

论化石氨基酸外消旋比率与纬度的 梯度相关关系

王 金 权

(中国科学院南京地质古生物研究所, 南京 210008)

内 容 提 要

成岩温度史不相同的剖面中, 标本的氨基酸外消旋比率不可能直接进行对比。为了便于横向对比, 根据氨基酸外消旋动力学原理, 对长白山孤山屯、陕西洛川、南京三山矶和福建古雷头 4 个剖面中贝壳化石及沉积物的异亮氨酸 D/L 比率进行了外推对比, 发现同时代的跨纬度剖面中标本的氨基酸 D/L 比率与其纬度的梯度成负相关关系。当前研究有可能为氨基酸外消旋比率的横向对比, 跨纬度的不同区域的古温度、古生态的研究提供理论依据。

关键词 氨基酸外消旋 D/L 比率 跨纬度 横向对比 贝壳化石

一、引 言

在第四纪古气候研究中, 人们广泛使用孢粉分析法、动物分布法, 以及氧同位素 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比率作为古气候研究的重要手段, 而使用化石氨基酸外消旋比率研究古气候却鲜为人知。近年来, 随着实验技术的不断改进, 尤其是旋光性毛细管柱的使用, 氨基酸外消旋 D/L 比率的测试精度有较大提高, 使得这一技术在氨基酸年代学和古气候研究方面产生了积极作用。

以往的氨基酸外消旋比率应用于古气候的研究, 常局限于某个剖面, 或某一地区(其成岩温度史相近)跨时代范围的气候对比(Bada and Schroeder, 1973; Bada, Protsch and Schroeder, 1973; Mitterer, 1973; Williams D. McCoy, 1987), 也称为纵向对比。根据氨基酸外消旋动力学原理, 作者试图通过跨地域(成岩温度史不同)剖面中化石氨基酸的 D/L 比率的外推, 从而阐明化石氨基酸外消旋比率与纬度的梯度相关关系。研究剖面所处地理位置见插图1。

二、外推原理及其方法

氨基酸生物地球化学研究表明, 无论是氨基酸外消旋年代测定还是古温度的确定, 其基本理论依据就是氨基酸外消旋第一可逆反应:



方程式(1)中 L 代表 L 型氨基酸, D 代表 D 型氨基酸, k_1 和 k_2 分别表示正、反向反应速率常数。于氨基酸外消旋化是可逆反应, 因此反应的瞬时速度取决于 D、L 对应体的浓度:

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

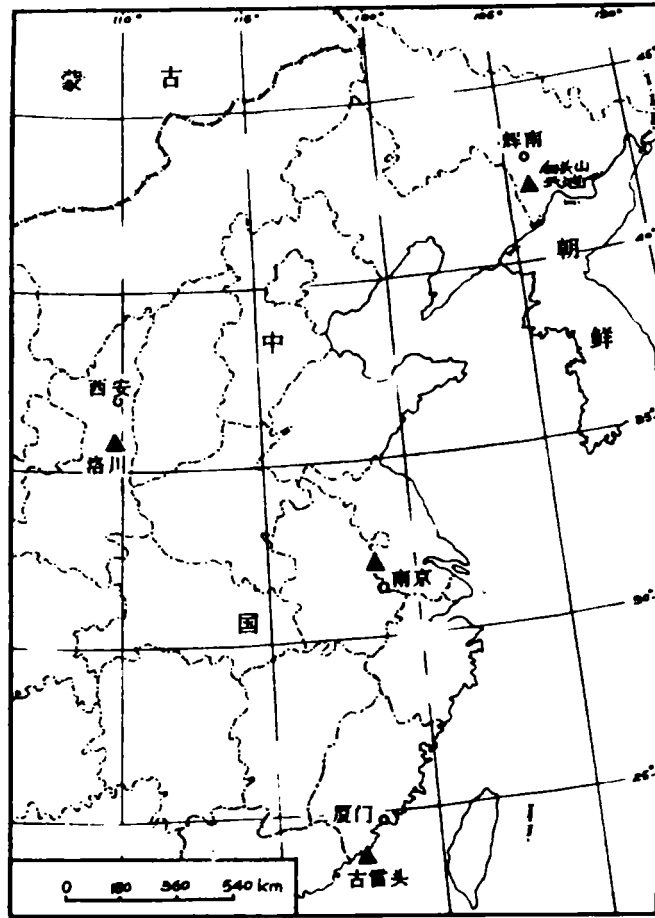


插图1 研究剖面交通位置图

Map showing the localities of studied sections

方程式(2)中[L]和[D]分别表示 L 型氨基酸和 D 型氨基酸的浓度。方程(2)的积分(Schroeder and Bada, 1976; Williams and Smith, 1977; Bada, 1985)产生:

$$\begin{aligned} & \ln \{ (1 + [D]/[L]) / (1 - K' [D]/[L]) \} \\ & - \ln \{ (1 + [D_0]/[L_0]) / (1 - K' [D_0]/[L_0]) \} \\ & = (1 + K') k_1 t \end{aligned} \quad (3)$$

方程式(3)中 $K' = k_2/k_1 = 1/K_{eq}$, $[D_0]/[L_0]$ 表示现代样品的 D/L 比率(Williams and Smith, 1977)。当氨基酸外消旋反应遵循第一动力学条件下, 速率常数和反应温度的相关关系可用 Arrhenius 方程式表示(Williams D. McCoy, 1987):

$$k_1 = A_e - E_a/RT \quad (4)$$

方程式(4)中 A 表示熵(热力学函数), E_a 表示活化能, R 表示气体常数, T 表示成岩温度。

要想较清楚地了解温度(T)、时间(t)和被测样品中 D/L 比率之间的相互关系, 必须把方程(3)和(4)结合起来观察, 可以导出以下方程(Williams D. McCoy, 1987):

$$\begin{aligned} T = & - E_a / \{ R \ln \{ \ln \{ (1 + [D]/[L]) / (1 - K' [D]/[L]) \} \\ & - \ln \{ (1 + [D_0]/[L_0]) / (1 - K' [D_0]/[L_0]) \} / At(1 + K') \} \} \end{aligned} \quad (5)$$

从方程(5)可清楚地看出,当 t 年龄一定情况下,氨基酸外消旋 D/L 比率的大小取决于成岩温度(T),D/L 比率越大显示有效成岩温度越高,即成正相关关系。也就是说,当标本年龄相同情况下,就可以根据标本的氨基酸外消旋 D/L 比率判断它的成岩温度史。

事实上,通常在野外收集标本过程中,跨纬度的不同剖面中很难发现年龄恰好相同的标本。因此,作者把跨纬度的不同剖面中标本的年龄划定在同一水平线上(指外推年龄),然后计算出各剖面中标本的氨基酸外推 D/L 比率。由此才可方便地观察 D/L 比率与化石产地的纬度的梯度相关关系。

氨基酸外消旋 D/L 比率用于化石年龄的测定主要以动力学方程(3)为依据。通常方程(3)中外消旋平衡常数(K')、反应速率常数(k)和积分常数均可确定,再测定出被测年龄化石的 D/L 比率,然后一并代入方程(3)中,就可确定该化石的年龄。同样道理,当 K' 、 k 和积分常数是已知的,同时被测化石年龄一旦确定,那么就可以根据方程(3)计算该化石的氨基酸 D/L 比率(本文称之为外推 D/L 比率)。

为了进一步阐明本文使用的外推方法,现以南京三山矶剖面中腹足类化石的氨基酸 D/L 比率的外推为例。在这一剖面中,根据已知条件(表 I),能否导出年龄为1万年化石的 D/L 比率?回答应该是肯定的。其计算方法简述如下。

