

氨基酸地质年代学

王将克 洪华华

钟月明 陈楚辉

编著

海洋出版社

AN JI
SUAN DI ZHI
NIAN DAI XUE

6749

34

氨基酸地质年代学

王将克 洪华华 钟月明 陈楚辉 编著

海洋出版社

1986年·北京

内 容 简 介

氨基酸地质年代学是一门以应用氨基酸外消旋反应测定地质年龄为基础而发展起来的介于地学和化学之间的边缘学科。该书介绍了地质体内氨基酸外消旋测年法的基本原理以及研究方法,着重论述了地质体内氨基酸外消旋作用在测定地质年龄,进行地层对比,推算古温度,估算冰期至冰后期的温差、地热梯度、热流分布和沉积速率等地学方面的应用情况。同时,对方法和数据的可靠性及发展前景也作了评述。

本书取材广泛,内容丰富,可供从事地质年代学、第四纪地质学、考古学、古人类学、地层古生物学、有机地球化学、海洋学、环境科学以及生命科学等方面的科研人员和大专院校有关专业的师生参考。

责任编辑:盖广生

责任校对:刘兴昌

氨基酸地质年代学

王将克 洪华华 钟月明 陈楚辉 编著

海洋出版社出版 (北京市复兴门外大街1号)

新华书店北京发行所发行 星城印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 10.75 字数: 240千字

1986年6月第一版 1986年6月第一次印刷

印数: 1—2,000册

统一书号: 13193·0669 定价: 3.00元

版权所有 不得翻印

序 言

氨基酸地质年代学是一门介于地学和化学的边缘学科。它应用化学方法研究地质体中的氨基酸,主要是利用地质体中氨基酸的外消旋反应测定地质年龄,同时也用以进行地层对比,推算古温度,估算冰期至冰后期温差、地热梯度、热流分布和沉积速率等。

地质体中氨基酸的外消旋反应在地质测年及地学其他方面的应用,是本世纪七十年代才开展的地学中一个新的研究领域,近十多年来,这个领域的研究在国外发展得很快,但国内才处于开始阶段。因此,《氨基酸地质年代学》一书在国内的出版,对于我国开展这一领域的研究,将起一定的推动作用。

本书内容是根据近十多年来国内外发表的有关文献,并结合作者本身的研究工作进行汇编的。作者以氨基酸地质年代学为题,系统地概括这个新学科的研究内容,包括基本原理,研究方法,在地学各个方面的应用,当前的研究概况以及发展前景的评述。

由于地质体中氨基酸的研究是一个新的、正在发展的研究方向,各方面还不完备,因此,本书所概括的内容也仅仅是初步的,尚需不断充实和完善。《氨基酸地质年代学》一书的问世,将为我国地质科学的发展填补一个空白。

中国科学院地学部委员、武汉地质学院北京研究生部教授 杨遵仪

1985 年于北京

笔 者 的 话

地质体中氨基酸外消旋作用及其在地学各个方面应用的研究,为地质学、地球化学开创了一个新的研究领域。近十多年来,这方面的工作在国外发展的异常迅速,已取得了大批研究成果,发表了许多论文。本书是根据近几年来我们在从事地质体氨基酸研究的工作过程中所接触到的国内外有关文献资料,并结合实际工作的体会而编写的。迄今为止,这个研究领域还没有专门的刊物,其文献资料分散于化学、地质学、地球化学和生物学等学科的刊物中,因此,这里所搜集的资料可能不够齐全。由于氨基酸地质年代学是一门新的、介于地学和化学之间的边缘学科,我们对于文献资料的理解可能不够透彻,因此,书中内容的错误之处在所难免,恳切希望读者给予批评指正。

本书在编写过程中,承蒙中国科学院地学部委员杨遵仪教授、中山大学地质学系主任黄玉昆教授主审稿件;梁致荣副教授也为本书第一章部分内容提出了宝贵意见;美国加州大学斯克里普斯海洋研究所 Bada, J. L. 教授为我们提供了许多宝贵的文献资料;中山大学地质学系李前裕老师帮助进行英文打字和绘制部分插图,地理学系蔡民同志也绘制了部分插图,笔者在此一并表示衷心感谢。

