

前寒武纪碳质板岩中氨基酸 的赋存状态及其地球化学意义¹⁾

THE ATTACHABLE CONDITION & THE GEOCHEMICAL SIGNIFICATION
OF AMINO ACIDS FROM CARBON SLATE IN PRECAMBRIAN

吴佩珠 赵彦明

(地矿部天津地质矿产研究所)

天津

300170

摘要: 本文以前寒武纪碳质板岩为样品,进行了氨基酸的全分析。结果检出11—14种 α -氨基酸;8—9种D-、L-氨基酸异构体,它们的D/L值大多是1左右。由于氨基酸的存在,首先提供了这一地区有藻席和细菌活动的证据。其次可以说明在成矿过程中氨基酸参与了反应,生成氨基酸的金属螯合物,且在较强的还原环境中经过迁移,富集而形成矿床。可以认为氨基酸在生物矿化和金属运移,富集中起到了不可忽视的主要作用。

关键词: 碳质板岩 氨基酸 地球化学意义

1 概述

做为生物残体的重要标志蛋白质广泛地存在地质体中,经过漫长的埋藏历史。它们以蛋白质、肽和氨基酸的形式存在。可以组成蛋白质的L型 α -氨基酸有近20种。当生命停止以后L型氨基酸就向D型氨基酸转化,即氨基酸的外消旋作用。氨基酸的消旋程度在客观上反映了它所处环境及时代。氨基酸分子结构的特殊性决定了它可以与金属离子形成有机金属螯合物。因此,它对于矿产的形成具有重要意义。

本文以内蒙渣尔泰地区碳质板岩为例来讨论前寒武纪地层中氨基酸的赋存状态。样品取自内蒙甲生盘地区中元古界渣尔泰群阿古鲁沟组。渣尔泰群以碎屑岩为主,碳酸岩次之。阿古鲁沟组又以黑色页岩为主。根据内蒙105地质队分析结果,渣尔泰群碎屑沉积岩中富集的元素有Cu、Co、Ni、pb、Zn、Ag、Cd、Th、U等。同时我们还注意到,渣尔泰群的另一重要地球化学特征是有机质含量高。其中尤以阿古鲁沟组表现明显。有机碳含量为1.28—7.92%,其主要存在形式是干酪根。经测定我们发现页岩中含有 1×10^{-6} g/g样品的氨基酸总量,这一切都引起了笔者的注意。因此,对该层位的碳质板岩进行了氨基酸组份及其D-、L-对映异构体的测定。实验结果表明,检出比较丰富的可

收稿日期:1996年8月

1)地质行业科学技术发展基金和中国地质科学院资助项目

组成蛋白质的 α -氨基酸, 及8—9种D-、L-氨基酸异构体。本文试图从氨基酸的存在探讨它们的地球化学意义。

2 区域地层及地球化学背景

2.1 区域地层

渣尔泰群是在华北陆台北缘中部中元古代狼山——渣尔泰裂陷槽中形成的一套碎屑岩、火山碎屑岩、碳酸岩组合。由下到上原先划分为五个岩组:依次为书记沟组, 增隆昌组, 阿古鲁沟组, 刘洪湾组和白音不拉沟组(内蒙古区调一队, 1972年)。后经内蒙古地研队和天津地矿所王魁元等专题研究, 认为白音不拉沟组为构造重复, 刘洪湾组为中、下元古界地层的混合。进而取消了白音不拉沟组, 并将刘洪湾组分解。重新划分的渣尔泰群由下到上依次为: ①书记沟组, 含砾石英砂岩、石英砂岩、长石石英砂岩; ②增隆昌组, 炭质、粉砂质白云岩、结晶硅质白云岩; ③阿古鲁沟组, 分三个岩段, 一岩段为碳质粉砂质板岩, 含火山凝灰岩夹层; 二岩段为含碳结晶砂质白云岩及碳质粉砂质板岩, 顶部含1—数层黄铁矿铅锌矿体; 三岩段为碳质含黄铁绢云粉砂质板岩夹碳质白云岩及火山凝灰岩。

根据同位素测年资料, 渣尔泰群的形成时限为1950—1450Ma之间, 属中元古代早期, 与蔚县剖面的长城系相当, 其沉积层序也相同, 都是从底部的含砾石英砂岩, 页岩过渡到团山子(增隆昌)组的白云岩。顶部为大红峪(阿古鲁沟)组的含火山岩的砂泥质碳酸岩及页岩沉积。火山岩的成分也类似, 均为碱性的粗面岩—粗面玄武岩。

