

# 用氨基酸测年法对“元谋人”年代的初步研究\*

吴佩珠

(中国地质科学院天津地质矿产研究所, 天津 300170)

钱方

(中国地质科学院地质力学研究所, 北京 100081)

**关键词** “元谋人”; 氨基酸外消旋法测年

## 内 容 提 要

本文用氨基酸外消旋法, 对“元谋人”所在地层中伴生的动物化石进行了测定工作。试图以此探讨“元谋人”的年代。本文以钱方(1985)由古地磁方法推定的与元谋人化石邻近层位的猪牙化石年龄是距今167万年为依据, 采用“校正法”求出  $k_1$  值。所测结果为距今154万年。

## 一、前 言

云南省元谋盆地是我国西南地区著名的第四纪沉积发育地点。盆地中的元谋组, 旧称马街马化石层, 以产云南马化石著称。大部分地质工作者认为元谋组的时代属早更新世, 但也有人认为属中更新世。自从在元谋组上部发现“元谋人”牙齿化石后, 更引起有关方面人士的注意(钱方等, 1984)。对“元谋人”的时代, 过去根据地层及伴生的哺乳动物群化石定为早更新世。周国兴、胡承志(1987)对“元谋人”牙齿研究后, 也认为“元谋人”应属于比“兰田人”和“北京人”更早的直立人, 其生存时代为早更新世晚期。李普等(1976)和程国良等(1977)先后用古地磁方法对元谋组进行了磁性地层的研究, 提出“元谋人”化石层位大致在古地磁极性期的松山反向期中的奥都维事件和吉尔萨事件之间, 所以分别推测元谋人的年代为距今  $170 \pm 10$  万年或距今 161—163 万年。但对“元谋人”的时代在磁极性期中的位置尚有不同的解释, 认为“元谋人”的年代为距今 50—60 万年(刘东生等, 1983)。嗣后, 钱方(1985)和梁其中等(1988)分别又对含“元谋人”的地层进行了磁性地层的再研究, 得出的结果和前人较大结果的意见基本一致, 元谋人的年代为距今 170 万年左右。由于在元谋盆地没有发现火山灰, 因而限制了采用 K-Ar 法来直接测定“元谋人”的年代。在含“元谋人”化石层位及其上、下层中, 均埋藏有丰富的哺乳动物化石。本文

\* 本课题得到国家自然科学基金和地质行业科学技术发展基金资助。

### 试用氨基酸外消旋法对“元谋人”年代进行测年的探索。

元谋组主要分布在元谋盆地中，元谋组是一套以河湖相为主的堆积物，总厚 695.4 米。根据元谋组的沉积特征，结合哺乳动物化石和孢子花粉材料，可将它自上而下分为 4 段 28 层。

磁性地层研究结果及极性年表对比表明,元谋组 1—4 段的堆积时间大致对应于高斯期和松山期中期,对应于距今 150—320 万年间。

用于本研究的标本,采自元谋组第4段含“元谋人”层位的25层及其上的26层,为鹿牙化石标本编号87003和猪牙化石标本编号87004。

## 二、分析方法和计算年龄原理

## 1. 分析方法

用盐酸水解法提取牙齿釉质化石中的氨基酸。盐酸水解蛋白质反应式 (Wehmiller, 1986) (图 1):

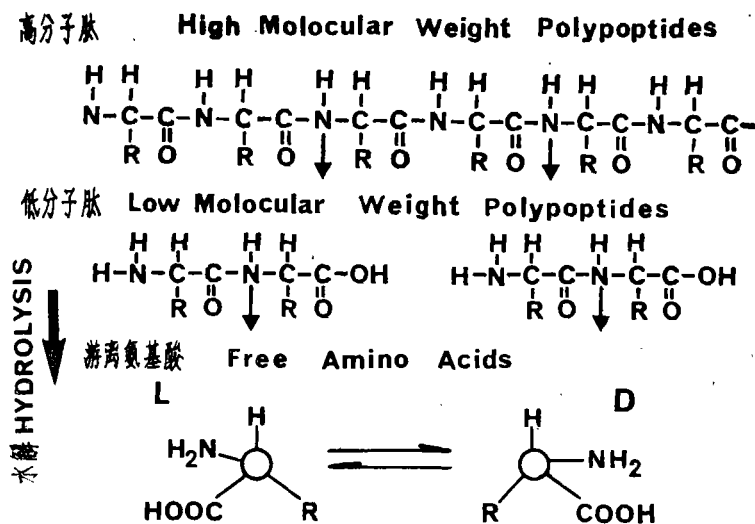


图 1 蛋白质的水解及氨基酸的外消旋反应

## The hydrolysis of protein and racemization of amino acid

取牙齿化石的釉质作样品。样品经处理后,用 6 mol 盐酸溶解(李任伟等, 1979; Abe *et al.*, 1981), 在 110℃ 条件下水解 24 小时。蒸除盐酸后, 在强阳离子树脂交换柱上脱盐。然后用 2 mol 重蒸氨水洗脱出氨基酸。流出液在低温条件下, 除去氨后移入衍生管。在衍生管中把氨基酸制备成三氟乙酰氨基酸异丙酯。最后, 用毛细管柱气相色谱法分离氨基酸对映异构体。

