

Обзорная статья / Review article

УДК 550.7 : 579.69 DOI: 10.19110/geov.2021.9.1

Первые результаты комплексных исследований современных микроорганизмов физико-химическими и минералого-геохимическими методами

В. И. Силаев 1 , А. В. Кокин 2 , Н. В. Павлович 3 , С. Н. Шанина 1 , Д. В. Киселева 4 , Е. А. Васильев 5 , О. В. Мартиросян 6 , И. В. Смолева 1 , В. Н. Филиппов 1 , А. Ф. Хазов 1 , А. С. Шуйский 1 , Т. Н. Щемелинина 7 , Г. В. Игнатьев 1 , А. В. Слюсарь 8

¹Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, silaev@geo.komisc.ru

²Южно-Российский институт управления — филиал Российской академии народного хозяйства и государственной службы при Президенте РФ, Ростов-на-Дону, alex@av.kokin.ru

³Ростовский-на-Дону противочумный институт Роспотребсоюза, Ростов-на-Дону, info@tularemia.ru

⁴Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург

⁵Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург

⁶Геологический институт РАН, Москва

⁷Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

⁸Ростовская-на-Дону клиническая больница ЮОМЦ России, Ростов-на-Дону

Исследованы 14 образцов грамотрицательных и грамположительных бактерий, одноклеточных дрожжей и зеленых водорослей с использованием оптической, атомно-силовой и аналитической сканирующей электронной микроскопии, термического анализа, газовой хроматографии, инфракрасной спектроскопии, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и изотопной масс-спектрометрии. По форме клетки микроорганизмы варьируются от палочковидных до чечевицеподобных и глобуло-коккообразных, по размеру — от мезонанометровых до микрометровых. Между крайними размерами клеток установлена сильная положительная корреляция. В химическом составе исследованных микроорганизмов обнаружена примесь неорганических химических элементов — Mq, Ca, Ba, Sr, Si, Na, K, Cu, Zn, P, S, Cl — и субмикронные по размеру выделения минеральных фаз — карбонатов, фосфатсульфатов, гидрогенсульфатфосфатов, гидрогенфосфатов, галита, каолинита, металлических сплавов латунного состава, бадделеита. В число 45 микроэлементов, выявленных в микроорганизмах, входят 7 элементовэссенциалов (Э), 17 физиогенно-активных (ФА) и 19 абиотических (АБ). Суммарная концентрация микроэлементов колеблется в диапазоне 0.003-0.26 мас. %. Значение эссенциального коэффициента — Э/АБ — составляет в среднем 196 ± 153. Микроорганизмы характеризуются смещанным жиробелковым элементным составом. В них выявлены 14 аминокислот, относящихся к алифатической. ароматической, основной, кислой, гидроксильной, имино и серусодержащей группам. Суммарное содержание аминокислот колеблется от 409 до 942 (682 ± 221) мг/г. До половины аминокислот представлены левым (L) и правым (D) энантиомерами. Степень рацемизации (D/L) колеблется в пределах 0.01 – 0.37. Наиболее изотопно-тяжелым составом углерода в сочетании с относительно изотопно-лёгким азотом характеризуются дрожжи Rhodotorula glutinis и микроводоросли Chlorella vulgaris. В бактериях установлен статистически более лёгкий углерод в сочетании со значительно более тяжелым азотом. По ряду свойств — химическому составу органического вещества, микроэлементам, степени обогащения элементами-антибионтами, содержанию аминокислот и степени их рацемизации – грамотрицательные и грамположительные бактерии различаются. В целом же исследованные биологические микроорганизмы по элементному и аминокислотному составу, изотопии углерода и азота принципиально отличаются от абиогенных органических веществ, выявленных в метеоритах и продуктах современного вулканизма.

Ключевые слова: мультидисциплинарные научные исследования, бактерии, одноклеточные дрожжи, хлорелла, микростроение, химический и аминокислотный состав, микроэлементы, изотопный состав углерода и кислорода, абиогенное органическое вещество в метеоритах и продуктах современного вулканизма.