目 录

第一章 概论	(1)
一、氨基酸概述	(1)
1. 氨基酸——蛋白质的基本结构单位	(1)
2. 氨基酸的通性及分类	(1)
(1) 氨基酸的通性	(1)
(2) 氨基酸的分类	(2)
3. 地质体中的氨基酸	(2)
(1) 氨基酸的分布及存在状态	(2)
(2) 地质体中氨基酸的种类	(5)
二、研究概况	(6)
1. 七十年代以前	(7)
2. 七十年代以来	(8)
(1) 氨基酸测定地质年龄方法的建立	(8)
(2) 氨基酸外消旋反应机理及动力学方面的研究	(9)
(3) 氨基酸外消旋反应用于测定地质年龄	(10)
(4) 氨基酸外消旋反应在地学中其他方面的应用	(11)
(5) 有关评论氨基酸测年法方面的文章	(12)
三、氨基酸测年法与其他测年法的比较	(13)
1. 地质测年法及其衡量标准	(13)
2. 各种主要测年法的评述和比较	(16)
3. 氨基酸测年法	(17)
第二章 基本原理及计算方法	(18)
一、氨基酸外消旋反应	(18)
1. 异构体与异构现象	(18)
2. 旋光异构	(19)
(1) 物质的旋光性	(19)
(2) 旋光异构体与旋光异构现象以及对映异构体	(20)
(3) 旋光异构体的构型表示法 (D、L 相对构型表示法)	(21)
(4) 内消旋体、外消旋体、外消旋反应(差向异构反应)	(21)
二、氨基酸外消旋反应的动力学及机理	(23)
1. 几个基本概念	(23)
(1) 反应速率、速率方程	(23)
(2) 动力学方程	(24)
(3) 速率常数	(24)
(4) 反应级数	(24)
(5) 反应速率的指数定律——阿累尼乌斯经验公式及反应活化能	(24)
(6) 一级反应的特点	(25)
2. 氨基酸外消旋反应的动力学分析	(26)
(1) 游离态氨基酸外消旋反应的动力学分析	(26)

(2) 结合态氨基酸外消旋反应的动力学分析·····	(32)
三、利用氨基酸外消旋反应测定化石地质年龄的计算方法·····	(39)
1. K' 值的确定·····	(39)
2. 氨基酸 D/L 值的测定·····	(39)
3. 积分常数 $\ln\left(\frac{1+[D]/[L]}{1-K'[D]/[L]}\right)_{t=0}$ 的确定·····	(39)
4. 反应速率常数 k 的确定·····	(39)
(1) 升温动力学实验确定 k 值·····	(39)
(2) “校正”法确定 k 值·····	(40)
5. 计算·····	(40)
第三章 研究方法 ·····	(41)
一、样品的采集和预处理·····	(41)
1. 样品的采集·····	(41)
2. 样品的预处理·····	(41)
二、化石中氨基酸的提取·····	(42)
1. 实验要求·····	(42)
2. 提取方法·····	(42)
(1) 水解·····	(42)
(2) 脱盐·····	(43)
3. 有关问题的讨论·····	(43)
三、地质体中氨基酸的分析·····	(44)
1. 氨基酸自动分析仪法·····	(44)
(1) 氨基酸自动分析仪原理及流程·····	(44)
(2) 氨基酸含量的分析·····	(45)
(3) 氨基酸对映体的分析·····	(49)
2. 气相色谱法·····	(50)
(1) 气相色谱法原理及气路流程·····	(50)
(2) 氨基酸含量的分析·····	(51)
(3) 氨基酸对映体的分析·····	(52)
3. 酶拆分法·····	(57)
4. 氨基酸自动分析仪法与气相色谱法的比较·····	(57)
第四章 氨基酸测年法的应用 ·····	(59)
一、一般应用范围·····	(59)
1. 时间范围·····	(59)
2. 空间范围·····	(59)
3. 样品选择范围·····	(60)
二、应用实例·····	(61)
1. 测定海相沉积物的地质年龄·····	(62)
(1) 深海岩心沉积物的地质年龄和沉积速率·····	(62)
(2) 海湾与海岸地层·····	(65)
(3) 珊瑚化石·····	(71)
2. 测定考古地点样品的地质年龄·····	(74)