本实验使用美国 HP5890A 型气相色谱仪,及 HP3392A 型积分仪。色谱柱是由美国引进的手征性石英毛细柱(内径: 0.32 毫米,柱长: 25 米)。分析时使用 FID 氢焰检测器,载气使用高纯氮气。

## 2. 年龄计算

Bada (1972) 推导的氨基酸外消旋反应的动力学方程式为:

$$\ln \left[ \frac{1 + (D/L)}{1 - K'(D/L)} \right] - \text{积分常数} = (1 + K')k_t \cdot t$$

$K'$  为平衡常数的倒数,  $D/L$  为氨基酸外消旋程度。积分常数可通过动物活体的牙或骨, 经水解、脱盐等与化石同样的处理方法得到  $D/L$  值, 然后进行计算(积分常数 =  $\ln \left[ \frac{1 + (D/L)}{1 - K'(D/L)} \right]_{t=0}$ )。  $k_t$  为外消旋反应速度常数, 在计算中经常采用的有“高温法”和“校正  $k_t$  值法”进行计算(刘德明等, 1987; 周义华, 1989; 王将克等, 1989)。本文采用“校正法”求出  $k_t$  值, 然后用此  $k_t$  值计算附近地层“元谋人”所在层位的鹿牙化石的年龄。

## 三、结果和讨论

1. 利用上述实验方法, 我们对“元谋人”化石产地元谋组内, 第四段中不同层位的化石样品进行了氨基酸组份的分析。从样品中共检出 L-型  $\alpha$ -氨基酸 15 到 17 种。它们

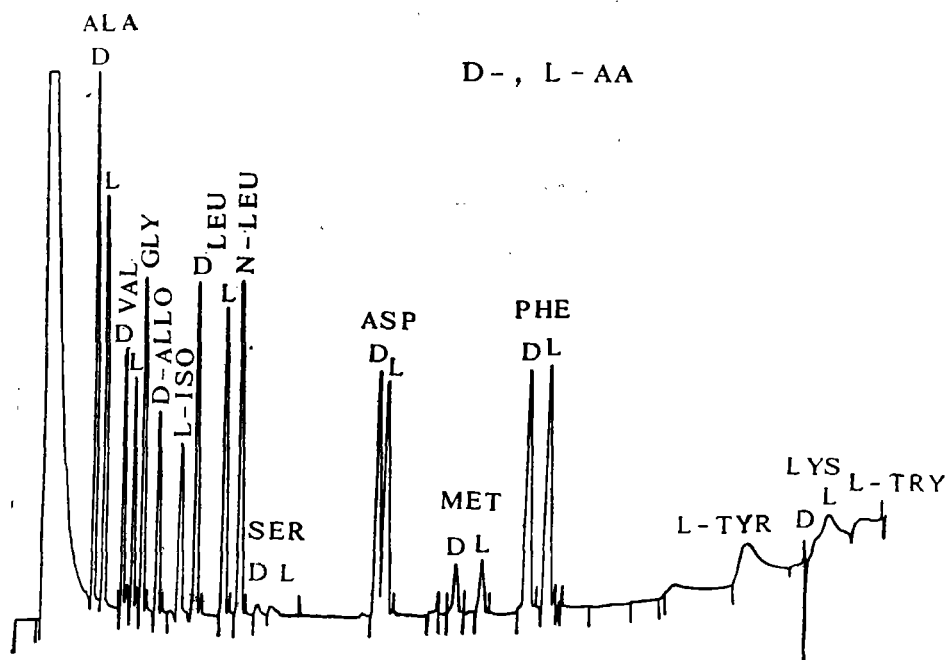


图2 氨基酸衍生物的气相色谱图

Gas chromatogram of derivatives of amino acid

ALA: 丙氨酸; VAL: 缬氨酸; GLY: 甘氨酸; D-ALLO: D-别异亮氨酸; L-ISO: L-异亮氨酸; LEU: 亮氨酸; N-LEU: 正亮氨酸; SER: 丝氨酸; ASP: 天门冬氨酸; MET: 蛋氨酸; PHE: 苯丙氨酸; TYR: 酪氨酸; LYS: 赖氨酸; TRY: 色氨酸

