

УДК 547.9

БИОХИМИЯ

И. З. СЕРГИЕНКО, М. И. БОБЫЛЕВА, Св. А. СИДОРЕНКО, И. А. ЕГОРОВ

**АМИНОКИСЛОТЫ И УГЛЕВОДЫ В ДРЕВНЕЙШИХ ОТЛОЖЕНИЯХ
(НА ПРИМЕРЕ КИАНИТОВЫХ СЛАНЦЕВ
КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА)**

(Представлено академиком А. В. Сидоренко 29 VI 1973)

За последние годы накоплен значительный экспериментальный материал, который позволяет утверждать, что водоросли, бактерии, простые и сложные органические молекулы способны сохраняться в древнейших осадочных породах в течение геологических эпох и могут быть выделены и идентифицированы современными методами. Так были выделены и изучены водоросли, бактерии и другие микроорганизмы в осадочных отложениях раннего ⁽¹⁾, среднего ⁽²⁾ и позднего ⁽³⁾ докембрия, причем многие из этих организмов морфологически являются сравнимыми или идентичными с ныне живущими *Thallophytes* ⁽⁴⁾. Расширяются работы по изучению углеводов ⁽⁵⁾, порфиринов, аминокислот и углеводов ⁽⁶⁻⁷⁾, жирных кислот и других органических соединений в современных и древнейших отложениях пород Земли. Важность подобных исследований возрастает в связи с тем, что ископаемое органическое вещество играет большую роль в геохимическом цикле миграции и концентрации химических элементов. Накопление таких сведений по различным природным геологическим периодам позволит выяснить основные механизмы распределения, изменения и образования органических веществ на всем протяжении геологической истории Земли. Это даст возможность изучить проблемы синтеза органического вещества на ранних этапах существования Земли и других планет, позволит проследить эволюцию углеродистых соединений и пролить свет на проблему происхождения жизни на Земле. Согласно взглядам А. И. Опарина ^(8, 9), в основе возникновения живой материи лежат закономерности эволюции углеродистых соединений. Для расширения наших знаний в области органического вещества древнейших пород Земли, с целью познания его истории, было проведено настоящее исследование.

Ранее нами были изучены образцы черных кристаллических сланцев свиты континсари Кольского полуострова возраста 2 млрд лет на содержание аминокислот и углеводов ⁽⁷⁾. Исследования показали, что эти сланцы содержат значительное количество аминокислот и углеводов, как свободных так и связанных. В настоящей работе впервые исследовались на содержание аминокислот и углеводов образцы кианитовых сланцев свиты кейв Кольского полуострова, относящиеся к докембрию возраста 2,6 млрд лет.

Стратиграфия и история образования этой свиты подробно изложены в работах ⁽¹¹⁾, в которых отмечается высокая насыщенность кианитовых сланцев этой свиты углеводородистыми веществами. Осадконакопление ^(11, 12) этой свиты проходило в условиях мелководного бассейна, в относительно стабильной тектонической обстановке, во время глубокого выветривания пород в областях размыва и высокой степени осадочной дифференциации при формировании отложений. Проведено ⁽¹³⁾ исследование образцов кианитовых сланцев, детально изучены разрезы комплекса кейв. Микроскопическое и электронно-микроскопическое изучение углеродистых