方程(3)可写为:

$$\ln\{(1+[D]/[L])/(1-K'[D]/[L])\}-\text{积分常数} \\ = (1+K') \cdot k \cdot t \quad (6)$$

当 $K' = 0.715$ 、 $k = 1.24 \times 10^{-5} \text{yr}^{-1}$ 和积分常数为 0.034(王金权等,1990)时,并把被测化石年龄(拟定为10 000年)一并代入方程(6),并求方程的解。

$$\ln\{(1+[D]/[L])/(1-0.715[D]/[L])\}-0.034$$

$$= (1+0.715) \times 1.24 \times 10^{-5} \times 10\,000$$

$$\ln\{(1+[D]/[L])/(1-0.715[D]/[L])\}$$

$$\approx 0.2467$$

$$(1+[D]/[L])/(1-0.715[D]/[L])$$

$$\approx 1.2798$$

$$1+[D]/[L] = 1.2798 - 0.9151[D]/[L]$$

$$[D]/[L] = 0.146 \text{ (保留小数点后3位有效数字)}$$

其它剖面中化石的外推 D/L 比率以此类推。

三、分析结果

为了便于说明化石氨基酸外消旋比率与纬度的梯度相关关系,本文收集了来自跨纬度的4个剖面中标本的氨基酸外消旋 D/L 比率,及其相关的 ^{14}C 年龄(表 I)。表 I 中所列数据出自于不同分析系统的实验结果。其中长白山孤山屯、南京三山矶(王金权等,1990)和福建古雷头(刘德明等,1987)剖面中获得的氨基酸外消旋比率,均为中国科学院南京地质古生物研究所氨基酸分析室的测试结果;陕西洛川剖面中化石氨基酸外消旋 D/L 比率为中国科学院西安黄土与第四纪开放实验室的测试结果(W. D. 麦科伊等,1991)。

表 I 4个剖面化石氨基酸外消旋 D/L 比率
Extrapolation data of amino acid racemization D/L ratio from sediments in four sections

纬 度	42. 0°	35. 7°	32. 0°	23. 7°
采样地点	长白山孤山屯	陕西洛川	南京三山矶	福建古雷头
样品种类	泥 炭	腹足类	腹足类	瓣鳃类
¹⁴ C 年龄	10 460±140	25 487±595	16 620±200	3 100±150
速率常数 <i>k</i>	2. 096×10 ⁻⁶	5. 017×10 ⁻⁶	1. 24×10 ⁻⁵	3. 49×10 ⁻⁵
D/L 比率	0. 042	0. 15±0. 04	0. 231	0. 125
外推 ¹⁴ C 年龄	10 000	10 000	10 000	10 000
外推 D/L 比率	0. 041	0. 071	0. 146	0. 354
外推速率常数 <i>k</i>	2. 096×10 ⁻⁶	5. 017×10 ⁻⁶	1. 24×10 ⁻⁵	3. 49×10 ⁻⁵

四、讨 论

1. ¹⁴C 年龄和 D/L 比率的外推及其意义

根据氨基酸外消旋动力学原理,同一地区或同一剖面中标本的 D/L 比率,只能适用于纵向对比(Hearty and others, 1986)。这是因为,在同一剖面或邻近地区,标本的成岩热历史相近,D/L 比率的大小主要取决于标本的年龄,其次是标本的有效成岩温度(Miller *et al.*, 1982b; Miller and Hare, 1980; Wehmiller, 1977)。当测定了某一剖面或邻近地区(成岩热历史相近)的某个标本¹⁴C 年龄后,就可以确定被测标本的古温度(Schroeder and Bada, 1976; Bada, Protsch and Schroeder, 1973)。但是,由于跨纬度不同剖面的温度史不相同,因此从这些剖面中获得的氨基酸外消旋 D/L 比率就不可能彼此进行直接对比。为了便于跨纬度的不同剖面中标本的氨基酸外消旋比率的横向对比,本文作者根据氨基酸外消旋动力学原理,把各剖面中标本的年龄外推为同一时代,然后再计算出相应的 D/L 比率(本文称之为外推 D/L 比率)。这是因为在同一剖面中标本的氨基酸外消旋速率与其成岩温度成正比,所以氨基酸 D/L 比率与其标本的年龄应成正比(Bada and Schroeder, 1972)。在同一连续剖面中,可根据研究需要,划定标本的相关年龄,然后再根据外推年龄计算出相应的氨基酸外消旋 D/L 比率(表 I)。必须说明,外推年龄不是无限的,愈是靠近实际测定年龄,外推的氨基酸外消旋 D/L 比率愈可靠。