(1) 美国南加利福尼亚间冰期阶地和古印第安人贝丘堆积中的贝壳化石	(74)
(2) 北美古印第安人骨骼	(78)
(3) 东非古人类化石地点的样品	(83)
3. 测定洞穴堆积物的地质年龄	(87)
(1) 西班牙穆累塔洞穴堆积物	(87)
(2) 南非 KRM 洞穴堆积物	(88)
(3) “北京猿人”洞穴堆积物	(89)
4. 测定湖相沉积物的地质年龄	(91)
(1) 日本琵琶湖的沉积物	(91)
(2) 美国克利尔湖沉积物	(92)
(3) 加拿大安大略湖沉积物	(94)
5. 测定粘土沉积物和其他样品的地质年龄	(96)
第五章 氨基酸外消旋作用在地学其他方面的应用	(98)
一、地层对比	(98)
1. 氨基酸含量在地层中垂直分布规律的研究	(98)
2. 氨基酸 D/L 值在地层中垂直分布规律的研究	(99)
3. 美国东南部大西洋沿岸平原	(103)
二、推算古温度	(109)
1. 估算全新世和更新世陆相地层的温度	(110)
(1) 南非弗罗里斯巴德温泉	(110)
(2) 东非坦桑尼亚奥杜韦地区	(110)
2. 估算全新世(1万2千年)以来世界不同地区的平均温度	(112)
3. 估算不同海域的温度历史	(112)
(1) Leg15, 147 地点	(113)
(2) Leg42A, 372 和 376 地点	(113)
4. 估算美国佛罗里达地区晚更新世时期的成岩温度	(114)
三、估算冰期—冰后期的温差	(116)
四、推算地热梯度及热流分布	(118)
1. 地热梯度对氨基酸外消旋作用的影响	(119)
2. 应用氨基酸外消旋反应测定地热梯度和热流分布	(120)
五、判断地质体中的氨基酸是否受污染	(123)
六、氨基酸外消旋反应的属种效应与生物分类	(124)
第六章 利用氨基酸外消旋反应测定地质年龄的若干问题	(129)
一、数据的可靠性与重现性	(129)
1. 样品的普遍性问题	(129)
(1) 磷酸盐基质的化石样品	(129)
(2) 碳酸盐基质的化石样品	(132)
2. 数据的重现性问题	(134)
二、古温度的确定	(139)
1. 从地质资料及气象资料中获得古温度	(139)
2. “校正” k 值的方法	(140)
3. 氧同位素测温法	(141)

三、动力学模型问题	(142)
四、动力学参数的变化	(145)
1. 反应速率常数 k 的变化	(145)
2. 活化能参数的变化	(146)
五、样品的污染问题	(147)
1. 细菌污染	(147)
2. 地下水污染	(148)

附录

一、最小二乘法	(151)
二、氨基酸自动分析仪分析氨基酸对映体(Manning 和 Moore, 1968).....	(152)
三、气相色谱法分析氨基酸的含量(Gehrke, 见 Wyckoff, 1972)	(152)
四、气相色谱法分析氨基酸的含量(李任伟、林大兴, 1977)	(153)
五、气相色谱法分析氨基酸对映体, 用光学活性酰化剂(Bada 等, 1978).....	(154)
六、气相色谱法分析氨基酸对映体, 用光学活性酯化剂(Raulin 和 Khare, 1973)...	(155)

参考文献	(157)
------------	-------

第一章 概 论

氨基酸地质年代学是一门以应用氨基酸外消旋反应测定地质年龄(简称氨基酸测年法)为基础而发展起来的介于地质学和化学之间的边缘学科。

氨基酸地质年代学的研究对象是地质体中的氨基酸。它的主要任务是利用氨基酸外消旋反应来测定化石或沉积物的地质年龄。同时也将这一反应应用到地学的其他方面,如进行地层对比、估算古温度、估算冰期—冰后期温差、推算地热梯度和热流分布、判断地质体中氨基酸的污染等等。

氨基酸地质年代学虽然是近十多年来才发展起来的新学科,但是,从目前的研究状况及发展动向看来,它是一个富有生命力的研究领域。预料在未来的研究中将获得更大的进展。

为了使本书内容系统化,让读者更易于了解书中各章的内容,我们将首先对氨基酸——蛋白质的基本单元作一概述,并就氨基酸测年法与其他测年法作一比较,同时也介绍当前国内外对这个新领域的研究概况。

