

潮汕平原第四系钻孔岩芯氨基酸组成及年代

陈水挟 王将克 钟月明

(中山大学地质学系, 广州 510275)

摘要 分析了澄海、汕头等地 3 条钻孔岩芯的部分第四纪沉积物及贝壳样品的氨基酸组成、含量及丙氨酸、天冬氨酸的外消旋程度。3 条岩芯的沉积物岩性、年龄及其所经历的成岩变化不同, 表现出不同的氨基酸分布特征, 说明氨基酸的分布特征能反映沉积物的沉积环境和成岩变化。此外, 根据沉积物中氨基酸的外消旋程度, 测定了氨基酸年龄。

关键词 氨基酸分布, 氨基酸年龄, 沉积物, 第四系, 潮汕平原

地质体中氨基酸的外消旋程度取决于它本身的年龄及环境温度。由于深海底部的温度比较恒定, 减少了温度波动对氨基酸外消旋测年准确性的影响。因此, 对海相沉积物, 如大西洋、太平洋岩芯及一些海湾沉积物的年龄测定都是比较成功的^[1-5]。此外, 某些湖相沉积, 如加拿大安大略湖沉积物^[6]、日本琵琶湖沉积物及美国克利尔湖沉积物^[7]的氨基酸年代测定结果, 与同位素年龄也是比较一致的。如果能够把氨基酸外消旋测年法扩展至应用于浅海甚至海陆交互沉积物的年龄测定中, 那么, 无疑为研究第四纪古环境变迁提供了有利的测年工具。本文主要对潮汕平原 3 个钻孔岩芯的第四纪沉积物的氨基酸组成及氨基酸年代测定作了初步的探讨。

1 地质背景

潮汕平原位于广东省东部, 是韩江和榕江形成的三角洲平原, 该沉积盆地发育史大约可追溯至距今 7 万 a。第四系最大厚度超过 160m。沉积物以海陆交互相为主。按成因类型主要包括下部冲积相和滨海—湖泊相, 以及上部三角洲相。本区粘土矿物组合特征^[8]、孢粉气候和微体化石^[9]证据表明, 晚更新世中期以来, 伴随着气候由冷变暖, 本区有过三次海侵。第一次海侵大约距今 4.5 万 a; 第二次海侵大约距今 2.0~2.6 万 a, 第三次海侵距今约 9000~5000a。全新世气候以暖湿为主。

2 实验方法

本文分析的样品取于澄海 ZK1岩芯、澄海鱼苗场 ZK3岩芯及汕头月浦 ZK1005岩芯。取样情况如表所示。

表 1 氨基酸分析样品简单描述

Tab. 1 Samples analyzed

钻孔	深度 /m	描 述	取 样 编 号		^{14}C 年龄 /a
			沉积物	贝壳	
ZK 1 (ch2)	6. 4	细砂	126		
	9. 2	灰色粘土	127		
	10. 4	灰色粘土		128	
	14. 4	黄褐色风化层	129		
	16. 0	灰色粘土	130		
	17. 0	灰色粘土	131		
	19. 0	灰色粘土	132		
	22. 0	黄褐色风化层	133		
ZK37 (ch3)	6. 2	细砂, 三角洲相	170		
	7. 8				1869
	8. 2				3063
	10. 3~ 10. 5				8555
	11. 0	粘土、软泥, 三角洲相	171		
	14. 7	粘土、软泥, 三角洲相	172		
	16. 0				20702
	19. 0	粘土, 海相	173		23164
ZK 1005 (ch5)	6. 0	淤泥	134	153	
	8. 0	淤泥	135	154	
	8. 5	淤泥	136	155	584
	8. 9	淤泥	137	156	
	11. 0	淤泥	138	157	
	14. 8	淤泥	139		
	17. 0	淤泥	140		8123
	21. 0				8780
	22. 0	淤泥	141		
	25. 0				9656
26. 0	淤泥	142			