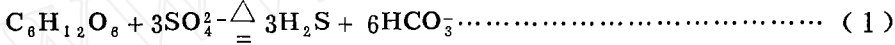
根据王魁元、赵彦明等人的研究(1989年), 渣尔泰群中蕴藏着丰富的矿产。而甲生盘矿床属产于沉积岩中的海底喷气成因类型, 可以和澳大利亚的麦克阿瑟和芒特艾萨矿床对比。矿床的含矿层主要位于阿古鲁沟组二岩段顶部碳质砂泥质结晶白云岩向黑色碳质板岩过渡地段。由一至三层矿层形成矿层组。矿体成层状与地层整合产出。总体产状 $340^{\circ}<70^{\circ}$, 单层厚零点几到几十米不等, 总长约一万余米, 延深200—400米。矿石成条带(纹)状、块状、浸染状、斑杂状构造。主要矿石矿物有黄铁矿、磁黄铁矿、方铅矿、闪锌矿等。矿床由西向东成矿元素水平分带现象明显, 分带顺序为pb—Zn—S(Fe)—Mn—Ba, 垂直分带顺序由下到上为Fe—pb—Zn—Fe。铁在矿体的上、下层位富集的原因是呈层纹状的具莓状结构的微细粒黄铁矿发育的结果。

2.2 地球化学背景

甲生盘地区的阿古鲁沟组形成于半封闭海湾泻湖沉积环境。主要岩相为碳酸盐湖坪相礁后泻湖及海湾深水相。由于海水的封闭性, 其含盐度不断增加, 由碳质板岩中伊利石的硼当量值推算的含盐度为45.7%, 并出现石膏、重晶石等硫酸盐沉淀。在温暖适宜的气候条件下, 海水中生物繁茂, 海底藻席发育, 生物遗体在海底的堆积与分解使得环境呈还原状态, 由大陆和海水携带来的三价铁离子被还原成二价铁离子, 并与硫酸盐还原细菌还原形成的 H_2S 结合形成微细粒黄铁矿沉淀。在海底形成具莓状结构的藻席纹层状黄铁矿

层。生物在沉积黄铁矿成矿期间起到了使环境呈还原状态,分解硫酸盐提供 S^{2-} 离子的作用。这时的硫酸盐(石膏)的 $\delta^{34}S$ 值为19.9—23.2‰,黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 值为8.5—31.4‰,平均22.15‰。阿古鲁沟组二、三岩段有机碳含量分别为3.18和5.89‰,均说明成矿盆地是封闭的,并有大量的生物活动。

阿古鲁沟组一、三岩段见有火山凝灰岩,二岩段中未见。因此,二岩段沉积时是两次火山活动的间歇期,也是火山热液活动期。在高地热梯度和火山热液的作用下,高盐度地下水及沉积物中的层间水受热循环,不断提取流经围岩中的金属离子,形成高温含矿热卤水。由于构造运动使得含矿热卤水沿断裂通道喷溢至海底。经温度测定,依据不透明矿物包体爆裂法测定温度十四件样品的结果,热卤水的温度在150°—200℃之间。成矿热卤水以与海水不混溶的流体形式沿海底向低洼处汇聚。在有机物的参与下,高温流体使得硫酸盐还原成 H_2S ,其反应式为:



由于环境中有机物和硫酸盐是过剩组份,硫化物的沉淀使反应充分向右进行。硫化物的沉淀是按照溶解度大小顺序和相对浓度进行。由于热卤水是由东向西运移,因此形成了成矿元素的水平分带。由于Mn、Ba的化学活动性较大,更易于被含 CO_2 的水溶解,因此迁移得较远。至最西部由于氧逸度的增加,呈氧化态的 MnO_2 (软锰矿)和 $BaSO_4$ (重晶石)沉淀下来。在主成矿盆地(甲生盘)由于反应生成的 CO_2 含量高, Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ba^{2+} 也可置换碳酸盐矿物中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 呈钡含量高的铁锰碳酸盐沉积,这也是矿体围岩中白云石、方解石中含铁、钡、锰成分高的缘故,这种碳酸盐矿物由于部分 CO_2 源自反应式(1),因此源于有机碳,富含轻碳。这一点可以从其 $\delta^{13}C$ 值反映出来。阿古鲁沟组中有机碳经降解与熟化呈干酪根形式存在。两个样品的有机碳 $\delta^{13}C$ 为较大的负值(-26.7~-29.36‰),与近代海洋沉积物的 $\delta^{13}C$ 值(-19~-27‰)相近。15件矿体围岩中白云石的 $\delta^{13}C$ 为-9.27~-2.09‰,平均为-4.67‰,与正常的海相碳酸盐 $\delta^{13}C \approx 0$ 相比偏轻。是因为有机还原生成 CO_2 加入的缘故。图1清楚地表明距离矿体越近,矿体围岩中白云石 $\delta^{13}C$ 值越低,有机质参与成矿的作用也越明显。

