

# 广西一些第四纪洞穴堆积中化石的 氨基酸地质年龄

王将克 陈水挾 罗红红 钟月明

(中山大学地质系, 广州)

**关键词** 氨基酸地质年龄; 第四纪化石; 广西

## 内 容 提 要

利用化石中氨基酸的外消旋程度随化石年龄增加而增大的原理, 本文分别用“校正法”和“高温法”测定了广西柳州早更新世巨猿洞、中更新世笔架山洞、晚更新世—全新世白莲洞、大龙潭及桂林甑皮岩的一些第四纪洞穴堆积物中牙化石、骨化石或贝壳化石的氨基酸年龄, 测年结果与其它地质证据或  $^{14}\text{C}$  年龄基本一致。

## 一、引 言

广西地区洞穴内含有丰富的第四纪哺乳动物化石, 多年来, 有关方面的专家从形态学的角度对第四纪哺乳动物群的划分、演化等方面进行了充分的研究, 并取得了卓越的成就。但是, 由于当时测年方法的局限性, 特别是对早至中更新世动物化石的“绝对”年龄, 几乎尚未进行直接测定。氨基酸外消旋测年法弥补了这方面的不足, 利用该方法, 本文初步测定了广西地区一批第四纪洞穴堆积物中骨化石、牙化石及贝壳化石的年龄。

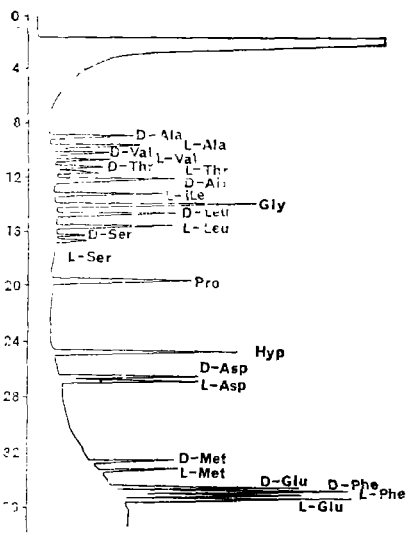


图1 氨基酸对映体在手性(I)柱上色谱图

Gas chromatogram of amino acid enantiomers on chiral (I) column

## 二、实验方法

化石先机械剔去粘附物(牙化石则同时剔去牙本质), 用双蒸水于超声波振荡器中将化石洗净, 烘干后研成粉末。用6N盐酸溶解后, 在通  $\text{N}_2$  情况下将溶液密封在硬质玻璃管中,  $110^\circ\text{C}$  水解24小时。水解液蒸去盐酸后, 于  $1 \times 7$  阳离子树脂交换柱上脱盐, 用2N氨水洗

脱氨基酸, 所得氨基酸衍生成易挥发的三氟乙酰氨基酸异丙酯, 气相色谱法分析氨基酸对映体比值(王光华等, 1987)。

色谱仪为改装毛细管系统上海分析仪器厂 103 气相色谱仪, 配备 FID 检测器, 岛津 C-R3A 数据处理机; 手性(一)毛细管色谱柱 (0.25 毫米 × 20 米)。氨基酸对映体色谱图如图 1 所示。

### 三、结 果

Bada (1972) 推导氨基酸外消旋反应的动力学方程为:

$$\ln\left(\frac{1 + D/L}{1 - K' \cdot D/L}\right) - \ln\left(\frac{1 + D/L}{1 - K' \cdot D/L}\right)_{t=0} = (1 + K')kt \quad (1)$$

式中  $D/L$  为氨基酸外消旋程度,  $t = 0$  项为生物活体存在的极少量 D-氨基酸及处理过程中产生 D-氨基酸的校正项, 本文以动物活体的骨、牙或贝壳按化石同样处理过程处理后, 测得的  $D/L$  值进行校正, 骨和牙化石中, Asp. (天冬氨酸) 测年公式的校正项取  $\ln\left(\frac{1 + D/L}{1 - K' \cdot D/L}\right)_{t=0} = 0.14$ , Ile (异亮氨酸) 的校正项取 0.028, 与 Bada (1972) 的数据相一致; 贝壳化石的 Asp. 测年公式校正项取 0.233。单手性中心氨基酸 (Asp.) 的  $K' = 1$ , 双手性中心 (Ile) 的  $K = 1.38$ , 即  $K' = 1/K = 0.725$ 。 $k$  为外消旋反应速度常数, 在测年运算中, 目前确定  $k$  值的常用方法为“高温法”和“校正  $k$  值法”, 这两种方法都应用于本文化石样品年龄运算中。