Для цитирования: Силаев В. И., Кокин А. В., Павлович Н. В., Шанина С. Н., Киселева Д. В., Васильев Е. А., Мартиросян О. В., Смолева И. В., Филиппов В. Н., Хазов А. Ф., Шуйский А. С., Щемелинина Т. Н., Игнатьев Г. В., Слюсарь А. В. Первые результаты комплексных исследований современных микроорганизмов физико-химическими и минералого-геохимическими методами // Вестник геонаук. 2021. 9(321). С. 3—33. DOI: 10.19110/geov.2021.9.1.

For citation: Silaev V. I., Kokin A. V., Pavlovich N. V., Shanina S. N., Kiseleva D. V., Vasiliev E. A., Martirosyan O. V., Smoleva I. V., Philippov V. N., Khazov A. F., Shuisky A. S., Schemelinina T. N., Ignatiev G. V., Slyusar A. V. First results of complex studies of modern microorganisms by physico-chemical and mineral-geochemical methods. Vestnik of Geosciences, 2021, 9(321), pp. 3–33, doi: 10.19110/geov.2021.9.1.



First results of complex studies of modern microorganisms by physico-chemical and mineral-geochemical methods

V. I. Silaev, A. V. Kokin, N. V. Pavlovich, S. N. Shanina, D. V. Kiseleva, E. A. Vasiliev, O. V. Martirosyan, I. V. Smoleva, V. N. Philippov, A. F. Khazov, A. S. Shuisky, T. N. Schemelinina, G. V. Ignatiev, A. V. Slyusar

¹Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar
 ²South-Russian Institute of Management of Russian Presidential Academy of National Economy and Public Administration, Rostov-on-Don
 ³Rostov-on-Don Plague Control Research Institute of the Federal Service for Surveillance in the Sphere of Consumers Rights Protection and Human Welfare, Rostov-on-Don
 ⁴Institute of Geology and Geochemistry of the UB RAS, Yekaterinburg
 ⁵Saint Petersburg Mining University
 ⁶Geological Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow
 ⁷Institute of Biology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar
 ⁸Rostov-on-Don Clinical Hospital of the Southern District Medical Center

We studied 14 samples of gram-negative and gram-positive bacteria, unicellular yeasts and green algae using optical, atomic force and analytical scanning electron microscopy, thermal analysis, gas chromatography, infrared spectroscopy, inductively coupled plasma mass spectrometry and isotope mass spectrometry. In shape, the cells of microorganisms vary from rod-shaped to lenticular and coccoid, in size they range from mesonanometer to micrometer. A strong positive correlation was found between the extreme cell sizes. An admixture of inorganic chemical elements - Mg, Ca, Ba, Na, K, Cu, Zn, P, S, Cl and submicron-sized precipitates of mineral phases – carbonates, phosphate sulfates, hydrogen sulfate phosphates, hydrogen phosphates, halite, kaolinite, was found in the chemical composition of the studied microorganisms, metal alloys of brass composition, baddeleyite. Among the 45 microelements identified in microorganisms, there were 7 essential elements (E), 17 physiogenically active (FA) and 19 abiotic (AB). The total concentration of trace elements ranged from 0.003 – 0.26 wt. %. The value of the essential coefficient – E / AB – averaged 196 ± 153. Microorganisms were characterized by a mixed fat-protein elemental composition, they contained 14 amino acids belonging to the aliphatic, aromatic, basic, acidic, hydroxyl, imino and sulfur-containing groups. The total amino acid content ranged from 409 to 942 (682 ± 221) mg/g. Up to half of the amino acids were represented by the left (L) and right (D) enantiomers. The degree of racemization (D / L) ranged from 0.01 to 0.37. Yeast and chlorella were characterized by the most isotopically heavy composition of carbon in combination with relatively isotopically light nitrogen. In bacteria, a statistically lighter carbon was found in combination with a much heavier nitrogen. According to a number of properties - the chemical composition of organic matter, microelements, the degree of enrichment with antibiotic elements, the content of amino acids and the degree of their racemization - gram-negative and gram-positive bacteria differed. In general, the studied biological microorganisms were fundamentally different from the abiogenic organic substances found in meteorites and products of modern volcanism regarding their elemental and amino acid composition, carbon and nitrogen isotopes.