是丙氨酸、缬氨酸、苏氨酸、甘氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、丝氨酸、脯氨酸、天门冬氨酸、苯丙氨酸、谷氨酸、酪氨酸、赖氨酸、组氨酸、色氨酸及一种 D- $\beta$ -苯丙氨酸。特别值得注意的是这几个样品中含有近九种 D-型氨基酸对映体。即: 丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、丝氨酸、脯氨酸、天门冬氨酸、苯丙氨酸、谷氨酸的 D-型氨基酸异构体以及 D-别异亮氨酸。从分析结果中可以看到化石中保存了相当丰富的蛋白质氨基酸, 它们的总量分别是 28.92 (微克/每克样品) 及 570.73 (微克/每克样品)。图 2 是标准氨基酸的三氟乙酰氨基酸异丙酯的色谱图(图 2)。表 1 是化石样品中氨基酸的含量。

表 1 化石样品中氨基酸的含量

氨基酸含量 (微克)/每克 样品(克)	氨基酸 名称	丙	缬	苏	甘	别	异	亮	丝	脯	天
		氨酸	氨酸	氨酸	氨酸	异	亮	氨酸	氨酸	氨酸	门
样品名称		Ala	Val	Thr	Gly	D-Allo	L-Iso	Leu	Ser	Pro	Asp
87003 鹿牙化石	D	0.59	0.51	—	0.20	0.29	—	0.20	0.85	0.07	—
	L	0.19	0.44	—		—	0.25	0.28	—	—	—
87004 猪牙化石	D	104.77	9.54	—	23.39	9.62	—	26.27	13.03	35.85	39.66
	L	9.26	10.91	—		—	7.96	9.09	—	6.12	17.75

氨基酸含量 (微克)/每克 样品(克)	氨基酸 名称	苯	谷	$\beta$ -	酪	精	赖	组	色	氨基酸 总量
		丙氨酸	氨酸	苯丙氨酸	氨酸	氨酸	氨酸	氨酸	氨酸	
样品名称		Phe	Glu	$\beta$ -Phe	Tyr	Arg	Lys	His	Try	
87003 鹿牙化石	D	0.19	—	0.59	—	—	—	—	—	28.92
	L	—	2.99	—	0.25	0.11	2.40	2.34	15.80	
87004 猪牙化石	D	18.41	+	9.66	—	—	—	—	—	570.73
	L	9.35	58.53	—	24.77	4.21	12.22	20.43	90.78	

由于上述 D-氨基酸的存在, 表明样品具有原生性。我们把几种较稳定的氨基酸的 (D/L) 值列于表 2。用 (D-别异亮氨酸/L-异亮氨酸) 值进行了年龄的计算。

2. 根据样品分析的结果, 可以进行年龄的计算。笔者首先选用校正法来计算  $k_t$  值。用钱方(1985)由古地磁方法推定的年龄, 和李普等(1976)、程国良等(1977)、梁其中等(1988)用同样方法在同一剖面上所测年龄相一致, 即猪牙化石所在的元谋组第 26 层层位相当奥都维事件结束之时, 大约为距今 167 万年, 它的 D-别异亮氨酸与 L-异亮氨酸的比值是 1.208, 求出了  $k_t = 0.989 \times 10^{-6} (\text{年})^{-1}$ 。利用这一  $k_t$  值经过计算得到了与“元谋人”化石产于同层的(第 25 层) 87003 号鹿牙化石的年龄大约为距今 154 万年。

3. 在化石样品中我们测定出 18 种  $\alpha$ -氨基酸。清楚地看到, 在鹿牙化石和猪牙化

表 2 化石样品中几种氨基酸的 D/L 值

样品编号	层 位	Val	D-Allo/L-Iso	Leu	Phe
87004	26层	0.87	1.208	2.89	1.97
87003	25层	1.16	1.16	0.71	>1

石中几乎不含有苏氨酸,而丝氨酸含量亦相对较低。表明样品受现代生物污染较少,也说明了在测样过程中没有带来人为的污染,但是我们同时发现猪牙化石的丙氨酸和甘氨酸的相对含量较高,这可能是在漫长的地质历史中,有一些蛋白质分子已经从高分子降解为多个低分子,产生了较多的甘氨酸和丙氨酸小分子,因而这两种氨基酸含量较多。出现此种结果可能是在早期受到了次生氨基酸的污染,从而导致了猪牙化石的 D-Allo/L-Iso 值稍大于鹿牙化石的 D-Allo/L-Iso 值,或许是否因两种动物牙齿各自的组分不同,也未可知。

