

Член-корреспондент АН СССР А. Г. ВОЛОГДИН, И. З. СЕРГИЕНКО,  
И. А. ЕГОРОВ, М. И. БОБЫЛЕВА

### ОТКРЫТИЕ АМИНОКИСЛОТ И САХАРОВ В ПОРОДАХ ДОКЕМБРИЯ КАРЕЛИИ

Территория Карельской АССР характеризуется исключительно широким распространением горных пород докембрия, в числе которых местами обильно представлены нормально-осадочные, в той или иной степени преобразованные вторичными процессами. В ряде районов за последние годы в них открыты остатки организмов, представленные водорослями и некоторыми группами беспозвоночных животных (<sup>1</sup>). Местами осадочно-метаморфические породы оказываются окрашенными в темные цвета, до угольно-черного, что заставляет предполагать сохранение в них остаточных органических веществ — продуктов распада отмерших организмов или рассеяния их в одной среде древнего водоема.

В составе разреза протерозойских отложений Карелии обращают на себя внимание две очень интересные свиты, сложенные черными метаморфическими породами. Эта свита контиосари ладожской серии нижнего протерозоя с абсолютным возрастом около 1850—2000 тыс. лет и свита карельских шунгитов онежской серии верхов среднего протерозоя возрастом около 1400 тыс. лет.

Свита контиосари, обнаженная частично в районе г. Сортавала, у оз. Хие-ярви и тянущаяся вдоль северного побережья Ладожского озера, имеет мощность около 450 м. Ее лучшие обнажения установлены на оз. Хие-ярви, откуда одним из авторов был получен каменный материал (обр. № 21, колл. № 2159 А. Г. Вологодина, 1965 г.). Породы — черные кристаллические сланцы, то довольно плотного сложения, то слегка слоистые. Во взятых отсюда образцах были выявлены остатки одноклеточных и колониальных водорослей и неясные первоначально остатки беспозвоночных животных. А. Г. Вологдиным из таких пород были выделены и описаны остатки водорослей сем. *Ptiloptonceae* Vologdin, 1967 и губкообразных организмов сем. *Ladogaellaceae* Vologdin, 1967. Вмещающие породы по своему типу оказались близкими к лагунным, т. е. сформировавшимися в условиях полужамкнутого мелководного бассейна, напоминающего современные сапропелевые озера (<sup>1</sup>).

В процессе выяснения природы угольно-черной окраски пород свиты некоторые образцы пород ее подвергались исследованиям на битумы методом люминесцентного анализа (в лаборатории проф. В. Н. Флоровской, Московский университет). Исследования дали положительные результаты, указав на присутствие в этих породах растворимых битумов, что свидетельствует о лагунном характере осадконакопления.

Поэтому представляло большой интерес проверить породы свиты контиосари в отношении сохранившихся в них компонентов органического вещества. Для этой цели был использован образец черного кристаллического сланца с северного берега оз. Хие-Ярви (обн. и обр. № 21, коллекция № 2159 А. Г. Вологодина, 1965 г.). Анализ был произведен в Институте биохимии АН СССР. Определялся общий азот, а также «свободные» и «связанные» сахара и аминокислоты.

Образец со шлифованными поверхностями, без трещин, весом 330,05 г, очищали от поверхностных загрязнений погружением в свежеприготовлен-



ный хромпик (насыщенный раствор  $K_2Cr_2O_7$  в конц.  $H_2SO_4$ ) на 15—20 мин., после чего отмывали бидистиллятом и высушивали в эксикаторе над фосфорным ангидридом с предосторожностями, исключающими загрязнения его поверхности. Для его измельчения до размеров частиц в 100—200 меш была изготовлена стальная полированная ступка, позволяющая предохранить измельчаемый материал от возможных загрязнений. Готовый материал хранили в рефрижераторе при 2°. Материал анализировали на содержание общего азота сжиганием навески в 200—300 мг по Кьельдалю. При помощи хроматографии на бумаге в материале качественно определяли свободные и связанные аминокислоты и углеводы.