Keywords: multidisciplinary research, bacteria, unicellular yeast, chlorella, microstructure, chemical and amino acid composition, trace elements, isotopic composition of carbon and oxygen, abiogenic organic matter in meteorites and products of modern volcanism.

Светлой памяти академика Николая Павловича Юшкина— основоположника мультидисциплинарного научного направления ВИТАМИНЕРАЛОГИЯ посвящается.

Введение

Одноклеточные микроорганизмы — уникальные биологические образования, появившиеся на Земле раньше эукариотов (ядерные живые организмы) и с тех пор весьма активно участвующие в разнообразных геологических процессах породо- и минералообразования [2, 8, 12, 13, 15, 22, 27, 28, 29, 52]. С более общих научных позиций, согласно парадигме академика Н. П. Юшкина о биоминеральных взаимодействиях [38, 39], микробиальный мир является непосредственным продуктом биоминеральных взаимодействий, начавшихся еще в космическом пространстве, и имеет с минеральным миром общий источник происхождения неконденсированные ионно-молекулярные структуры. Эта парадигма в настоящее время подтверждается не только многочисленными находками неземных микроорганизмов в метеоритах (Оргей, Алаис, Альенде, Ефремовка, Муррей, Мурчисон, Нагойя), но и некоторыми экспериментальными данными. К последним,

например, относятся результаты опытов по фиксации углерода на каталитических осадках переходных металлов при температуре 80—120 °C с образованием упорядоченного ряда химических соединений от гидроксидов до аминокислот с общей формулой последних — R—CHA—COOH, где R = H, CH₃, C₂O₅, HOCH₂, а A = OH или NH₂ [46]. Кроме того, недавно был установлен факт соответствия распределения микроэлементов в современных земных бактериях закону периодичности первичной распространенности химических элементов в Солнечной системе [17]. Таким образом, широко известный феномен биостимулированного породо- и минералообразования на Земле [5—7, 23] можно рассматривать как вполне естественное продолжение коэволюции минеральной и живой материй, начавшейся еще в космосе

К сожалению, следует констатировать, что до настоящего времени уровень изучения микроорганизмов современными методами экспериментального

естествознания остается, за редким исключением, крайне низким [8, 14, 21, 24, 25]. Поэтому предпринятое нами исследование современных микроорганизмов с использованием хорошо зарекомендовавшего себя комплекса физико-химических и минералого-геохимических методов можно признать весьма актуальным. Особое значение такого рода исследования приобрели в настоящее время в связи с открытием орга-

ноидов абиогенного происхождения в продуктах современного континентального и океанического вулканизма [31—33].

Объекты и методы исследований

В качестве объектов исследований выступили две группы штаммов микроорганизмов (табл. 1). В первую

