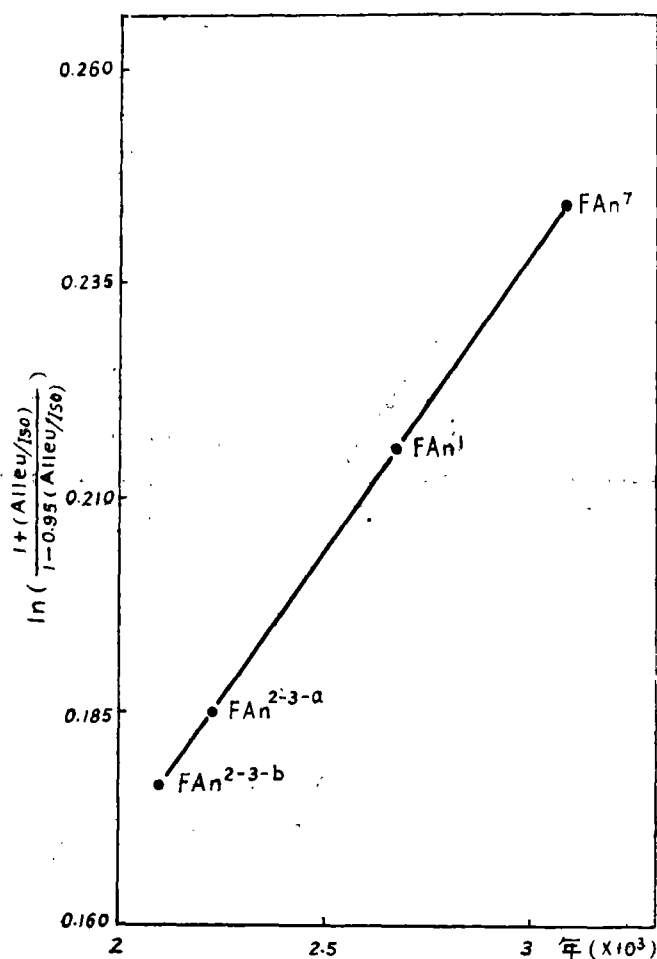


插图 3 东林、荷步相对层位与 Alieu/Iso 值对数曲线

Plot of the \ln terms of the Alieu/Iso ratios against relative strata of Donglin and Hebu, Fujian

对荷步及闽侯两剖面，一般认为是全新世的沉积物。由于生物演化较不显著，目前尚难将其时代具体化。荷步靠近东林，灰黑色淤泥

沉积以来所经受的平均成岩温度大致是一样的，因此可以选用经外消旋方法测定过反应速度常数 k_{iso} 的东林剖面作为校正地点。从表 III

表 IV 以东林作校正地点的闽侯年代测定
Age of Minhou deduced by using a calibration site of Donglin, Fujian

地 点	Alley/Iso	k (年 ⁻¹)	年龄(年)
古雷东林	0.125	3.49×10^{-3}	3100 ± 150 (¹⁴ C 龄)
闽侯昙石	0.139	4.83×10^{-3}	2540