* 中山大学地质学系 ^{14}C 测年实验室测

将野外取回的岩芯, 剥去外层, 低温晾(烘)干, 研成粉末。称取一定量沉积物粉末样, 定量加入 6 mol/L HCl, 室温下搅拌, 离心得清液 A 及沉淀物 B。沉淀物 B 加入一定量 6 mol/L HCl 混和, 装于硬质玻璃管中, 通 N_2 情况下封管, 置于 110°C 恒温下水解 24h。之后, 在水浴中蒸去 NH_3 , 得不溶组分, 它包括变性蛋白、有机碎屑物及粘于粘土矿物上的蛋白质组分。清液 A 则分成 2 份 (A 和 A₂), A 不经水解, 直接脱盐, 并进行氨基酸分析, 称之为游离组分; A₂ 加 6 mol/L HCl 水解, 脱盐, 这样收集的组分称可溶组分 (在计算重量百分组成时, 扣去相应的游离组分)。沉积物粉末样直接进行水解、脱盐, 所收集的组分称总组分。

将收集的氨基酸经 4 mol/L HCl-异丙醇酯化, 然后经三氟乙酸酐-二氯甲烷酰化后, 得衍生物 N-三氟乙酰氨基酸异丙酯。该衍生物用 GC-103 气相色谱仪定量分析。氮

氨基酸组成及含量在 OV 101 石英毛细管柱 ($D L: 0.25\text{mm} \times 28\text{m}$) 上进行分析; 氨基酸对映体在手性 (一) 玻璃毛细管柱 ($D L: 0.20\text{mm} \times 20\text{m}$) 上进行分析.

3 结果与讨论

3.1 氨基酸组成特征

表 2 表 3 分别是 ZK 和 ZK100 岩芯样的氨基酸组成及含量特征.

表 2 ZK1 钻孔岩芯沉积物中氨基酸含量和组成*

Tab. 2 Amino acids content and composition of sediments in ZK¹ drilling core %

氨基酸	126			127	129	130	131	132	133
	游离	可溶	不溶						
Ala 丙氨酸	9.28	7.76	7.73	6.10	0	6.90	0	13.67	3.47
Gly 甘氨酸	12.92	10.85	6.93	6.51	3.85	7.53	1.54	10.89	5.45
Ser 丝氨酸	5.42	4.88	7.52	5.85	64.34	20.79	17.02	29.69	85.84
Thr 苏氨酸	44.83	32.20	9.38	17.13	0	0	0	0	0
Val 缬氨酸	4.07	6.82	2.20	10.29	4.17	13.73	1.76	7.04	2.29
Lbu 亮氨酸	2.45	2.42	5.54	5.63	1.71	6.51	3.09	9.49	0.73
Aile 别异亮氨酸	0	0.41	0.27	0.23	0	0.41	0	0.55	0
Ile 异亮氨酸	0	2.59	5.54	5.28	0	6.95	1.49	3.63	0
Pro 脯氨酸	2.96	2.74	3.87	4.42	1.29	2.64	4.63	2.96	0.65
Hpro 羟脯氨酸	0	4.95	8.76	9.34	0	4.85	0	3.96	0
Asp 天冬氨酸	9.46	14.18	9.34	12.15	5.1	11.28	20.68	4.30	0
Glu 谷氨酸	7.10	8.00	5.85	8.62	8.85	8.15	19.79	4.62	1.15
Phe 苯丙氨酸	1.57	1.20	3.31	4.17	1.47	4.18	8.90	4.62	0.43
Lys 赖氨酸	0	2.61	2.51	2.32	5.88	3.59	14.95	2.55	0
Arg 精氨酸	0	0.36	1.42	1.93	3.33	2.48	6.15	2.14	0
总量 / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0.007	0.021	1.564	0.376	0.016	0.094	0.098	0.230	0.078

* 除 126 号样品组分外, 127~133 均为总组分.