2. 氨基酸外消旋比率与化石产地纬度的梯度相关关系

在跨纬度的不同剖面中,同时代标本的氨基酸外消旋比率差,则显示其标本具有不同的成岩热历史。换言之,同年龄标本而成岩热历史不相同,促成了各剖面中标本的氨基酸外消旋比率差,标本的成岩温度愈高,氨基酸外消旋 D/L 比率就愈大。根据表 I 中所列数据,以氨基酸外推 D/L 比率为横坐标,以纬度的梯度为纵坐标作图(插图2),可清楚地观察出氨基酸外消旋 D/L 比率越高,化石产地的纬度越低。

化石产地的纬度的梯度越低,其化石的成岩温度越高,它的氨基酸外消旋 D/L 比率就相应增高。以上研究表明,时代相同的标本,D/L 比率的大小取决于成岩温度。因此,可以得出这样一个结论,即同时代标本的氨基酸外消旋 D/L 比率与化石产地的纬度的梯度成负相关关系。

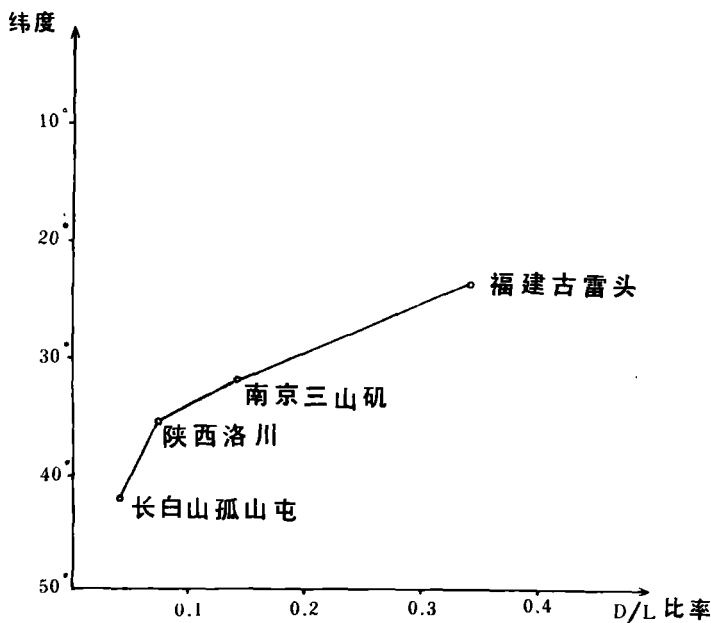


插图2 跨地域的同时代标本中氨基酸外消旋 D/L 比率与
其纬度的梯度相关关系

The relationship between the ratios of amino acid racemization
in the fossil sediments across regions and their latitudes

3. 系统误差对 D/L 比率的横向对比的影响

氨基酸外消旋比率用于古温度的研究深度,很大程度上取决于实验技术的可靠性和分析数据的准确性。本文收集的数据来自不同种类的标本和不同实验室获得的实验结果,这就不可避免地产生系统误差,这些系统误差是否影响 D/L 比率的横向对比(指本文所述),同样是值得考虑的问题。