Навеску материала от 5 до 20 г экстрагировали 82% подкисленным этанолом (150—200 мл) на кипящей водяной бане в течение 2 час. при энергичном перемешивании. После охлаждения осадок центрифугировали, промывали 2 раза в горячем этаноле (по 20 мл), надосадочную жидкость и смывы объединяли, и в этой смеси определяли свободные углеводы и свободные аминокислоты, предварительно разделив их и очистив по Дегенсу (2). Промытый этанолом осадок подвергали гидролизу в 150—300 мл 2*N*  $H_2SO_4$  при 100° в течение 10—12 час. с энергичным механическим перемешиванием. Охлажденный гидролизат отцентрифуговывали, осадок 2 раза промывали 2*N* раствором  $H_2SO_4$  (по 20 мл), гидролизат и смывы объединяли и нейтрализовали при энергичном перемешивании насыщенным раствором  $Ba(OH)_2$  до pH 4,5—5,5.

После удаления сернокислого бария центрифугированием, а также очистки и разделения на ионообменных колонках по Дегенсу в гидролизате определяли связанные углеводы и связанные аминокислоты. Принцип очистки и разделения по методике Дегенса основан на последовательном пропускании раствора через три ионообменные колонки, содержащие сначала ионообменную смолу АД-50W × 8 меш ( $H^+$ ), затем через колонку, содержащую ионообменную смолу Дауэкс 3 ( $OH^-$ ), и, наконец, колонку, снова содержащую смолу АД-50W × 8 меш ( $H^+$ ). Важно, чтобы раствор, вытекающий через последнюю колонку, оставался всегда слабокислым (pH 3,5—5,5). При этом пропускаемые растворы очищаются от анионов и катионов, а также идет отделение углеводов от аминокислот. Углеводы беспрепятственно проходят через все три колонки и собираются на выходе последней колонки полностью (при достаточном промывании водой), аминокислоты же при этом прочно удерживаются смолой. Для снятия аминокислот через колонки пропускали 6*N* раствор  $NH_4OH$  (200—300 мл). Аммиак из собранного раствора удаляли выпариванием досуха в вакууме, после чего остаток снова растворяли в воде и снова выпаривали, повторяя так несколько раз.

Во всех случаях после пропускания каждого раствора через колонки или после элюции аминокислот из колонки все растворы упаривали досуха в вакууме при 35°, по 2 раза перерастворяя в 82% этаноле, и хранили в сухом виде при 5°. Для хроматографического анализа сухой остаток растворяли в 1 мл 82% этанола и наносили на бумагу для хроматографии (Ватман № 1) обычным способом. Растворителем служила смесь *n*-бутанол — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 5). Для углеводов проявляющим раствором был раствор азотнокислого серебра для аминокислот 2% раствор нингидрина в ацетоне. Контролем на реактивы и чистоту работы служили очищенные на ионообменных колонках этанольные экстракты из отмытого и прокаленного кварцевого песка или 10—12-часовые гидролизаты этого песка (2*N*  $H_2SO_4$ ), обработанные подобно опытному.

В результате анализов образца было установлено, что содержание общего азота в среднем составляет 0,033% (с колебаниями в пределах от 0,029 до 0,041%).

Хроматографией на бумаге спиртовых экстрактов изучаемого материала установлено пять следующих свободных аминокислот: аминокислота, треонин, аланин, валин, лейцин (рис. 1). В кислотных экстрактах



(гидролизатах) установлено восемь связанных аминокислот, из которых идентифицированы: аминокусная и глутаминовая кислоты, треонин, аланин, метионин, валин, лейцин (аминокислота 5 пока не идентифицирована).