表 3 ZK1005 钻孔岩芯沉积物中氨基酸含量和组成*

Tab. 3 Amino acids compositions of sediments in ZK1005 drilling core

氨基酸	134	135	136	137	138	139	140	141	142
Ala	10.04	8.30	9.50	7.08	6.04	10.34	9.99	11.15	10.54
Gly	11.54	17.16	10.04	10.38	5.60	14.40	6.64	8.14	6.95
Ser	5.50	4.09	7.06	5.42	4.29	6.69	6.57	6.26	7.72
Thr	3.56	3.75	3.08	3.18	3.72	1.70	3.47	3.75	3.31
Val	4.92	3.79	10.72	9.06	4.02	3.62	9.09	10.28	12.95
Lbu	7.91	5.27	6.17	7.40	5.98	7.72	9.08	9.51	7.57
Aile	0	0.30	0.34	0.68	0.22	0	0	0	0.27
Ile	2.37	1.69	4.65	5.74	3.27	3.43	4.45	5.43	5.94
Pro	9.72	5.51	5.60	6.02	8.77	10.87	7.59	7.31	6.47
Hpro	4.12	2.60	3.55	3.57	9.59	5.21	6.18	2.78	4.10
Asp	9.64	20.10	13.52	18.89	0.35	9.22	7.31	9.32	8.56
Glu	15.47	13.12	15.28	12.36	22.31	14.60	17.67	15.28	15.23
Phe	4.89	3.31	3.71	4.49	8.80	4.89	4.25	4.87	3.13
Lys	5.97	3.63	6.04	4.67	12.56	6.32	6.78	4.81	6.10
Arg	1.36	1.46	0.33	1.05	1.96	0.93	0.93	1.10	1.14

* 表中数据均为总组分重量百分组成.

ZK 和 ZK1005氨基酸含量随深度变化情况各不相同. 所分析 ZK 岩芯样¹⁴C年龄跨度为 20000~ 1000aBP, 且经历了两次沉积—风化的过程, 因而随深度增加, 沉积物中氨基酸含量呈递减趋势. 两个受风化样品 (129, 133) 的氨基酸含量特别低, 显示了风化过程中, 氨基酸快速分解及淋失的现象 (图 1). ZK1005样品的¹⁴C年龄跨度为 9000~ 5000aBP, 沉积物均为淤泥, 沉积物中氨基酸含量随深度变化不大 (图 1).

不同岩芯或同一岩芯中的不同样品其氨基酸组成不同. 首先, 两岩芯的氨基酸组成模式不同 (图 2). ZK1005沉积物样品以中性 (甘、缬、亮、丙、脯) 及酸性 (天冬、谷) 氨基酸为主, 大体上与壳蛋白的氨基酸组成特征相似; 而 ZK 沉积物含羟氨基酸 (丝、苏) 较多其次, ZK 不同岩性样品的氨基酸组成特征也有差别, 126与 12 较为相似, 130

与 13 较为相似, 129与 13 较为相似; 而 ZK1005样品均为淤泥, 各样品氨基酸组成特征较

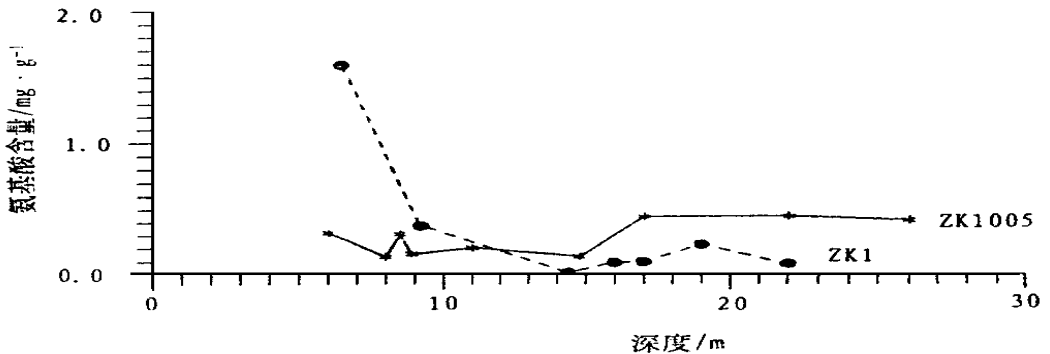


图 1 沉积物中氨基酸含量随深度变化关系

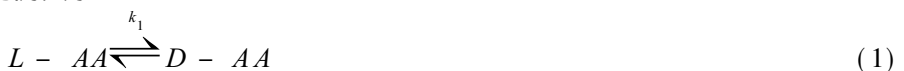
Fig. 1 Plot of amino acids concentration vs. depth in core ZK1 and ZK1005

为接近, 这显然与沉积物岩性及沉积环境变化有关.

对沉积物中氨基酸的赋存状态分析表明, 沉积物中的氨基酸以游离组分、可溶组分和不溶组分赋存. 其中不溶组分占绝大多数 (90% 以上), 显示了该沉积物中氨基酸主要以蛋白状态或有机碎屑形式赋存. 在组分方面, 游离、可溶组分相似, 它们与不溶组分的氨基酸组成有较大差别 (图 3).