系统误差主要包括样品的制备方法、使用仪器和分析技术的不同所产生的误差。Bada 等(1979)、Kvenvolden (1980)和 Wehmiller (1984b)先后发表文章,证实使用不同制备方法和分析技术可能影响数据的准确性。一般情况下,各样品的平均误差为4%—10%(Williams, 1987)。Wehmiller 发现,使用气相色谱测定氨基酸外消旋 D/L 比率要比离子交换液相色谱法测定的 D/L 比率略高,并认为氨基酸的分离方法和使用仪器的不同是促成系统误差的主要来源(Williams, 1987)。

本文收集的4个剖面中标本的氨基酸外消旋比率中,除陕西洛川剖面外,其余3个剖面所获得的数据均来自中国科学院南京地质古生物研究所氨基酸分析室的实验结果,样品的前处理(或制备,包括离子交换)方法和使用仪器均相同,基本排除可能产生的系统误差。陕西洛川剖面中蜗牛化石的氨基酸外消旋 D/L 比率(0.15 ± 0.04)为中国科学院西安黄土与第四纪开放实验室的分析结果(W. D. 麦科伊等, 1991),按系统误差4%—10%计算,其误差为0.006—0.015,可忽略不计。至于不同标本的分析结果所产生的误差或多或少是存在的。本文收集的 D/L 比率来自3种不同类型的标本(表 1),即腹足类化石,双壳类化石和泥炭。由于选择的4个剖面所处地理位置(或纬度)悬殊较大,相应的氨基酸外消旋 D/L 比率的差值也较大(表 1),因此允许误差也较大。作者认为,这种误差基本不影响本文所述的横向对比(插图2)。必须指出

的是,在纬度的梯度悬殊较大情况下,方可允许使用不同标本和不同实验方法所获得的 D/L 比率进行这种横向对比。

五、结束语

对长白山孤山屯、陕西洛川、南京三山矶和福建古雷头4个剖面中化石标本的研究表明,同时代标本的氨基酸外消旋 D/L 比率与化石产地的纬度的梯度成负相关关系。根据外消旋动力学原理,在跨纬度的不同剖面中,同时代各标本的氨基酸外消旋 D/L 比率理应存在差值,而这种差值可认为是不同成岩热历史促成的。如果测定了两个不同纬度的剖面中标本的 D/L 比率差,那么就可以测定这两地的同时代的古温度差,从而了解当时当地的古气候信息,并有利于古气候的横向对比,这就是本课题研究之目的所在。但是,考虑到目前的实验条件和技术,必须限定在同一实验室内使用同一种方法所获得的 D/L 比率方可进行古温度的较为准确的测定,如果被测标本属同一种类,所获得的古温度信息就更为可靠。

综上所述,跨地域(或纬度)的不同剖面中生物化石及其沉积物,尽管它们经历了不同的热历史,但是经过氨基酸外消旋 D/L 比率的外推,各剖面中标本的氨基酸外消旋 D/L 比率的横向对比是可行的。