综上所述,有机物无论是在沉积黄铁矿成矿期还是在热卤水成矿期都扮演了重要角色。其作用可以归纳为:

- (1) 矿质的初步富集。各种生物在生命活动进程中摄取环境中的金属离子,起到初步富集作用。
- (2) 厌氧细菌对硫酸盐的还原是沉积成矿期 S^{2-} 的主要来源。
- (3) 有机体的腐烂分解使环境呈现还原状态,有利于高价铁的还原。
- (4) 在海底喷气成矿阶段的高温热卤水作用下,沉积硫酸盐的还原作用使有机质直接参与了成矿作用。

本文将在下面就氨基酸参与成矿作用方面进行探讨。采样地点为位于渣尔泰群的甲生盘矿区,为了使样品保持新鲜并尽量减少现代有机物的污染,样品均采自矿区内勘探线上的钻孔内,深度均在300米以上,岩性为阿古鲁沟组第一岩段和第三岩段黑色碳质板岩。为了对比,同时测试了变质程度达角闪岩相的两件样品采自甲生盘西部约100km东升庙矿区同一岩性段中。

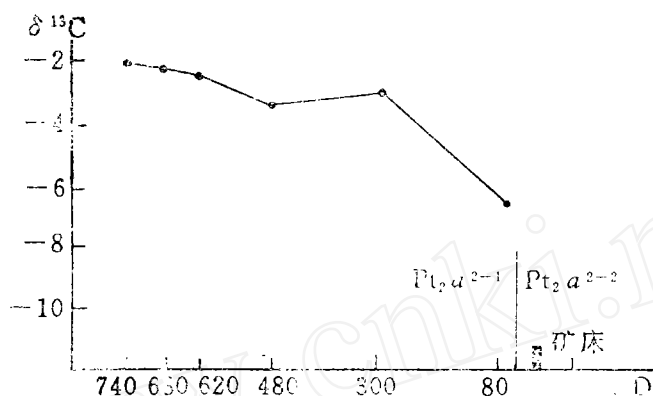


图1 白云石 $\delta^{13}\text{C}$ 值随矿体距离降低

(据郎殿有修改)36线剖面
D=距矿体距离(m)

3 分析方法及结果

3.1 分析方法

取岩芯样品心部(贝丰、吴佩珠, 1986年)加0.1mol盐酸在超声波清洗器内清洗二次, 然后用二次蒸馏水反复清洗。在低温下烘干后粉碎至200目, 准确称重。将称重后的样品加入二次恒沸的1+1盐酸溶液, 经处理后, 用1+1盐酸水解法进行水解。把水解后的样品取溶液部分, 蒸发除去过量的盐酸, 然后利用强阳离子交换树脂, 进行脱盐。用2mol NH_4OH 洗脱, 样品在除 NH_3 后, 置于真空干燥箱内, 备用。

笔者采用毛细柱气相色谱法分离样品中的氨基酸及其对映体(吴佩珠 1989.12)。首先把氨基酸混合物, 使用异丙醇进行酯化, 然后使用三氟乙酐进行酰化, 制备成氨基酸的三氟乙酰异丙酯后待测。本实验室采用HP5690A型气相色谱仪; 毛细柱是Chirasil—Val (V.S.A); I.D.0.32mm×25m; 检测器: FID; 载气: N_2 气; 程序升温。用该方法可以有效地分离出组成蛋白质的氨基酸及其只有在分子构型上有差异的全部旋光异构体(图2)。

3.2 检测结果

利用上述方法, 我们对甲生盘及东升庙地区的碳质板岩样品进行了检测。检测结果(表1)、(图3)中, 我们发现在样品中含有可组成蛋白质的氨基酸多达十四种, 有多种氨基酸具备D-, L-型氨基酸旋光异构体, 下面我们将进一步讨论它们的地球化学意义。