一、氨基酸概述

1. 氨基酸——蛋白质的基本结构单位

蛋白质是由氨基酸组成的,它是生命的基本物质,是一切生物的主要成分,它广布于各种生物组织中。曾经有人作过统计:蛋白质约占多细胞动物和微生物干重的一半(M. Florin, 1949)。恩格斯指出:“生命是蛋白质的存在形式”。可谓没有蛋白质就没有生命。

蛋白质是一类巨大的高分子化合物,其分子量甚大。一般认为,分子量小于一万二千、能透过半透膜以及不能被三氯乙酸及硫酸铵所沉淀者称为肽,分子量大于一万二千至数百万者称为蛋白质。蛋白质的性质取决于氨基酸的种类、数目和排列顺序,蛋白质经酸、碱或酶的作用都能水解释放出氨基酸。

根据分子组成的繁简,蛋白质可分为简单蛋白质、结合蛋白质和衍生蛋白质三大类。简单蛋白质(如白蛋白)水解后得到 α -氨基酸,不含其他物质;结合蛋白质(如酪蛋白和血红蛋白)水解后除了得到 α -氨基酸外,还有其他物质;衍生蛋白质是由其他蛋白质局部水解形成的。

蛋白质的元素组成都很相近,已知一切蛋白质都含有碳、氢、氧、氮、硫等元素,有的还含有磷、铁、碘。一切蛋白质的基本结构单位都是氨基酸。由此可知,蛋白质的元素组成和结构单位将决定蛋白质的化学本质。

2. 氨基酸的通性及分类

(1) 氨基酸的通性

氨基酸的化学性质是与其分子中的特殊基团(羧基和氨基)分不开的。有关氨基酸的化

学性质可综合如表 1-1 所示。

表 1-1 氨基酸的性质

有关反应基团	氨基酸的化学性质	重 要 性
—NH ₂ 基与 —COOH 基 共同参加	1. 两性离解 2. 形成肽键 3. 茚三酮反应 4. 离子交换反应 ^a	对酸碱有缓冲作用 为肽键形成的基本反应 氨基酸定性定量显色 分离及分析氨基酸
—NH ₂ 基参加	1. 与 HNO ₂ 反应 2. 与甲醛反应 3. 成盐(—NH ₂ 基与 HCl 结合) 4. 烃基化(—NH ₂ 的一个 H 被烃基取代) 5. 酰基化(—NH ₂ 的 H 被酰基取代) 6. 脱氨(氧化脱氨)	为测氨基酸方法的基础 降低氨基的 pK 值 为氨基酸有两性离子的证据,也是制备氨基酸常用的反应。 测肽链 N-端氨基酸 在人工合成肽时作为—NH ₂ 基的保护基 氨基酸分解代谢的重要反应
—COOH 基参加	1. 成酯或盐 2. 酰氯化 3. 成酰胺反应 4. 脱羧 5. 迭氮反应 6. 还原成醇	人工合成肽键 人工合成肽键作活化羧基团 生物体储—NH ₂ 的方式 氨基酸代谢的重要反应之一 使羧基活化,人工合成肽用 测肽链 C-端氨基酸

^a 该反应不是化学反应,但与—NH₂ 基和—COOH 基反应有关,故列入这一栏中。

自然界中存在的氨基酸呈白色结晶,易溶于水,形成内盐。由于氨基酸分子中含有羧基和氨基,是两性物质,既是酸、又是碱,所以,它与碱或酸都可以成盐;氨基酸也是一类比较稳定的化合物,它的熔点比较高,一般为 200—300℃。据研究,氨基酸在水溶液中的热稳定顺序为:相对稳定的有丙氨酸、甘氨酸、谷氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、脯氨酸和缬氨酸;中等稳定的有天冬氨酸、赖氨酸和苯丙氨酸;相对不稳定的有丝氨酸、苏氨酸、精氨酸和酪氨酸。氨基酸的稳定性除了受温度影响之外, pH 值等也是重要的影响因素。

蛋白质氨基酸,除甘氨酸外,至少都含有一个或一个以上的不对称碳原子,都具有光学活性和光学异构体。含有一个不对称碳原子的氨基酸,有一对对映体,对映体之间互成镜像关系,它们的物理性质和化学性质相同,旋光能力大小一样,但方向相反。