参 考 文 献

- 王金权、李立文,1990: 南京附近下蜀黄土内腹足类化石的氨基酸外消旋年代测定。古生物学报, **29**(4):490—498。
- 刘德明、蓝 琇、王金权,1987: 福建沿海全新世贝壳积物的氨基酸外消旋年代测定。古生物学报, **26**(3):345—353。
- W. D. 麦科伊、R. S. 布雷德利、张光宇,1991: 中国北京黄土地层学及古温度讨论。黄土·第四纪地质·全球变化(第二集), 刘东生主编,73—82。
- Bada, J. L., 1985: Racemization of amino acids. In Barret, G. C. (ed.), Chemistry and Biochemistry of the amino acids, pp. 399—414. Chapman and Hall, London.
- Bada, J. L., R. Protsch and Roy A. Schroeder, 1973: The racemization reaction of isoleucine used as a palaeotemperature indicator. Nature, **241**:394—395.
- Bada, J. L. and R. A. Schroeder, 1972: Racemization of isoleucine in calcareous marine sediments: Kinetic and mechanism. Earth and Planetary Science Letters, **15**:1—11.
- Bada, J. L. and Schroeder, R. A., 1973: Glacial-postglacial temperature difference deduced aspartic acid racemization in fossil bones. Science, **182**:479—482.
- Bada, J. L. et al., 1979: Amino acid racemization dating of fossil bones. I. Inter-laboratory comparison of racemization measurements. Earth and Planetary Science Letters, **43**:265—268.
- Hearty, P. J. and others, 1986: Aminostratigraphy of Quaternary shorelines in the Mediterranean basin. Geol. Soc. Amer. Bull., **97**:850—858.
- Kvenvolden, K. A., 1980: Interlaboratory comparison of amino acid racemization in a Pleistocene Mollusk, *Saxidomus giganteus*. In Hare, P. E. et al., (eds.), Biogeochemistry of Amino acids, pp. 223—232. Wiley, New York.
- Miller et al., 1982b: Environmental controls in the amino acid racemization rate from continental interior deposits. Geological Society of America Abstracts with Programs, **14**:565.
- Miller, G. H. and Hare, P. E., 1980: Amino acid geochronology: Integrity of the carbonate matrix and potential of molluscan fossils. In Hare, P. E., Hoering, T. C. and King, K. Jr. (eds.), Biogeochemistry of Amino Acids, pp. 415—443. Wiley, New York.
- Mitterer, R. M., In: Advances in Organic Geochemistry, H. V. Gaertner and H. Wehner, Eds. (Pergamon, Elmsford, N.

- Y. . 1973), pp. 441—452.
- Schroeder, R. A. and Bada, J. L. , 1976: A review of the geochemical applications of the amino acid racemization reaction. *Earth Science Reviews*, **12**:347—391.
- Wehmiller, J. F. , 1977: Amino acid studies of the Del Mar, California, middle site: Apparent rate constants, ground temperature models, and chronological implications, *Earth and Planetary Science Letters*, **37**:184—196.
- Wehmiller, P. J. , 1984b: Interlaboratory comparison of amino acid enantiomeric ratios in fossil Pleistocene mollusks. *Quaternary Research*, **22**:109—120.
- Williams , K. M. and Smith, G. G. , 1977: A critical evaluation of the application of amino acid racemization to geochronology and geothermometry. *Origins of Life*, **8**:91—144.
- Williams , D. McCoy, 1987: The precision of amino acid geochronology and palaeothermometry. *Quaternary Science Reviews*, **6**:43—54.

〔1992年2月24日收到〕

RELATIONSHIP BETWEEN EXTENTS OF ISOLEUCINE EPIMERIZATION IN THE SAME PERIOD SEDIMENTS ACROSS REGIONS AND THEIR LATITUDE GRADIENT

Wang Jin-quan

(*Nanjing Institute of Geology and Palaeontology, Academia Sinica, Nanjing 210008*)

Key words amino acid racemization, D/L ratio, across latitude, across comparison, shell fossil

Summary

A direct comparison of *alle/Ile* ratios does not allow correlation of the sediments collected across various thermal regions (or different latitudes), since *alle/Ile* ratios in molluscs can only be compared between nearby areas with a similar thermal history up to now.

The writer has obtained *alle/Ile* ratios in the fossil molluscs or associated sediments from Guleitou of Fujian, Sanshanji near Nanjing, Luochuan of Shaanxi and Gushantun in the Changbai Mountains Area. These areas have a different thermal history (and across different latitudes). The *alle/Ile* ratios from these study areas can be translated into relative ratios for the same period sediments in order to make a direct comparison across regions (or latitudes) with a different thermal history. The differences *alle/Ile* ratios in the same period sediments from different regions can be considered as resulting from their respective different thermal history. This study indicates a negative relationship between the *alle/Ile* ratios, which are from the same period sediments across regions with a different thermal history, and their latitude gradient.