Таблица 1. Объекты исследований / Table 1. Objects of research

Νº π/π	№ обр. Sample No.	Вид Species	Характеристика Characteristics	Bec, мг Weight, mg		Источник Source
1	БАК-1	Pseudomonas	псевдомонадовые	40	выделены из грунта	Институт биологии
		yamanorum sp.	грамотрицательные		железнодорожного	ФИЦ Коми НЦ УрО
		VKM B-3033D	аэробные бактерии		полотна	PAH
			pseudomonad gram-		isolated from the soil of a	
			negative aerobic bacteria		railway track	FRC Komi SC UB RAS
2	БАК-2	«	«	«	«	«
3	ДРЖ-1	Rhodotorula glutinis VKM Y- 2998D	аэробные розовые дрожжи aerobic rose yeast	«	выделены из нефтяного шламонакопителя isolated from an oil sludge pond	«
4	ДРЖ-2	«	«	40	«	«
5	МВД-1	Chlorella vulgaris Beijer. f. Globosa V. Andr IPPAS C-2024	хлорелла — одноклеточная микроводоросль chlorella — a singlecelled microalga	50	выделена из почвы на стоянке оленеводов isolated from the soil at a reindeer breeders' camp	«
6	МВД-2	«	«	50	«	«
7	ПЧИ-1	Escherichia coli 1015 энтеропа- тогенная (клинический изолят) Enteropatogenic (clinical isolate)	кишечная палочка — грамотрицательная бактерия escherichia coli is a gram-negative bacterium	50	выделена из человека isolated from a human	Ростовский- на-Дону противочумный институт Rostov-on-Don Anti-Plague Institute
8	ПЧИ-2	Vibrio cholerae O139 16077 (токсигенный штамм) (toxigenic strain)	холерный вибрион — грамотрицательная анаэробная бактерия vibrio cholerae — gram-negative anaerobic bacterium	34	«	«
9	ПЧИ-3	O139 17918 (атоксигенный штамм) (atoxigenic strain)	«	25	выделена из воды isolated from water	«
10	ПЧИ-4	Eltor 19667 (токсигенный) (toxigenic)	«	36	выделена из человека isolated from a human	«
11	ПЧИ-5	Vibrio cholerae Eltor 19430 (атоксигенный) (atoxigenic)	«	45	выделена из воды isolated from water	«
12	ПЧИ-6	Francisella tula- rensis subsp. hol- arctica 15 НИИЭГ (вакцинный)	туляремийный грамотрицательный микроб tularemia gram- negative microbe	100	выделена из человека isolated from a human	«

Окончание	тоблины	1 / End	of table	1
Окончание	таолицы	1 / EHU	or table	- 1

Νº π/π	№ обр. Sample No.	Вид Species	Характеристика Characteristics	Bec, мг Weight, mg	Происхождение образца Origin of sample	Источник Source
13	ПЧИ-7	Francisella tula- rensis subsp. hol-arctica 503 (природный, вирулентный) (natural, virulent)	«	82	«	«
14	ПЧИ-8	aureus 12617	золотистый стафи- лококк — грамполо- жительная шаро- видная бактерия staphylococcus aureus — gram- positive globular bacterium	54	«	«

группу вошли шесть образцов бактерий рода *Pseudomonas*, розовых одноклеточных дрожжей *Rhodotorula glutinis* и одноклеточных зеленых водорослей Chlorella vulgaris, полученных в Институте биологии Коми НЦ УрО РАН в ходе разработки методов биоочистки природных почв от нефтезагрязнений. Вторую группу составили восемь образцов обеззараженной массы штаммов болезнетворных бактерий, переданных нам на исследования из Ростовского-на-Дону противочумного института Роспотребнадзора [26]. В ча-

сти исследований второй группы образцов между Противочумным институтом и Институтом геологии Коми НЦ УрО РАН был заключен договор о научном сотрудничестве, отчетом по которому и является настоящая статья.

Бактерии рода *Pseudomonas* и розовые дрожжи представлены афанитовой массой, варьирующейся по окраске от светло-оранжевой до оранжевой (рис. 1). Хлорелла образует агрегаты хлопьевидных частиц насыщенно-зеленого цвета размером 100—300 мк (рис. 2).

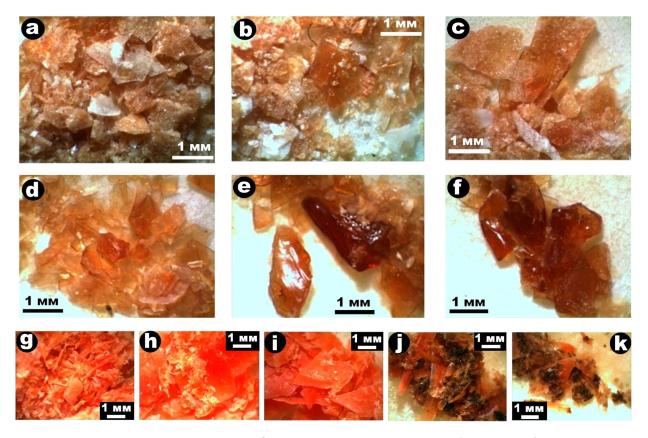


Рис. 1. Внешний вид колоний псевдомонад (a-f) и дрожжей - до (g-i) и после (j, k) опыта по биологической очистке почв от нефтезагрязнений