#### 1. 高温法求算化石地质年龄

所谓高温法是指通过高温模拟实验, 以取得  $k$  与温度的关系 (Arrhenius 方程), 然后根据化石埋藏环境的古温度, 外推法求算外消旋速度常数  $k$ , 并将此  $k$  值用于化石的地

表 1 广西一些第四纪哺乳动物的牙或骨化石的氨基酸地质年龄 (高温法)  
The amino acid geologic ages of some fossil teeth or bones of Quaternary mammals in Guangxi (method of elevated temperature)

化石地点	平均气温 (°C)	样 品	D/L 测量值		D/L 平均值	$k$ (年 <sup>-1</sup> )	氨基酸地质年龄(年)	其它年龄数据(年)*
巨猿洞	20.5	犀牛牙釉	1.40		1.35 ± 0.05	$2.62 \times 10^{-6}$	1,030,000 ± 250,000	>60—70 万年 (古地磁)
		牛牙釉	1.27	1.39	(D-AIL/L-Ile)			
笔架山洞	20.5	犀牛牙釉	0.99	0.93	1.09 ± 0.13	$2.62 \times 10^{-6}$	502,000 ± 60,000	<60—70 万 (古地磁)
		牛牙釉	1.17	1.26	(D-AIL/L-Ile)			
白莲洞 (第3层)	20.5	兽 骨	0.366	0.354	0.360 ± 0.006 (D/L ASP.)	$2.98 \times 10^{-5}$	10,300	8,600( <sup>14</sup> C)
甌皮岩 (第5层)	18.8	兽 骨	0.279	0.238	0.256 ± 0.012 (D/L ASP.)	$2.14 \times 10^{-5}$	8,900 ± 1,300	9,000 ± 150 ( <sup>14</sup> C)
		兽 骨	0.256	0.238 0.258				
		兽 骨	0.249	0.255				

\* 参考张永信 (1975)、北京大学历史系考古专业 <sup>14</sup>C 实验室等 (1982)。

表 2 骨化石或贝壳化石氨基酸地质年龄 (校正 k 值法)

The amino acid geologic ages of some fossil bones or shells (method of calibration k value)

化石地点	层、位	样品	平均气温 (°C)	D/L 测 量 值	D/L ASP. 平均值	校正 k 值 (年 <sup>-1</sup> )	氨基酸地质 年龄(年)	其它年龄数据 (年)*
增城金兰寺		人 骨	21.6	0.257 0.262	0.260±0.003	4.39×10 <sup>-5</sup>	校正样品	4,472±145
	第 5 层	骨 片	18.8	0.279 0.288	0.256±0.012	2.54×10 <sup>-5</sup>	7,600±100	9,000±150
		骨 片		0.256 0.258 0.238				
		骨 片		0.249 0.255				
白莲洞	第 3 层	骨 片	20.5	0.366 0.354	0.360±0.006	3.55×10 <sup>-5</sup>	8,600±200	8,000±800
	第 3 层	田 螺 壳	18.8	0.289 0.295 0.277	0.297±0.015	2.55×10 <sup>-5</sup>	7,400±450	7,680±150
田 螺 壳		0.325						
田 螺 壳		0.317 0.325 0.358						
甌皮岩	第 5 层	田 螺 壳	20.5	0.426 0.437 0.420	0.428±0.003	3.42×10 <sup>-5</sup>	7,600±350	9,000±150
	第 7 层	田 螺 壳		0.317 0.348	0.360±0.012			
	上层 0cm	田 螺 壳		0.392 0.419	0.406±0.014			
大 龙 潭	上层 60cm	--	20.5	--	--	3.42×10 <sup>-5</sup>	13,800±550	12,800±250
	上层人骨处	--		--	--			
	下层 190cm	田 螺 壳		0.543 0.516	0.530±0.013			
	下层底部	--		--	--			23,330±250

\* 北京大学历史系考古专业 <sup>14</sup>C 实验室 (1982); 吴新智 (1978)。

质年龄运算中。

Bischoff (1978) 推导骨化石和牙化石中 Asp. 外消旋反应的 Arrhenius 方程为:

$$\lg k_{A,p} (\text{年}^{-1}) = 20.326 - 7298.9/T \quad (2)$$

Bada (1972) 推导骨化石和牙化石中 Ile. 异构化反应的 Arrhenius 方程为:

$$\lg k_{Ile} (\text{年}^{-1}) = 19.41 - 7340/T \quad (3)$$

本文利用上述方程求算了柳州巨猿洞、笔架山洞(张永信, 1985; 黄万波, 1979) 及桂林甌皮岩的一些牙化石或骨化石的氨基酸地质年龄, 结果列于表 1 中。在求算  $k$  值时, 由于未能取得化石埋藏环境的古温度数据, 暂以当地近 30 年来平均气温代替, 并考虑产生  $1^{\circ}\text{C}$  的误差, 该可能的误差表示在误差项中。