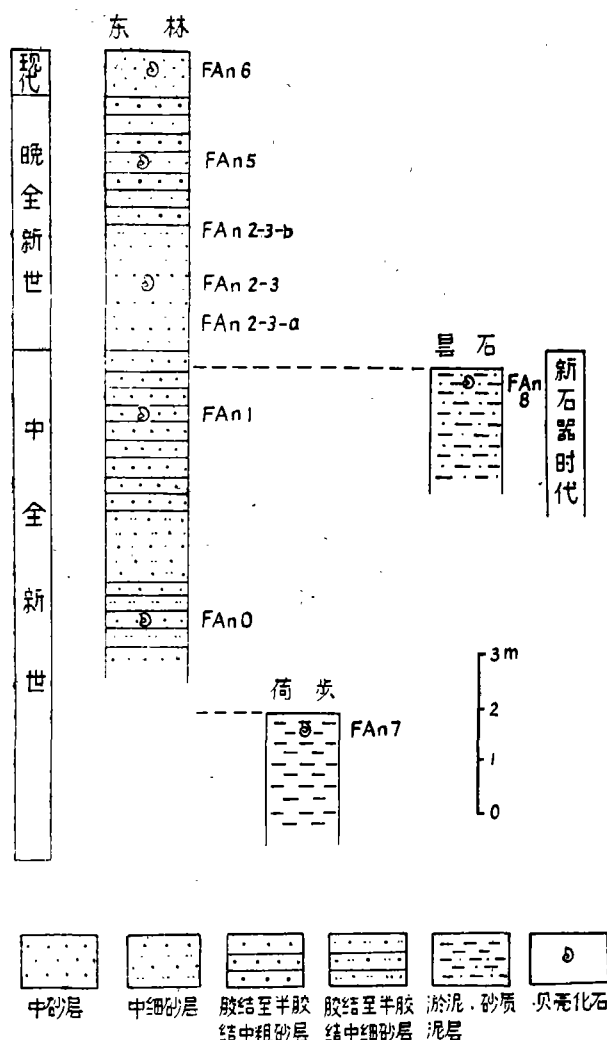


插图 4 福建沿海全新世地层对比图

Correlation of Holocene strata along the coastal area of Fujian

可以看到荷步化石层的氨基酸年龄为 3170 年。从插图 3 可以明显看出, 它们的相对层位关系随层位越老而与 Alley/Iso 值的自然对数呈线性增加。

闽侯昙石剖面纬度较高, 它的年平均气温

为 19.8℃, 稍低于东林 21.7℃ 的年平均气温, 因此必须对东林的反应速度常数 k_{iso} 予以校正, 据 Bada (1975) 及 Mitterer (1974) 对异亮氨酸差向异构化的阿伦尼乌斯方程 (4), 我们可以推算出闽侯的反应速度常数及年龄, 其结果

列于表 IV。

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1T_2} \quad (4)$$

E_a 活化能 29.4 kcal/mol, R 气体常数 1.987, T 绝对温度, k 反应速度常数。

通过上述氨基酸外消旋年龄测定, 荷步及闽侯剖面可能属于中全新世后期沉积。祁国琴(1977)曾对闽侯剖面脊椎动物骨骼作过鉴定, 认为该层为新石器时代, 应相当于全新世中期产物, 这与用氨基酸外消旋测定的年龄 2540 年显然是吻合的。

根据氨基酸外消旋年代测定结果, 福建沿海古雷东林、闽侯县石及云霄荷步全新世地层对比可用插图 4 表示。

(二) 海岸面貌变化的探讨

中全新世前期福建沿海都有一次明显的海侵。当时古雷山是一道沿岸的潮间带贝壳砂堤, 是现东山港的外堤岸。至今在古雷半岛东岸采石坑还可以见到贝壳层的加积。这表明在中全新世海平面波动频繁, 海岸线位置变化不大而形成贝壳堤。到中全新世后期, 贝壳砂堤逐步脱离海面, 经胶结、坚硬, 继而形成连岛贝壳砂堤, 最终与大陆相连。古雷半岛表面的风成砂就是在古雷贝壳砂堤提升出海面后, 再堆积来自海岸的风成砂所致。云霄荷步南水渠出露约近 3m 厚的黑色淤泥中, 所含牡蛎、窗蛤都是生活在热带潮间带的种, 它表明漳江出口处的东山港是与广海联系较好的内湾, 推断当时的海岸距今海岸至少有 20km 之远。闽侯县石也有大量贝壳层, 贝壳以篮蚬为主, 夹个别的牡蛎, 这表示县石在闽江口的三角洲内, 可能相当现今闽江口内福州市的螺州一带, 可见海岸线在全新世中期伸入陆地达到最大程度, 是第四纪的最大海侵期, 全新世晚期海退渐渐开始, 最终退至目前的位置。

结 论

对福建沿海三个海相贝壳沉积物中双壳类化石的氨基酸外消旋年代测定表明:

1. 从古雷半岛东林剖面不同层位的氨基酸微细年龄差别可以看到, 时代愈老, 外消旋比值愈高, 而氨基酸含量则愈低。得到相应贝壳沉积物年龄分别为 2680 年、2230 年及 2120 年, 这与相当层位的 ^{14}C 年龄是十分一致的。