4 地球化学意义

我们发现在甲生盘矿区两个钻孔碳质岩芯样(82332号和82304号)含有比较丰富

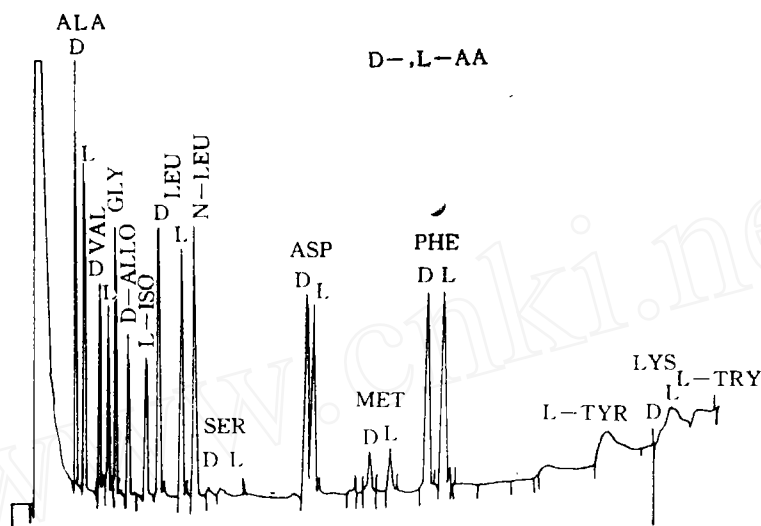


图2 氨基酸衍生物的气相色谱图

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

的,可组成生命蛋白质的氨基酸有11种到14种。它们分别是:丙氨酸、缬氨酸、甘氨酸、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、色氨酸等。它们所含的氨基酸总量分别是:2.51ug/1g样品和3.5ug/1g样品。在甲生盘407-1号等8块样品中氨基酸总量分别是7.10;13.01;14.11;5.47;7.20;8.67;17.88和4.25gu/1g样品(内蒙105地质队提供)不等。而变质程度较深的东升庙的两个碳质岩芯样品中含有的氨基酸总量分别是2.15ug/1g样品和1.01ug/1g样品。从结果看样品变质程度较深,所含氨基酸总量相对就要低一些。

(2) 在甲生盘的两个碳质岩芯样(82332号和82304号)中含有8—9种D-,L-型氨基酸对映体,它们分别是D-,L-型:丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、丝氨酸、脯氨酸、天门冬氨酸、谷氨酸、苯丙氨酸。特别是在82304号样内还含有比较稳定的D-别异亮氨酸和L-型异亮氨酸这一对差向异构体。这里要指出的一点是82304号样品的(D/L)值大多数是1左右,说明了它们经历了比较久远的年代,L-氨基酸与D-氨基酸已形成动平衡的状态,有力地说明了它们绝非是近代生物的污染。

(3) 众所周知,地质体中,L-型氨基酸是生命活性的标志,D-型氨基酸的存在是L-氨基酸发生部分外消旋作用的产物。由此可见氨基酸对映体的检出,为生物的活动提供了有力的证据。它们的存在可能是菌类或藻类经过成岩——变质作用的残留物。而恰恰在这一区域,我们发现它有藻席的存在和细菌的活动,同时已经形成了矿床。

(4) 生物化学和有机化学的研究表明,生物死亡之后,由于微生物的作用,使高分子状态的有机化合物(如蛋白质等)分解。产生大量的CO₂、H₂O、氨基酸及其它简单化合物。氨基酸等有机酸可以和金属离子结合,形成有机—金属螯合物。在各种地质体中分散的有机物内氨基酸占有重要的地位,由于氨基酸同时含有氨基和羧基,既可与酸