4. 我们设想可以把与“元谋人”出自同一层位的鹿牙化石看做是与“元谋人”同一时代的产物。那么可以初步认为“元谋人”的年龄大约是距今 154 万年。此结果与李普、程国良、钱方和梁其中等人先后用古地磁法研究的“元谋人”的年龄为距今  $170 \pm 10$  万年的结果是相接近的。

5. 根据氨基酸 D/L 的比值,可以清楚地看到它的比值越大,则说明氨基酸外消旋反应程度越高。而对于 D-别异亮氨酸和 L-异亮氨酸这对差向异构体的外消旋可逆反应动力学平衡时的 D-Allo/L-Iso 值大约是 1.38。也就是说它们的比值越接近 1.38,年龄值也就越大。本文所测的鹿牙化石的  $D-Allo/L-Iso = 1.16$ ,年龄大约为距今 154 万年。

笔者认为较老的化石经过漫长的地质历史,可能受到次生异亮氨酸的污染。因此这里所获得的年龄仅供参考。不过,由于在元谋盆地中发现了重要的“元谋人”化石,所以异亮氨酸的差向异构化作用至少为测定“元谋人”的近似地质年代提供了一种重要的方法。总之,虽然氨基酸方法的初试为“元谋人”年龄提供了可贵的资料,但是我们做的样品还不够多,今后我们将继续进行这方面的探讨性的研究。

(1990 年 2 月 6 日收稿)

## 参 考 文 献

- 王将克、陈水挾、罗红红、钟月明,1989。广西一些第四纪洞穴堆积中化石的氨基酸地质年龄。人类学学报,8: 172—176。
- 刘东生、丁梦林,1983。关于元谋人地质时代的讨论。人类学学报,2: 40—47。
- 刘德明、蓝琇、王金权,1987。福建沿海全新世贝壳沉积物的氨基酸外消旋年代测定。古生物学报,26: 345—353。
- 李任伟、林大兴,1979。我国“北京人”“蓝田人”和“元谋人”产地骨化石中氨基酸的地球化学。地质科学,1: 56—62。
- 李普、钱方、马醒华、浦庆余、邢历生、鞠石强,1976。用古地磁方法对元谋人化石年代的初步研究。中国科学,(6): 579—591。
- 周义华,1989。北京猿人和丁村人的氨基酸年龄测定。人类学学报,8: 177—181。
- 周国兴、胡承志,1987。元谋人牙齿化石的再研究。古人类论文集,105—125。科学出版社,北京。
- 钱方、浦庆余、王德山,1984。元谋人牙齿化石的发现。“元谋人”,3—7。云南人民出版社,昆明。
- 钱方,1985。关于元谋人的地质时代问题——与刘东生等同志商榷。人类学学报,4: 324—332。

- 梁其中、江能人、孙荣, 1988. 元谋盆地晚新生代地层的磁性地层学研究. 云南地质, 7: 245—256.
- 程国良、李素玲、林金录, 1977. “元谋人”的年代和松山早期事件的商榷. 地质科学(1): 34—42.
- Abe, I., K. Izumi, S. Furumoto and S. Musha, 1981. GC. Resolution of various D, L-amino acid derivatives on a Chirasil-Val capillary column. *J. of HRC and CC*, 4: 549.
- Bada, J. L., 1972. The dating of fossil bones using the racemization of isoleucine. *Earth Planet. Sci., Lett.*, 15: 223—231.
- Wehmiller, J. F., 1986. *Dating Young Sediments*. CCOP Technical Publication, Thailand, 139—158.

## THE FIRST STUDY OF THE AGE OF YUANMOU MAN BY THE METHOD OF AMINO ACID RACEMIZATION GEOCHRONOLOGY

Wu Peizhu

(Tianjin Institute of Geology and Mineral Resources Chinese Academy of Geological Sciences, Tianjin 300170)

Qian Fang

(Institute of Geomechanics, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100081)

**Key words** Yuanmou Man; The method of dating by amino acid racemization

### Abstract

The age of Yuanmou Man has been dated at  $1.7 \pm 0.1$  Ma.Bp. by palaeomagnetic method. This paper is the first study of the age of Yuanmou Man by the method of amino acid. The samples were the fossil teeth—*Sus* sp. and *Cervus* sp. analysed by gas chromatographic method. They contain Ala. Val. Gly. D-allo-leu. L-iso-leu. Leu. Ser. Pro. Asp. Met. Phe. Glu. D-β-phe. Tyr. Lys. Arg. His. Try. They are dated at 1.54 Ma.BP..