(2) 氨基酸的分类

已知组成生物蛋白质的氨基酸有 20 种左右,一般可分为脂肪族氨基酸、芳香族氨基酸和杂环氨基酸三大类。在脂肪族氨基酸中,依所含氨基、羧基的多寡和是否含硫或含羧基,又可分为中性、酸性、碱性、含羟基及含硫氨基酸等类(详见表 1-2)。

表中的脯氨酸和羟脯氨酸实际上是亚氨基酸,但习惯上将它列入氨基酸一类。

羟脯氨酸也可列入羟基氨基酸,胱氨酸(含二氨基二羧基)也可列入中性氨基酸。

3. 地质体中的氨基酸

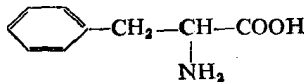
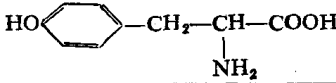
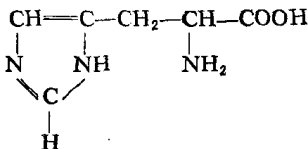
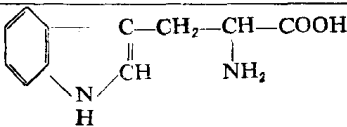
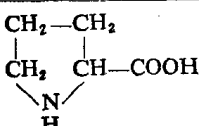
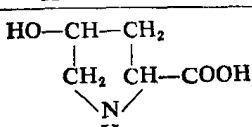
(1) 氨基酸的分布及存在状态

氨基酸在地质体中的分布相当普遍,不但在化石中,而且在沉积物和沉积岩中也存在氨

表 1-2 天然氨基酸的分类

类 别	名 称	英 文 名	代号(西)	结 构 式	
脂 肪 族 氨 基 酸	中 性 氨基酸 (一氨基, 一羧基)	甘氨酸	Glycine	Gly	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
		丙氨酸	Alanine	Ala	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
		缬氨酸	Valine	Val	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{—CH—CH—COOH} \\ \\ \text{NH}_2$
		亮氨酸	Leucine	Leu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{—CH—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{NH}_2$
		异亮氨酸	Isoleucine	Ileu 或 iso	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{—CH—CH—COOH} \\ \\ \text{NH}_2$
	酸 性 氨基酸 (一氨基, 二羧基)	天冬氨酸	Aspartic acid	Asp	$\text{HOOC—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{NH}_2$
		谷氨酸	Glutamic acid	Glu	$\text{HOOC—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{NH}_2$
	碱 性 氨基酸 (二氨基, 一羧基)	精氨酸	Arginine	Arg	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \qquad \qquad \\ \text{NH} \qquad \qquad \text{NH}_2 \\ \\ \text{C=NH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
		赖氨酸	Lysine	Lys	$\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{NH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{NH}_2$
	羟 基 氨基酸	丝氨酸	Serine	Ser	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$
苏氨酸		Threonine	Thr	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH—CH—COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	
含 硫 氨基酸	胱氨酸	Cystine	Cys	$\begin{array}{c} \text{S—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \qquad \\ \text{NH}_2 \\ \\ \text{S—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	
	半胱氨酸	Cysteine	Cysh	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \quad \\ \text{SH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	
	蛋氨酸	Methionine	Met	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \qquad \\ \text{SCH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	

续 表

类 别	名 称	英 文 名	代号(西)	结 构 式
芳 香 族 氨 基 酸	苯丙氨酸	Phenylalanine	Phe	
	酪氨酸	Tyrosine	Tyr	
杂 环 氨 基 酸	组氨酸	Histidine	His	
	色氨酸	Tryptophan	Try	
	脯氨酸	Proline	Pro	
	羟脯氨酸	Hydroxyproline	Hyp	

基酸,甚至在前寒武纪的古老沉积岩中也能检测出微量氨基酸。据研究,地质体中氨基酸的含量大约每克干样品在 10^{-9} — 10^3 微克之间(即 10^{-9} — 10^3 微克/克干样),而且随着地质年龄的增大,含量逐渐减少。

地质体中的氨基酸是比较稳定的,通常除少数呈游离态外,大部分都是结合态的氨基酸,需要通过水解才能释放出来。

在漫长的地质时期中,氨基酸对映体之间能互相转化,由原来生物中 L-型的氨基酸逐步转化成它的对映异构体,即 D-构型的氨基酸,最后形成 L-型和 D-型氨基酸各占一半的平衡混合物,同时也失去了它的旋光性,这种现象就叫做外消旋作用;等量的右旋体和左旋体混合在一起的物质称为外消旋体。