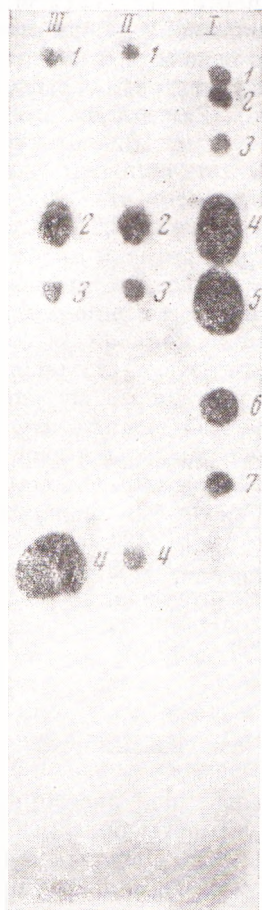


Рис. 1

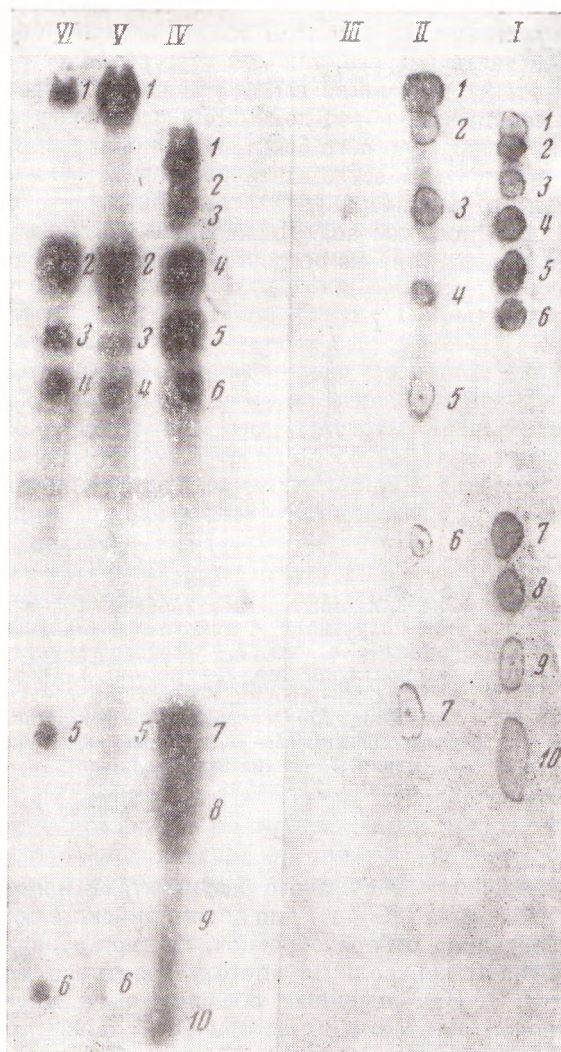


Рис. 2

Рис. 1. Хроматограмма «свободных» и «связанных» углеводов. I — свидетели: 1 — лактоза, 2 — мальтоза, 3 — сахароза, 4 — глюкоза, 5 — манноза, 6 — рибоза, 7 — рамноза; II — «свободные» углеводы: 1, 4 — неидентифицированный сахар, 2 — глюкоза, 3 — манноза; III — «связанные» углеводы: 1 — неидентифицированный сахар, 2 — глюкоза, 3 — манноза, 4 — неидентифицированный сахар

Рис. 2. Хроматограмма «свободных» и «связанных» аминокислот. I — свидетели: 1 — цистеин, 2 — орнитин — лизин, 3 — гистидин — аспарагин — аргинин, 4 — серин — аминоксусная кислота, 5 — лейцин — треонин, 6 — аланин, 7 — валин — метионин, 8 — норвалин, 9 — фенилаланин, 10 — норлейцин; II — «связанные» аминокислоты: 1 — неидентифицированная аминокислота, 2 — лизин, 3 — серин — аспарагиновая кислота, 4 — треонин — лейцин, 5 — аланин, 6 — валин, 7 — фенилаланин, 8 — норвалин; III — контроль на реактивы и чистоту работы; IV — свидетели: 1 — цистеин, 2 — орнитин — лизин, 3 — гистидин — аспарагин, 4 — серин — аминоксусная кислота, 5 — лейцин — треонин, 6 — аланин, 7 — валин — метионин, 8 — норвалин, 9 — фенилаланин, 10 — норлейцин; V, VI — «свободные» аминокислоты: 1 — неидентифицированная аминокислота, 2 — серин — аспарагиновая кислота, 3 — лейцин — треонин, 4 — аланин, 5 — валин — метионин, 6 — фенилаланин