表1

样品中各种氨基酸的含量及其总量

项 目	含 量 μg/g	实 验 号 样 品 号	AA-19 82304甲	AA-20 82332甲	AA-21 6/24-311	AA-22 6/24-370
丙氨酸 Val		D L	0.23 0.06	0.42 0.01	0.58 0.00	0.31 0.02
缬氨酸 Val		D L	0.03 0.04	0.03 0.00	0.00 0.00	0.02 0.00
甘氨酸 Gly			0.29	0.03	0.07	0.02
别异亮氨酸D-Allo			0.03	0.00	0.00	0.00
异亮氨酸 L-Iso			0.08	0.00	0.00	0.00
亮氨酸 Leu		D L	0.16 0.13	0.10 0.02	0.12 0.00	0.02 0.00
丝氨酸 Ser		D L	0.06 0.06	0.02 0.00	0.00 0.00	0.00 0.00
天门冬氨酸 Asp		D L	0.03 0.21	0.03 0.00	0.00 0.00	0.00 0.00
苯丙氨酸 phe		D L	0.02 0.40	0.02 0.12	0.00 0.00	0.00 0.00
谷氨酸 Glu		D L	0.06 1.27	0.00 1.23	0.00 0.99	0.00 0.28
酪氨酸 Tyr		D L	0.00 0.07	0.00 0.00	0.07 0.00	0.04 0.00
赖氨酸 Lys		D L	0.00 0.09	0.00 0.32	0.00 0.07	0.00 0.16
脯氨酸 Pro		D L	0.08 0.09	0.08 0.08	0.00 0.08	0.03 0.06
色氨酸 Try		D L	0.00 0.03	0.00 0.00	0.00 0.17	0.00 0.07
总 量	μg/g		3.51	2.51	2.15	1.01

又可与碱作用，因而很容易和金属进行络合反应。生成的一系列有机—金属络合物，可以增强金属的溶解能力，促进元素的迁移，再分布和聚集。氨基酸等氨基化合物分子中的氨基官能团及其衍生物，在氨基（ $-\text{NH}_2$ ）的氮原子上有一对未共用的电子，而金属离子作为这种未共用电子对的受体，通过分享其空的原子轨道接受这些电子，导致金属与氨基酸之间的配位共价结合。在氨基化合物分子的羧基（ $-\text{COOH}$ ）官能团中，氧原子

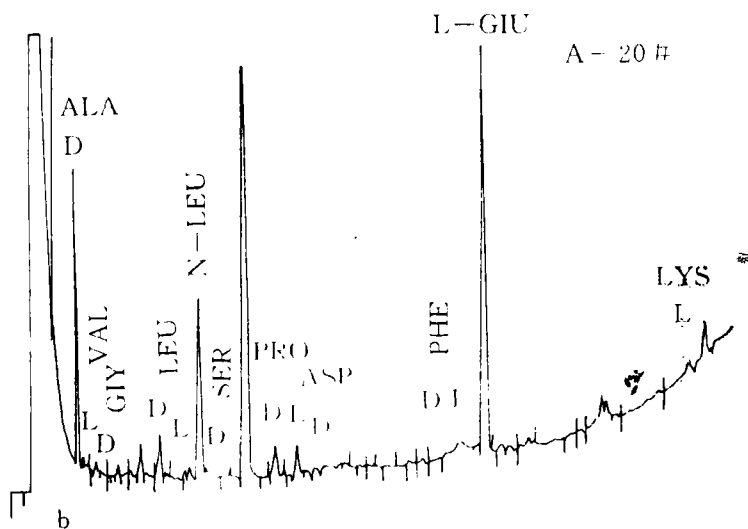
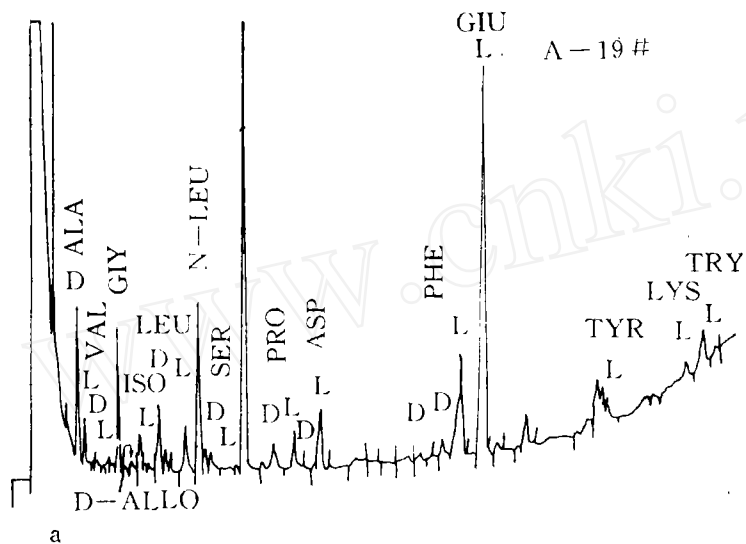