对于具有两个不对称碳原子的 L-异亮氨酸来说,目前在地质体中仅发现在它的 α -碳原子上发生差向异构化作用,形成非蛋白氨基酸,即 D-别异亮氨酸。

据研究,地质体中氨基酸外消旋作用的时间范围大约在一千五百万年之内。在这个时间范围内,氨基酸 D/L 的值随地层年龄的增大而增大。如超出这个时间范围,氨基酸就全部外消旋化,成为稳定的外消旋体。

地质体中的氨基酸,主要来源于生物的蛋白质,它们在漫长的地质年代中经受了各种各样的有机地球化学变化(如微生物降解、化学降解等),因此,地质体中几乎不存在完整的蛋白质。

氨基酸在化学成岩过程中,可能产生初期产物,如:天冬氨酸 $\rightarrow$ 苹果酸 + 氢;谷氨酸 $\rightarrow$

γ -氨基丁酸;甘氨酸 $\rightarrow$ 甲基胺等。另外,氨基酸的分解也有其生物上的原因,如由于微生物的脱羧作用,天冬氨酸将分解成 β -丙氨酸和 α -丙氨酸;谷氨酸分解成 γ -氨基丁酸。

地质体中氨基酸对映体在成岩过程中可能会发生下述一些反应,即蛋白质结合的氨基酸经水解作用逐渐转化成肽结合的氨基酸,后者经水解作用释放出游离态的氨基酸;在进行水解作用的同时,不论是蛋白质结合的,或是肽结合的,还是游离的 L-型氨基酸又以互不相同的速度发生外消旋反应,部分转化为 D-型氨基酸。也就是说,在地质体中,一方面蛋白质与肽发生水解作用,另方面,以不同形态存在的氨基酸又发生外消旋作用。

(2) 地质体中氨基酸的种类

现代地表每年生物合成的巨量有机物中,蛋白质约占其中的 $\frac{1}{3} - \frac{1}{4}$ 。但是在地质体中,蛋白质不同程度地受到破坏,氨基酸由于外消旋作用或差向异构化作用而形成 L-型和 D-型对映体或非对映体,其 D/L 的值随地质时间的推移而发生变化,并可用仪器测定。地质体中氨基酸的最大特点是产生 D-构型的氨基酸,因而使得其种类比现代生物蛋白质水解物中氨基酸的种类复杂得多。在生物的矿化过程中,部分蛋白质形成了有机基质,紧紧地与矿物相结合,并随地质变化而变化。可见,能从地质体中检出的氨基酸种类都是经过了地质变化的残留物。Hare(1969)曾报道过在地质体中发现有非蛋白氨基酸以及与茚三酮呈阳性反应的物质(见表 1-3)。

表 1-3 在地质体中发现的其他氨基酸及与茚三酮呈阳性反应的物质^a

名 称	结 构 式	可 能 的 来 源
D-丙氨酸	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}^*-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	蛋白质 L 型丙氨酸的消旋作用,细菌和其他生物
D-别异亮氨酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{C}^*-\text{C}^*-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	L-异亮氨酸
鸟氨酸	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \quad \quad \text{NH}_2 \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}^*-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	精氨酸
瓜氨酸	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \quad \quad \quad \text{NH}_2 \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}^*-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	精氨酸
α -氨基丁酸	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}^*-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	谷氨酸
γ -氨基丁酸	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	谷氨酸

续 表

名 称	结 构 式	可 能 的 来 源
β -丙氨酸	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	天冬氨酸
磺基丙氨酸	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{HSO}_3-\text{CH}_2-\text{C}^*-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	半胱氨酸和胱氨酸
蛋氨酸砜	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{NH}_2 \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}^*-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	蛋氨酸
二氨基庚酸	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{C}^*-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}^*-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{NH}_2 \quad \text{O} \end{array}$	细 菌
牛磺酸	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{HSO}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	磺基丙氨酸
胺	$\text{R}-\text{NH}_2$	氨基酸脱羧
氨	NH_3	氨基酸脱氨
尿素	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	精氨酸
葡萄糖胺	$\begin{array}{ccccccc} \text{OH} & \text{H} & \text{H} & \text{OH} & \text{H} & \text{O} \\ & & & & & \\ \text{CH}_2 & -\text{C}^* & -\text{C}^* & -\text{C}^* & -\text{C}^* & -\text{C}-\text{OH} \\ & & & & \\ & \text{OH} & \text{OH} & \text{H} & \text{NH}_2 \end{array}$	甲壳质和贝壳有机质
半乳糖胺	$\begin{array}{ccccccc} \text{OH} & \text{H} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{O} \\ & & & & & \\ \text{CH}_2 & -\text{C}^* & -\text{C}^* & -\text{C}^* & -\text{C}^* & -\text{C}-\text{OH} \\ & & & & \\ & \text{OH} & \text{H} & \text{H} & \text{NH}_2 \end{array}$	贝壳有机基质