Fig. 1. Appearance of colonies of pseudomonads (a—f) and yeast — before (g—i) and after (j, k) experiment on the biological cleaning of soils from oil pollution



Рис. 2. Внешний вид образца хлореллы / Fig. 2. Chlorella vulgaris sample appearance

Для колоний кишечной палочки характерен довольно чистый желтый цвет, а скопления холерного вибриона отличаются светло-бурой окраской (рис. 3). Массы туляремийного микроба резко выделяются темно-бурым цветом, а золотистому стафилококку свойственна ярко-оранжевая окраска (рис. 4).

В ходе исследований применялся широкий комплекс современных аналитических методов, хорошо

зарекомендовавший себя в приложении ко многим палеонтологическим, минералогическим и археологическим объектам. В упомянутый комплекс вошли: оптическая (OLYMPUS BX51) и аналитическая сканирующая электронная микроскопия (JSM-6400 Jeol; Tescan Vega 3); атомно-силовая микроскопия («Интегра Прима» фирмы NT-MDT, В. А. Радаев); термический анализ (DTG-60A/60 AH, Shimadzu, Е. М. Тропников); газовая

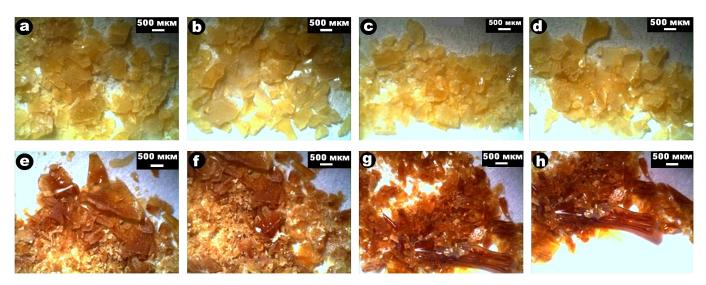
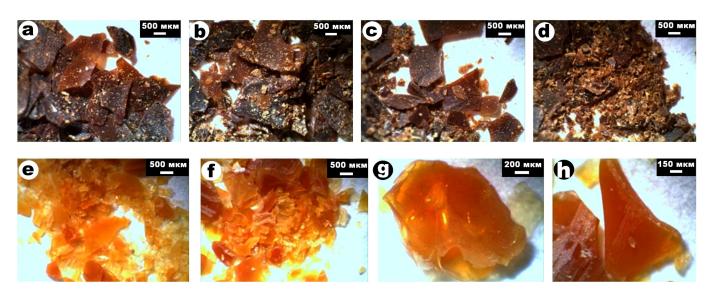


Рис. 3. Внешний вид колоний кишечной палочки (a—d) и холерного вибриона (e—h) **Fig. 3.** The appearance of colonies of *Escherichia coli* (a—d) and *Vibrio cholerae* (e—h)



Puc. 4. Внешний вид масс туляремийного микроба (a—d) и золотистого стафилококка (e—h) **Fig. 4.** Appearance of masses of tularemia microbe (a—d) and *Staphylococcus aureus* (e—h)



хроматография (GC-17A Shimadzu с пламенно-ионизационным детектором); масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (NexION 300S Perkin Elmer, H. В. Чередниченко); инфракрасная спектроскопия (VERTEX-70 с микроскопом HYPERION 1000); изотопная масс-спектрометрия (Delta V Advantage).

Микростроение, химический состав и биоминеральные примеси

Микростроение бактерий исследовалось методом атомно-силовой микроскопии. Полученные результаты можно обобщить следующим образом.