图3 a.A-19# 样氨基酸衍生物的色谱图;
b.A-20# 样氨基酸衍生物的色谱图

也是电子给予体，在与金属反应时发生离子型结合。例如：两个甘氨酸与一个金属反应，结果生成一种具有两个五元环的螯合物，每一种天然氨基酸都能与金属原子形成相似的稳定螯合环。例如：Cu、Zn都可以形成下面的化合物：

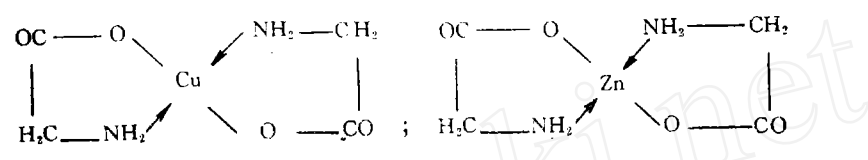


表 2 列出了Co、Cu、Mg、Ni、Zn等由于与各种试剂级的酸性、中性和芳香族氨基酸发生反应，从其相应的不溶性碳酸盐和硫化物中增溶的量。每克有机质的金属增溶量的

表2 每克不同的试剂级氨基酸使各种金属从其不溶性碳酸盐和硫化物中增溶的量 (mg) (Rasbid, 1973)

元 素	天冬氨酸 (酸性) 碳酸盐 硫化物		甘氨酸 (中性) 碳酸盐 硫化物		苯丙氨酸(芳香族) 碳酸盐 硫化物	
Co	236.8	155.0	213.3	198.0	31.5	不溶
Cu	188.0	19.5	300.0	68.0	151.5	8.7
Mg	3.7	18.8	3.1	不溶	1.6	12.1
Ni	285.7	58.6	440.0	98.6	41.0	不溶
Zn	75.0	不溶	46.6	不溶	11.4	不溶

大小取决于氨基酸和金属盐的种类，其变化范围为0—682mg。金属在氨基酸的影响下，其溶解度平均来说，酸性和中性氨基酸的金属溶解度比芳香族氨基酸约大四、五倍。以重量百分比计算，除Mg之外，腐殖酸的水解物，天然氨基酸的金属增溶量与试剂级氨基酸的非常接近。在某些情况下，前者大于后者。硫化铜的溶解度特别显著，每克天然氨基酸能从硫化铜中溶解出682mg的金属Cu。所以，氨基酸对岩石风化是一种不容忽视的有效因素。

样品取自于有机质较丰富的1岩段和3岩段，距矿床所在层位2岩段接近。我们已经知道在样品中检出比较丰富的α-氨基酸，可以设想，在热卤水的成矿过程中，由于有较丰富的有机质，那么氨基酸参与各种各样的反应，其中包括与各种金属的络合反应和螯合反应，进而生成了氨基酸的金属螯合物，从而在较强的还原环境中经过迁移、富集而形成矿床。

综上所述，我们认为从渣尔泰群富含Cu、Co、Ni、pb、Zn、Ag、Cd、Th、U金属元素的碎屑沉积岩中，不仅是有机碳含量高，而且检出比较丰富的可组成蛋白质的α-氨基酸。这些α-氨基酸可与Cu、Co、Ni、pb、Zn、Ag生成金属络合物和螯合物。它们在生物矿化和金属运移、富集中起到了不可忽视的主要作用。氨基酸在岩石中赋存的状态将越来越引起专家学者的关注。

参 考 文 献

〔1〕贝丰、吴佩珠, 1986, 昆明盆地晚新生代沉积中氨基酸的研究。岩石矿物, 1986(4), II—36。

〔2〕王将克、陈水挟、钟月明、罗红红, 1991, 蛋白质和氨基酸与某些外生矿床的成因关系。氨基酸生物地球化学, 277—279。科学出版社, 北京。

〔3〕吴佩珠、钱方, 1991, 用氨基酸测年法对“元谋人”年代的初步研究。人类学学报, 10: 195。

〔4〕郎殿有、张俊兴, 1987, 内蒙甲生盘铅锌硫矿地质特征及矿床成因。矿床地质, 6: 43—45。

〔5〕郎殿有, 1987, 有机碳在甲生盘层控铅锌硫矿中的作用。内蒙古地质, 1987, 1: 65—71。