a 根据 Hare, P. E., 1969.

b C* 为不对称碳原子。

二、研究概况

自从本世纪六十年代末期,氨基酸的外消旋作用与地学研究联系起来之后,这一领域的工作发展得十分迅速,在短短的十多年中,已发表了许多文章。由于这是一门新发展起来的边缘学科,所以,这方面的文章分散在各个不同学科的书刊中,主要有:“Science”,“Nature”,“Proc. Natl. Acad. Sci. USA”,“Earth and Planet. Sci. Lett.”,“Quat. Res.”,“Geochim.

Cosmochim. Acta”, “Geology”, “Earth Sci. Rev.”, “World Arch.”和“J. Amer. Chem. Soc.”等等,还有一些文章发表在院校及研究所的论文集及年报中,如“Carnegie Inst. Washington Yearb”等。此外,日本的《地球科学》等杂志也发表过这方面的文章。我们仅收集了其中的部分文章,从中归纳出这一领域的研究概况。按其发展情况大体可将它分为两个时期。七十年代以前,主要的工作是研究地质体中氨基酸的含量以及氨基酸在不同地质体中的纵向和横向分布,并初步探讨了氨基酸外消旋反应与地学研究的关系;七十年代以来,研究方向明显地转移到应用方面,而在地质年代学方面的应用发展尤为迅速。现将这两个阶段的工作分述于下:

1. 七十年代以前

Abelson(1954a, b)首次报道了从贝壳、骨骼及牙齿化石中提取出氨基酸,并用纸层析法鉴定出甘氨酸、丙氨酸、谷氨酸、亮氨酸、缬氨酸和天冬氨酸等热稳定性较高的氨基酸。他的这一工作为后来人们开展地质体中氨基酸的研究开辟了道路。

Rittenberg 等(1963)研究了海底岩心中氨基酸含量与深度的关系;秋山(1964)研究了化石的地质年龄与其中氨基酸含量的关系;市原优子等(1968)对陆相岩心中氨基酸的含量与岩心深度的关系进行了探讨。

Wyckoff(1972)在六十年代曾对不同时代不同属种的动物骨骼和牙齿化石中氨基酸含量的分析做了大量的工作,起初,他试图把不同种类的化石中氨基酸组成的差别和化石的显微结构关联起来,并以此作为区分动物属种的依据,但没能如愿,因为研究的结果表明,不同属种的脊椎动物骨骼中骨胶原的组成大致是相同的。

Swain(1970)总结了大量关于陆相沉积物中氨基酸含量的数据,这些数据包括非冰川湖泊和沼泽的沉积物、冰川湖泊和沼泽的沉积物、河流沉积物以及陆相沉积岩和化石中的氨基酸的组成与分布。通过综合分析这些数据,Swain 认为,在湖泊沉积物中,有使用价值的氨基酸资料很少,或者说,湖泊环境与保存在湖底沉积物中的各种氨基酸的相对量之间没有什么关系。

从这一时期的工作看来,单纯研究地质体中氨基酸的含量是不能解决问题的,因此,许多研究者逐渐摸索出了一个地质体氨基酸研究的新方向,即开展地质体中氨基酸外消旋作用的研究。

关于氨基酸的外消旋作用,早在十九世纪初期,人们对来自生物中氨基酸的光学活性和外消旋反应的特征已有所了解。Pasteur(1851)首次指出,从野豌豆中分离出来的天冬酰胺是有光学活性的;Michael 等人(1884, 1885)和 Schulge 等人(1885, 1886)分别说明,当氨基酸在浓酸或碱中加热时,会发生外消旋反应(即具有光学活性的分子转化为无光学活性的混合物)。但是,近百年来,关于氨基酸的光学活性和外消旋反应的研究主要限于现代生物方面,对于地质体中氨基酸外消旋作用的研究是近期才开始的。