Масса штамма $Pseudomonas\ yamanorum\ sp.$ (рис. 5) сложена палочковидными формами, часто с линейными цепочками углублений. Статистический размер бактерий — $(1.552\pm0.304)\times(0.558\pm0.12)$ мкм, коэффициент удлинения составляет 2.89 ± 0.85 . Коэффициент парной корреляции между крайними размерами — 0.3. При больших увеличениях в пределах палочек выявляется сеть разориентированных червеобразных субиндивидов размером $(0.138\pm0.01)\times(0.028\pm0.01)$ мкм. Коэффициент их удлинения — 5.3 ± 1.46 , коэффициент парной корреляции между крайними размерами — 0.53.

Розовые дрожжи *Rhodotorula glutinis* (рис. 5) образованы плотными агрегатами уплощенных прямоугольных форм, большей частью с угловато-прямолинейными торцами. Размеры форм варьируются в пределах (3.111 ± 1.744) × (0.595 ± 0.321) мкм, коэффициент удлинения составляет 5.7 ± 2.69. Коэффициент парной корреляции между крайними размерами — 0.58.

Для штамма Chlorella vulgaris (рис. 5) характерны лентовидные формы шириной (1.877 \pm 0.637) мкм с мелкими изометричными ямками. При больших увеличениях выявляются глобуло- и чечевицеобразные частицы размером (0.114 \pm 0.184) \times (0.082 \pm 0.115) мкм и коэффициентом удлинения 1.34 \pm 0.43.

В штамме кишечной палочки (рис. 6) собственно палочковидные формы оказались редкими. Здесь преобладают кокко-кольцеобразные формы с углублением в центре (черное на ACM-изображениях). Статистический размер таких форм — $(0.588 \pm 0.197) \times (0.534 \pm 0.147)$ мкм, коэффициент вытянутости — 1.09 ± 0.12 . Коэффициент корреляции между крайними размерами — 0.94. Величина биоминеральных нанофаз, обнаруженных на ACM-изображениях колоний, колеблется в пределах 20-50 нм.

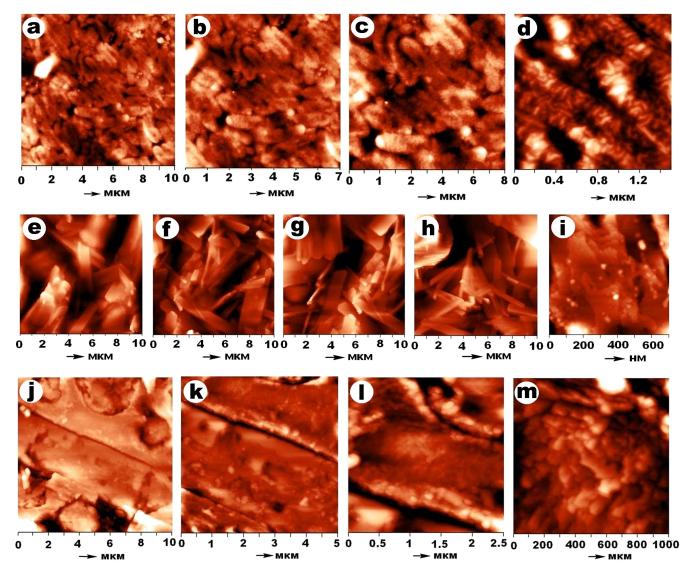


Рис. 5. ACM-изображения псевдомонад (a—d), дрожжей (e—i) и хлореллы (j—m) **Fig. 5**. AFM images of pseudomonads (a—d), yeast (e—i) and chlorella (j—m)