3.2 氨基酸外消旋年龄

氨基酸的外消旋反应在一定范围内, 服从可逆一级动力学规律, 外消旋程度与时间 (年龄) 成正比例关系^[10].



$$\ln \left[\frac{1 + [D]/[L]}{1 - [D]/[L]} \right] - C = 2kt \quad (2)$$

本文用校正法求算各沉积物样品的氨基酸年龄. ZK3 钻孔沉积物样品 17 和 17 被用作校正样以求校正速度常数 k .

由式 (2) 可推得:

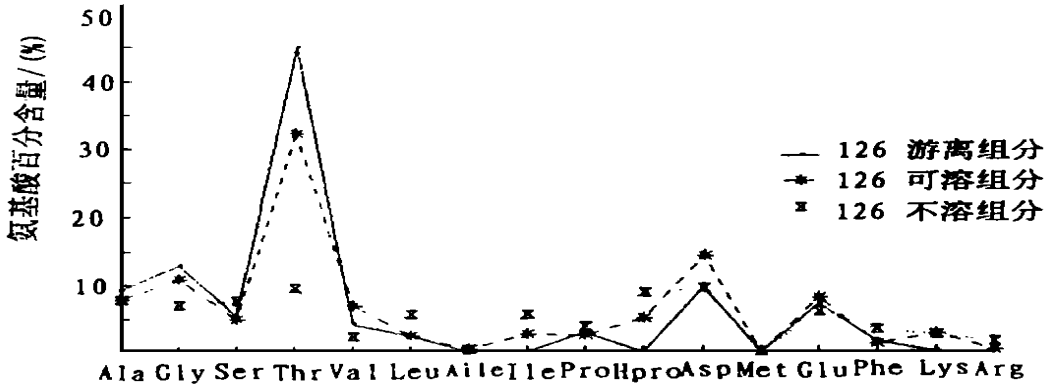


图3 沉积物中不同馏分氨基酸组成特征

Fig. 3 Plot of amino acid composition in three fractions (free, dissoluble, indissoluble) of No. 126

$$\ln \left[\frac{1 + \frac{[D]}{[L]}_2}{1 - \frac{[D]}{[L]}_2} \right] - \ln \left[\frac{1 + \frac{[D]}{[L]}_1}{1 - \frac{[D]}{[L]}_1} \right] = 2k(t_2 - t_1) \quad (3)$$

将 11.0 m 处及 19.0 m 处沉积物氨基酸外消旋程度及 ^{14}C 年龄代入式 (3), 求得天冬氨酸外消旋速度常数 $k_{\text{Asp}} = 1.1 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$, 积分常数 $c = 0.391$; 丙氨酸外消旋速度常数 $k_{\text{Ala}} = 7.59 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$, 积分常数 $c = 0.133$. 利用该 k 值, 据式 (2) 计算了 ZK3 粘孔岩芯 6.2 m 处、14.7 m 处沉积物年龄及 ZK1, ZK100 沉积物年龄. 计算年龄时取各样品总组分的 D/L 值. 氨基酸外消旋程度及估算的年龄见表 4.

贝壳样品的氨基酸年龄估算则以 128 为校正样品, 取常数 $c = 0.233$, 求得速度常数 $k = 5.8 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$, 推算得 153~157 贝壳样品的氨基酸年龄值也列于表 4 中.