## 2. 校正法求化石地质年龄

在多数情况下, 由于很难准确取得化石埋藏环境的古温度数据, 使高温法测年存在一定的误差。针对这一问题, Bada 等 (1973) 提出“校正  $k$  值法”, 即选取一已知年龄 (由  $^{14}\text{C}$  或其它方法测得) 的化石为校正样品, 将其年龄数据  $t$  及  $D/L$  值代入动力学方程中, 求得相应的外消旋速度常数 (校正  $k$  值), 并将此“校正  $k$  值”用于邻近地区具有相同或相近温度史的化石样品年龄测定中。

本文在求算甌皮岩、白莲洞骨化石年龄时, 选用广东增城金兰寺遗址的人骨为校正样品, 该骨样年龄为  $4472 \pm 145$  年 [ $^{14}\text{C}$  及树木年轮分析(吴新智, 1978)], 天冬氨酸  $D/L$  值为 0.260, 求得  $k_{A,p} = 4.39 \times 10^{-5}$  年 $^{-1}$ , 由于增城现今气温与桂林、柳州不同, 故采用下式校正温差引起的对  $k$  值的影响:

$$\ln(k'/k) = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{(T' - T)}{T \cdot T'} \quad (4)$$

$T$  为增城平均气温,  $T'$  为甌皮岩或白莲洞平均气温, 取  $E_a = 33.4$  千卡/摩尔,  $R = 1.987$  卡/摩尔, 求得的校正  $k$  值及化石样品的年龄见表 2。

同理, 也采用校正  $k$  值法求得了大龙潭、甌皮岩一批贝壳化石的年龄。对于贝壳化石, 取活化能  $E_a = 29.4$  千卡/摩尔, 处理方法与骨化石相同, 测年结果列于表 2 中。

利用化石中氨基酸外消旋反应在一定范围内符合可逆一级动力学反应规律的原理, 上述估测了广西地区一些第四纪洞穴堆积物中牙化石、骨化石或贝壳化石的氨基酸地质年龄, 测年结果与其它地质证据或  $^{14}\text{C}$  年龄基本一致。

(1988 年 9 月 14 日收稿)

## 参 考 文 献

- 王光华、周良模、陈水挾、罗红红、王将克, 1987. 手性 (一) 毛细管柱对化石氨基酸对映体的分离. 分析化学, **15**: 783—786.
- 王将克、洪华华、钟月明、陈楚辉, 1986. 氨基酸地质年代学. 海洋出版社.
- 北京大学历史系考古专业  $^{14}\text{C}$  实验室、中科院考古所  $^{14}\text{C}$  实验室, 1984. 石灰岩地区  $^{14}\text{C}$  样品年代的可靠性与甌皮岩和仙人洞遗址的年代问题. 第一次全国  $^{14}\text{C}$  学术会议论文集, 92—99.
- 吴新智, 1978. 广东增城金兰寺遗址新石器时代人类头骨. 古脊椎动物与古人类, **16**: 201—204.
- 张永信, 1985. 广西喀斯特洞穴时代的探讨. 中国地理学会地貌专业编辑, 喀斯特地貌与洞穴. 117 页, 科学出版社.
- 黄万波, 1979. 华南洞穴动物群的性质和时代. 古脊椎动物与古人类, **17**: 327—343.

- Bada, J. L., 1972. The dating of fossil bones using the racemization of isoleucine. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **15**: 223—231.
- Bada, J. L. and R. Protch, 1973. Racemization reaction of aspartic acid and its use in dating fossil bones. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **70**: 1331—1334.
- Bischoff, L. J. and W. N. Childers, 1979. Temperature calibration of amino acid racemization: Age implication for Yuha skeleton. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **45**: 172—180.

## AMINO ACID RACEMIZATION DATING OF FOSSILS FROM QUATERNARY DEPOSITS OF SOME CAVES IN GUANGXI

Wang Jiangke    Chen Shuixia    Luo Honghong    Zhong Yueming

(*Geology Department of Zhongshan University, Guangzhou*)

**Key words**    Amino acid geologic age; Quaternary fossil; Guangxi

### Abstract

Based on the principle of racemization degree of amino acids in fossil increasing with its age, this paper has estimated the ages of fossil bones, teeth and shells from some Quaternary cave deposits in Juyuandong cave (early pleistocene), Bijiashan cave (middle pleistocene), Bailiangdong cave, Dalongtan rockshelter (late Pleistocene to Holocene) in Liuzhou, Zengpiyan rockshelter (holocene) in Guilin, Guangxi. The results are basically consistent with  $^{14}\text{C}$  ages or have been supported by other geological evidences.