2. 云霄荷步剖面因所处纬度与东林剖面相当, 化石贝壳在地质历史中所经受的平均温度可以认为是相似的, 因而可用东林剖面的外消旋速度常数来计算荷步地层年代, 其沉积物年龄为 3170 年。

3. 闽侯县石剖面纬度较高, 在对外消旋速度常数予以校正后测出, 该沉积物的时代为中全新世后期。

参 考 文 献

- 黄宝林、王明亮等, 1982: 闽南沿海全新世地质年代学的初步研究。第三届全国第四纪学术会议论文集。科学出版社。
- 蓝秀, 1983: 中国东部沿海第四纪海相双壳类动物地理分区。《中国古生物地理区系》。科学出版社。
- 祁国琴, 1977: 福建闽侯县石山新石器时代遗址中出土的兽骨。古脊椎动物与古人类, 15 卷 4 期, 301—306 页。
- Bada, J. L., Schroeder, R. A., 1972: Racemization of isoleucine in calcareous marine sediments: Kinetics and mechanism. -Earth Planet. Sci. Lett. 15: 1—11.
- , 1975: Amino acid racemization reactions and their geochemical implications. -Naturwissenschaften. 62: 71—79.
- Karrow, P. F., Bada, J. L., 1980: Amino acid racemization dating of Quaternary raised marine terraces in San Diego county, California. -Geology. 8: 200—204.
- Kvenvolden, K. A., Blunt, D. J. et al., 1979: Amino-acid racemization in Quaternary shell deposits at Willapa Bay, Washington. -Geochemica et Cosmochemica Acta. 43: 1505—1520.
- Masters, P. M. & Bada, J. L., 1978: Amino acid racemization dating of bone and shell. American Chemical Society Advances in Chemical No. 171, Archaeological Chemistry II: 117—138.
- Miller, G. H. & Hare, P. E., 1975: Use of amino acid reactions in some Arctic marine fossils as stratigraphic and geochronological indicators. -Carnegie Inst. Wash. Yb. 74: 612—617.
- , Andrews, J. T. et al., 1977: The last interglacial-glacial cycle, Clyde Foreland, Baffin Island, N. W. T.: Stratigraphy, biostratigraphy and chronology. -Can. J. Earth Sci. 14: 2824—2857.
- Mitterer, R. M., 1974: Pleistocene stratigraphy in southern Florida based on amino acid diagenesis in fossil Mer-

- cenaria. -Geology 2: 425—428.
- , 1975: Ages and diagenetic temperatures of Pleistocene deposits of Florida based on isoleucine epimerization in Mercenaria. -Earth Planet. Sci. Lett. 28: 275—282.
- Schroeder, R. A. & Bada, J. L., 1976: A review of the geochemical application of the amino acid racemization reaction. -Earth Sci. Rev. 12: 347—391.
- Wehmiller, J. F., 1977: Amino acid studies of the Del Mar, California, midden site: Apparent rate constants, ground temperature models, and chronologic implications. -Earth Planet. Sci. Lett. 37: 184—196.

AMINO ACID RACEMIZATION DATING OF HOLOCENE SHELL DEPOSITS FROM COASTAL AREA OF FUJIAN

Liu De-ming Lan Xiu and Wang Jin-quan

(Nanjing Institute of Geology and Palaeontology, Academia Sinica)

Summary

Amino acid-containing components were isolated from the fossil shells collected from the coastal area of Fujian. Extents of racemization (D/L ratios) of amino acids in the shell deposits were exposed at 3 sites. Articulated *Anadara* shells collected from different levels in the same unit were used in order to make subtle age differences. The racemic ages for samples are well identical with the ^{14}C ages. In addition, the stratigraphic records at 2 sites probably can be ascertained as the

shell deposits of a later stage in middle Holocene. Enantiomeric ratios increase with the age of fossils, whereas relative concentrations of amino acids decrease with time. In this paper positions of the coast and changes of sea level are also discussed based on the differences between the assemblages and species of shell fossils. Amino acid dating is a useful method for estimating the ages of deposits since Pleistocene.