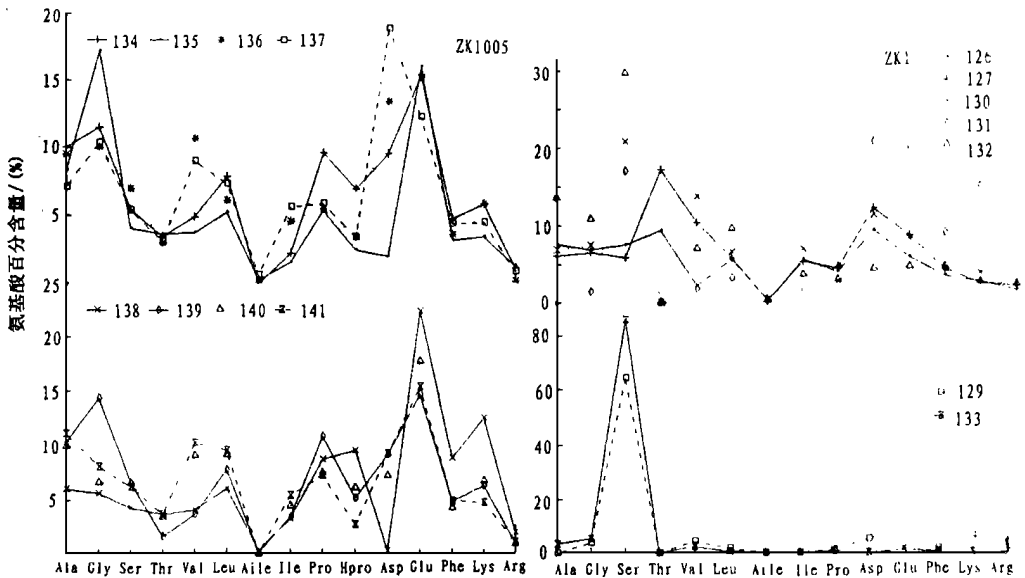


图2 ZK 和 ZK100 岩芯不同深度沉积物的氨基酸组成

Fig. 2 Comparison of the amino acid compositions of different sediments in core ZK1 and ZK1005

表 4 岩芯样氨基酸年龄

Tab. 4 Amino acid ages of some specimen in core ZK1, ZK37 and ZK100

样品号	D/L		估算年龄值 /a		样品号	D/L		估算年龄值 /a	
	Asp	Ala	Asp	Ala		Asp	Ala	Asp	Ala
170	0.299	0.127	10170	8060	132	0.315	0.219	11760	20560
171	0.283	0.131	校正样		133		0.426		51180
172	0.385	0.204	18950	18500	140	0.305	0.137	10760	9400
173	0.425	0.238	校正样		153	0.450		6300	
126	0.389	0.148	19380	10880	154	0.474		6900	
127	0.440	0.207	24930	18900	155	0.489		7200	
129	0.384		18850		156	0.471		6800	
130	0.496	0.275	31500	28400	157	0.505		7600	
131	0.545		37450						

本文在计算年龄时, 假定所有样品均在外消旋线性范围内即 $(D/L)_{Asp} < 0.56$ ($(D/L)_{Ala} < 0.43$), 外消旋动力学遵循线性一级可逆动力学规律. 利用表 4 的 ZK3 岩芯深度与外消旋程度及与 ^{14}C 年龄作图 (图 4), 发现氨基酸的外消旋程度与沉积岩芯深度成良好线性. 岩芯深度与 ^{14}C 年龄也成良好线性关系 (173 从三角洲相过渡为海相, 沉积速度加快, 偏离线性), 说明氨基酸外消旋反应符合线性动力学. 另外, 由于晚更新世以来, 古气候发生多次冷暖交替转变, 因此, 本文以距今一万年至两万年期间沉积物作为校正样品, 以减少温度的波动对氨基酸估算年龄准确性的影响.

4 结 语

氨基酸分析表明, 沉积物中氨基酸的含量及组成随环境因素的变化而发生变化, 随深度增大, 氨基酸含量呈递减趋势, 特别是经风化作用或经长时间的成岩作用, 氨基酸的含量递减更为明显. 随沉积环境或地点的不同, 沉积物中氨基酸的组成模式也不同. 环境因素的变化在沉积物的氨基酸含量及组成中表现了出来. 换言之, 沉积物中氨基酸的组成分布特征, 是反映环境变化规律的指标.

氨基酸外消旋程度随沉积物深度增加而增大, 氨基酸的外消旋反应接近线性动力学规律, 但风化层的氨基酸外消旋程度偏低. 这可能与沉积物发生风化时, 氨基酸迅速降解为游离组分, 而游离组分氨基酸的外消旋速度会慢得多有关.