Abelson(1955)曾测定了一系列地质年龄递增的贝壳化石中的氨基酸组成,发现这些组成是有差别的。他指出,化石中蛋白质降解的时间速率,原则上可作为一种测年法的依据。

Hare 和 Abelson(1967)经研究发现,在一系列年龄递增(全新世—中新世时期)的贝壳

化石中, D-氨基酸的比例也逐渐增加, 他们推测, 这是由于蛋白质 L-氨基酸发生外消旋反应的结果。这一工作的报道, 激发了人们对研究氨基酸成岩外消旋作用的极大的兴趣。

Hare 和 Mitterer(1966, 1968) 对化石中氨基酸的成岩作用进行了实验室模拟研究, 发现在整个地质时期, 氨基酸都进行着外消旋反应。他们首次指出了氨基酸立体化学在地球化学中的意义。同时也提出, 氨基酸 D/L 的值可作为地质年代学中一种新方法的基本数据, 不论对于地质年龄的估算、古温度的推算, 还是作为地层关系的推论, 它都是一种有用的参数。他们还测得马里兰州的 *Mercenaria* 贝壳化石中 D-别异亮氨酸与 L-异亮氨酸的比值为 0.32, 根据这一比值和估计该地区的古温度值 (9—10°C), 计算得化石的年龄为七万年。这是第一次利用氨基酸外消旋反应测定化石的地质年龄。

2. 七十年代以来

在上述 Hare 和 Abelson(1967) 以及 Hare 和 Mitterer(1968) 等人工作的基础上, 氨基酸外消旋作用在地质年代学方面的应用发展得十分迅速, 而且应用范围也从地质年龄测定逐渐扩大到其他方面。

1978 年, 在美国弗吉尼亚州沃伦顿(Warrenton) 召开了地质体中氨基酸研究的学术讨论会, 并于 1980 年出版了《氨基酸生物地球化学》论文集。论文集的主要内容有四个方面, 即: 介绍地质体蛋白质、肽和氨基酸的特征; 氨基酸的分离分析技术和方法; 氨基酸外消旋反应的动力学和机理; 氨基酸在地质学、考古学以及生物学中的应用。

七十年代以来, 参加这一领域研究的单位和人员也在不断地扩大和增加。目前, 从事这方面工作的主要单位和人员有: Abelson (华盛顿卡内基研究所), Hare (华盛顿卡内基研究所, 地球物理实验室), Bada 和 Masters (美国加利福尼亚大学斯克里普斯海洋研究所), Dungworth (荷兰内伊梅根大学 BP 研究中心), King (美国拉蒙特-多尔蒂地质调查所), Kvenvolden 和 Schroeder (美国地质调查所), Mitterer (美国得克萨斯大学), Smith 和 William (美国犹他州大学), Wehmiller (美国特拉华大学) 等。还有日本的半田暢彦 (名古屋大学水圈科学研究所), 秋山雅彦 (札幌支部, 北海道大学理学部地质学矿物学教研室), 市原優子 (大阪市立大学理学部地学教研室), 堀田進 (东京教育大学理学部地质学矿物学教研室) 等。

我国中国科学院地质研究所, 中国科学院地球化学研究所以及中山大学地质学系等单位也开展了氨基酸测定化石地质年龄方面的研究工作。

关于氨基酸外消旋作用在地学中应用方面的研究工作可归纳为下列几个方面:

(1) 氨基酸测定地质年龄方法的建立

氨基酸测年法首先应用于海相沉积物中, 原因是海洋的温度比较恒定, 便于获得可靠的古温度资料。

继 Hare 和 Mitterer(1968) 首次应用氨基酸外消旋程度估算贝壳化石的地质年龄之后, Bada 和 Schroeder (1972) 利用深海岩心沉积物有孔虫中异亮氨酸的差向异构化程度来估算岩心的地质年龄。他们推导了异亮氨酸差向异构化反应的可逆一级反应动力学方程, 确定了方程式中的参数, 并用该式来计算年龄。这一工作通过对样品进行升温动力学研究而建立了一种独立的测定深海钙质沉积物年龄的方法。

同年, Bada(1972b) 将上述方法扩大应用到测定骨化石的地质年龄上。他确定了动力学