проявлений позволило выделить четыре морфологических типа проявлений метаморфизованного органического вещества, являющегося доказательством седиментогенного, синхронного попадания в породу первоначального органического материала. Разрезы свиты кейв были изучены на

содержание $C_{орг}$, при этом особое внимание было уделено изучению сланцевой части разреза, так как приуроченность наиболее высоких содержания углерода, именно глинистой части разреза, служило подтверждением сопоставимости пород докембрия и фанерозоя. Определена углеродная составляющая, для чего были выделены из сланцевой части комплекса углеводороды. Количество их небольшое, все они в той или иной степени окислены, что характеризует метаморфизм органического вещества и различие его исходного состава. Исследован изотопный состав углерода графитогенного вещества из осадочно-метаморфических пород. Результаты анали-

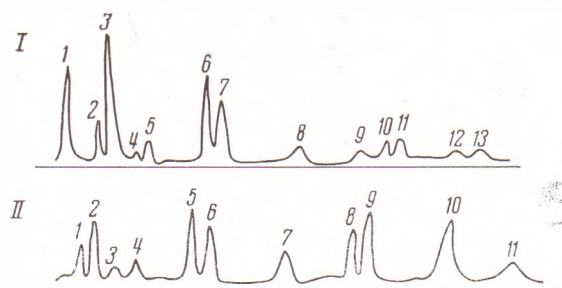


Рис. 3. Хроматограмма «свободных» и «связанных» аминокислот, полученная с помощью аминокислотного анализатора фирмы «Хитачи». I — «свободные» аминокислоты: 1 — аспарагиновая кислота, 2 — треонин, 3 — серин, 4 — глутаминовая кислота, 5 — пролин, 6 — глицин, 7 — аланин, 8 — валин, 9 — метионин, 10 — изолейцин, 11 — лейцин, 12 — тирозин, 13 — фенилаланин; II — «связанные» аминокислоты: 1 — треонин, 2 — серин, 3 — глутаминовая кислота, 4 — пролин, 5 — глицин, 6 — аланин, 7 — валин, 8 — изолейцин, 9 — лейцин, 10 — тирозин, 11 — фенилаланин

зов хорошо согласуются с результатами изотопных исследований, выполненных ранее (1954 г.) для докембрийского возраста.

Методика отбора образцов, их подготовка, измельчение, экстракция, очистка и контроль на чистоту реактивов и чистоту работы описаны ранее (6, 7). Измельченные образцы экстрагировались 80% подкисленным этанолом в течение 3 час. при 40° в запаянных ампулах при постоянном перемешивании. В таких экстрактах определяли «свободные» аминокислоты и углеводы после их обессоливания и разделения на ионообменных колонках. Осадок, оставшийся после спиртовой экстракции, подвергался кислотному гидролизу в 6 N HCl в запаянных ампулах при 100° в течение 24 час. В этом гидролизате после очистки, обессоливания и разделения определяли «связанные» аминокислоты из сахара.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что кианитовые сланцы свиты кейв Кольского полуострова содержат в своем составе «свободные» и «связанные» аминокислоты и углеводы. На рис 4 дана хроматография углеводов, выделенных из гидролизата и спиртового экстракта. Спиртовой экстракт («свободные» сахара) показал четыре пятна. В гидролизате (связанные сахара) обнаружено также четыре пятна. Четвертое пятно гидролизата гораздо больше по размерам и интенсивнее по окраске, что можно объяснить его более полным извлечением при гидролизе.