利用校正法, 本文根据沉积物中氨基酸外消旋反应估算了 ZK37, ZK1 及 ZK100 岩

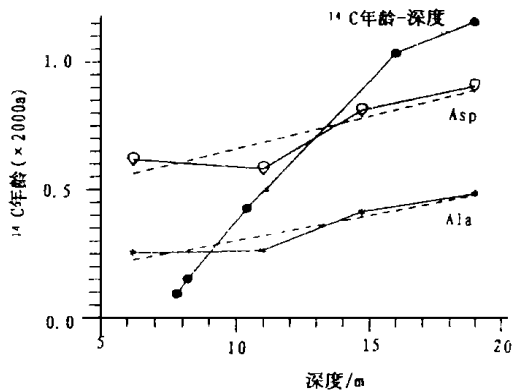


图 4 氨基酸外消旋程度随深度变化

Fig. 4 Racemization of alanine and aspartic acid in sediments of core ZK37

芯中一些沉积物的地质年龄。这是氨基酸及测年法应用于浅海相或三角洲相沉积物测年的尝试, 结果表明, 该测年数据与 ^{14}C 测年结果是可以相互比较的。

参 考 文 献

- 1 Bada J L, Luyendy B P, Maynard J B. Marine sediments Dating by the racemization of amino acids. *Science*, 1970, 170: 730~ 732
- 2 Bada J L, Schroeder R A. Racemization of isoleucine in calcareous marine sediments Kinetics and mechanism. *Earth Planet Sci Lett*, 1972, 15(1): 1~ 11
- 3 Bada, J L, Man E H. Amino acid diagenesis in Deep Sea Drilling Project cores Kinetics and mechanisms of some reactions and their application in geochronology and in paleotemperature and heat flow determinations. *Earth Sci Rev* 1980, 16: 2~ 55
- 4 Wehmiller J F, Hare P E. Racemization of amino acids in marine sediments. *Science*, 1971, 113: 907~ 911
- 5 刘德明, 蓝秀, 王金权. 福建沿海全新世贝壳沉积物的氨基酸年代测定. *古生物学报*, 1987, 26: 345~ 353
- 6 Schroeder R A, Bada J L. Aspartic acid racemization in late Wisconsin Lake Ontario sediments. *Quat Res*, 1978, 9: 193~ 204
- 7 Blunt D J, Kvenvolden K A, Sims J D. Geochemistry of amino acids in sediments from Clear Lake, California. *Geology*, 1981, 9: 378~ 382
- 8 王建华. 韩江三角洲第四系粘土矿物及其古环境. *中山大学学报*. 1990, 29(2): 133~ 136
- 9 郑卓, 李前裕. 韩江三角洲晚更新世以来的孢粉植物群及其古环境古气候意义. *中山大学学报论丛*, 1992(1): 161~ 172
- 10 Bada J L, Protsch R. Racemization reaction of aspartic acid and its use in dating fossil bone. *Proc Natl Acad Sci* 1973, 70: 1331

Amino Acid Composition and Ages of Some Quaternary Cores in Chaoshan Plain

Chen Shuixia^{*} *Wang Jiangke* *Zhong Yuemin*

Abstract Content and compositions of amino acids in sediments from core ZK1, ZK37 and ZK1005 in chaoshan Plain, northeast Guangdong province, have been analyzed in this paper. The results indicates that (1) Three states, free amino acids, soluble and insoluble fractions (peptide chains) derived from indigenous proteinaceous material had been preserved in sediments over geologic time. The insoluble fraction constituted the

^{*} Department of Geology, Zhongshan University, Guangzhou 510275

majority. (2) With increasing depth (age), the content of amino acids in core ZK1 decreased rapidly. (3) The amino acid compositions in ZK1 differ from the ones in ZK1005, the former was mainly constituted by serine, and the latter was mainly constituted by glycine, valine, leucine, alanine, proline, aspartic acid and glutamic acid. (4) Samples of different depth in core ZK1 also have different amino acid composition. All these difference may be related to the biologic and lithologic composition of the sediment and to the diagenesis. In other word, amino acid content and composition may be used as an index reflecting environmental change.

Racemization extents of alanine and aspartic acid in sediments and in fossil shells have also been determined. The results have been used to estimated the ages of the sediment. These dating data have been verified to be consistent with ^{14}C ages. Furthermore, by using the data listed in table 4, linear plots of D/L alanine and D/L aspartic acid versus depth or ^{14}C ages of sediments in core ZK37 have been obtained, which indicates that the racemization of alanine and aspartic acid in core ZK37 fit the law of first order kinetics.

Keywords amino acid composition, amino acid age, core, Quaternary, Chaoshan plain