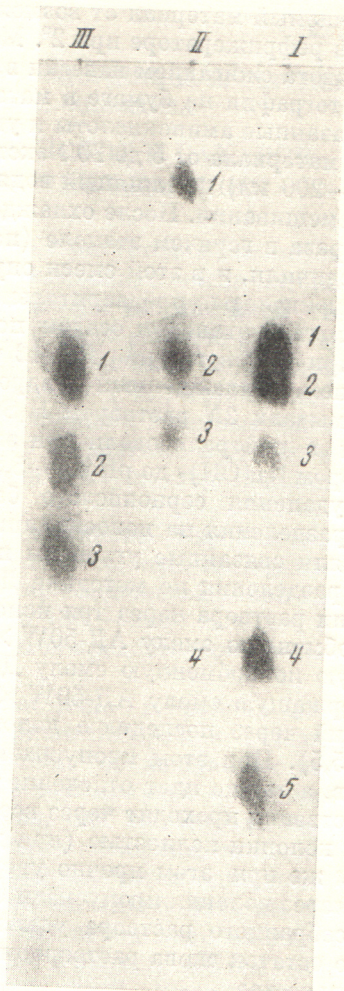
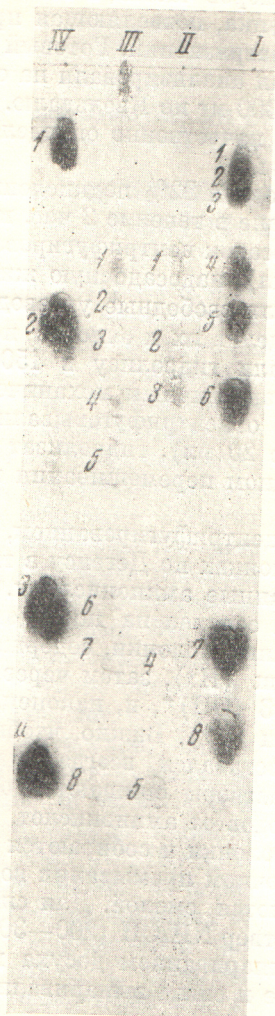


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Хроматограмма «свободных» и «связанных» аминокислот из образца № 21. I — свидетели: 1 — гистидин, 2 — аргинин, 3 — аспарагин, 4 — аминокусная кислота, 5 — глутаминовая кислота, 6 — аланин, 7 — валин, 8 — фенилаланин; II — свободные аминокислоты: 1 — аминокусная кислота, 2 — треонин, 3 — аланин, 4 — валин, 5 — лейцин; III — связанные аминокислоты: 1 — аминокусная кислота, 2 — глутаминовая кислота, 3 — треонин, 4 — аланин, 5 — неидентифицированная аминокислота, 6 — метионин, 7 — валин, 8 — лейцин; IV — свидетели: 1 — лизин солянокислый, 2 — треонин, 3 — метионин, 4 — лейцин

Рис. 2. Хроматограмма свободных и связанных сахаров в образце № 21. I — свидетели: 1 — галактоза, 2 — глюкоза, 3 — манноза, 4 — рибоза, 5 — рамноза; II — свободные сахара: 1 — мальтоза, 2 — глюкоза, 3 — манноза, 4 — рибоза; III — связанные сахара: 1 — глюкоза, 2 — манноза, 3 — неидентифицированный сахар

Хроматографический анализ на углеводы показал, что экстракты анализируемого образца содержат свободные и связанные сахара (рис. 2). Свободные сахара представлены в виде 4 пятен и идентифицированы как



мальтоза, глюкоза, манноза и рибоза (следы). Связанные сахара на хроматограмме видны в виде 3 пятен: это глюкоза, манноза и пока не идентифицированное пятно 3.

Полученные результаты наглядно подтверждают факт сохраняемости отдельных аминокислот и моносахаридов в горных породах, имеющих абсолютный возраст в сотни миллионов лет.

По-видимому, в исследуемом образце сохранились и более сложные соединения аминокислот и углеводов, о чем говорит хотя бы факт увеличения набора аминокислот после гидролиза (см. рис. 1).

Таким образом, подтверждается первичный характер породы свиты контиосари как осадка водного бассейна лагунного типа на переходах к сопредельным фациям. При этом выявленные анализом аминокислоты и сахара следует относить как к конкретным остаткам организмов в породе, так и к рассеянному их состоянию в древнем рыхлом осадке.

Палеонтологический институт  
Академии наук СССР  
Институт биохимии им. А. Н. Баха  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
25 VII 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Г. Вологдин, ДАН, 175, № 5, 1143 (1967). <sup>2</sup> E. T. Degens, I. H. Reuter, Adv. in Organic Geochem., 1964.