На рис. 2 и 3 представлены результаты хроматографии на бумаге и на аминокислотном анализаторе по установлению аминокислот спиртового экстракта («свободные» аминокислоты) и гидролизата («связанные» аминокислоты). На хроматограмме (рис. 2) «свободные» аминокислоты проявились в виде 6 пятен. Те же «свободные» аминокислоты на хроматограмме аминокислотного анализатора (рис. 3, I) определялись в виде 13 аминокислот. «Связанные» аминокислоты на хроматограмме (рис. 2) проявились в виде 7 пятен. На хроматограмме аминокислотного анализатора

(рис. 3, II) получены 11 аминокислот. Результаты исследования состава «свободных» и «связанных» аминокислот, полученные с помощью хроматографии на бумаге и аминокислотного анализатора, сопоставленные между собой, согласуются и дополняют друг друга. Сравнивая результаты, полученные на аминокислотном анализаторе при установлении состава «свободных» и «связанных» аминокислот, можно сказать, что отличаются эти данные только отсутствием в «связанных» гидролизатах аминокислоты метионина, которая, как известно, при гидролизе разрушается. Отсутствие же аспарагиновой кислоты на хроматограмме связанных аминокислот не показательно, так как на других хроматограммах аминокислотного анализатора она присутствует, хотя и в малых количествах. Таким образом, в результате проведенных исследований квантитовых сланцев свиты кейв возраста 2,5 млрд лет видно, что имеются свободные и связанные углеводы и они идентифицированы как глюкоза и манноза и два неидентифицированных сахара. Свободные и связанные аминокислоты представлены 12 аминокислотами: аспарагиновая кислота, треонин, серин, глутаминовая кислота, пролин, глицин, аланин, валин, изолейцин, лейцин, тирозин, фенилаланин. Свободные, в отличие от связанных аминокислот, имеют тринадцатую аминокислоту — метионин.

Эти данные согласуются с данными ряда советских и зарубежных авторов и позволяют предполагать, что молекулы органического вещества (аминокислоты и углеводы) могут сохраняться в породах Земли в течение миллиардов лет. Однако на основании этих результатов еще нельзя судить определенно о характере происхождения найденных соединений, так как за последнее время исследования по абиогенному синтезу показали возможность образования органических соединений абиогенным путем, даже таких сложнейших, как порфирины или изопреноиды — фитан и пристан, которые когда-то рассматривались как эталон биологического происхождения. Тем не менее, основываясь на литературных данных⁽¹⁴⁾, которые указывают, что сложные органические организмы существовали свыше 3 млрд лет назад, можно предполагать, что эти аминокислоты имеют биологическое происхождение.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
15 VI 1973

Геологический институт
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. W. Schopf, E. S. Barghoorn, Science, v. 56, 508 (1967). ² P. E. Clond jr., H. Hagen, Proc. Nat. Acad. Sci., v. 54, 1 (1965). ³ E. S. Barghorn, J. W. Schopf, Science, v. 150, 337 (1965). ⁴ J. W. Schopf, In: McGraw-Hill Yearbook of Science and Technology, 1967, p. 46. ⁵ J. Oro, D. W. Nooner et al., Science, v. 148, 77 (1965). ⁶ И. З. Сергиенко, М. И. Бобылева и др., ДАН, т. 190, № 3, 725 (1970). ⁷ А. Г. Вологдин, И. З. Сергиенко и др., ДАН, т. 191, № 5, 1142 (1970). ⁸ А. И. Опарин, Жизнь, ее природа, происхождение и развитие, Изд. АН СССР, 1960. ⁹ А. И. Опарин, В сборн. Абиогенез и начальные стадии эволюции жизни, «Наука», 1968. ¹⁰ П. В. Соколов, Геология СССР, т. 27, 1958. ¹¹ И. В. Бельков, Квантитовые сланцы Кейв, 1963. ¹² Л. Я. Харитонов, Тр. Ленингр. геол. упр., № 5 (1933). ¹³ А. В. Сидоренко, Св. А. Сидоренко, Сов. геол., № 5 (1971). ¹⁴ T. J. Ulrych, A. Burger, L. O. Nicholausen, Earth Planet. Sci. Letters, v. 2, 179 (1967).