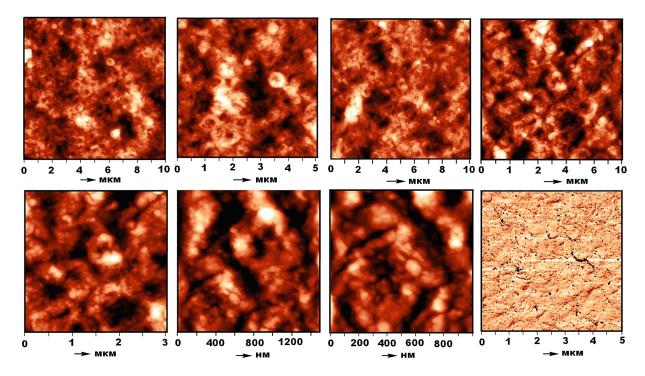


Рис. 6. ACM-изображения кишечной палочки. В нижнем ряду на крайнем справа изображении черным цветом показаны наноразмерные выделения биоминералов

Fig. 6. AFM images of *Escherichia coli*. In the bottom row, on the far right of the image, nano-sized precipitates of biominerals are shown in black

В массе холерного вибриона (рис. 7) палочковидные формы тоже встречаются редко, их размер $(1.5-4) \times (0.2-0.4)$ мкм со значением коэффициента удлинения 9-9.5. Преобладают же гроздьевидные агрегаты, сложенные субиндивидами чечевицеобразной формы. Агрегаты варьируются по размеру в статистических пределах $(0.57\pm0.129)\times(0.404\pm0.113)$, коэффициент их удлинения составляет 1.47 ± 0.33 . Коэффициент парной корреляции между крайними размерами -0.68. Кроме того, наблюдаются тонкие цепочки, образован-

ные очень мелкими (50—100 нм) коккоидными телами. Размер таких цепочек составляет (0.831 \pm 0.38) × × (0.69 \pm 0.012) мкм.

Туляремийный микроб (рис. 8) представлен сплошной массой коккоидных и чечевицеподобных бацилл размером (0.452 ± 0.23) × (0.335 ± 0.18) мкм с коэффициентом удлинения 1.38 ± 0.41 . Коэффициент корреляции между крайними размерами составляет 0.89. На фоне сплошных масс наблюдают линейные колонии более мелких, примерно на порядок, коккобацилл.

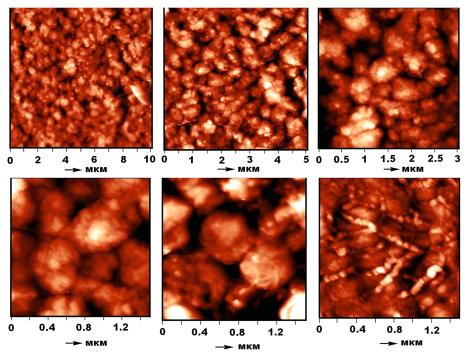


Рис. 7. ACM-изображения холерного вибриона / Fig. 7. AFM images of Vibrio cholerae



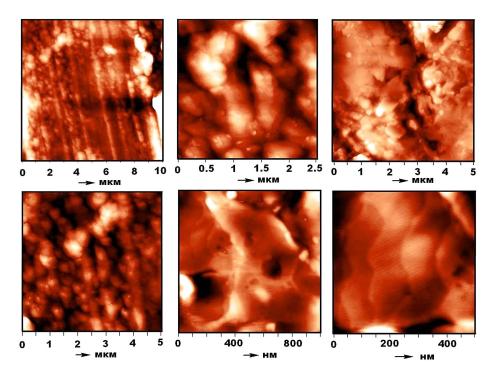


Рис. 8. ACM-изображения туляремийного микроба / Fig. 8. AFM images of tularemia microbe

В колонии золотистого стафилококка преобладают шаровидные формы двух типов (рис. 9): 1) крупные, агрегатного сложения, на порядок более мелкие коккоиды и 2) мелкие коккоиды в рассеянном распределении. Формы первого типа варьируются по размеру в статистических пределах $(0.453 \pm 0.16) \times (0.415 \pm 0.14)$ мкм, коэффициент вытянутости — 1.09 ± 0.1 . Коэффициент парной корреляции между крайними размерами 0.96. Мелкие формы характеризуются размером $(0.081 \pm 0.037) \times (0.074 \pm 0.035)$ мкм, коэффициентом вытянутости 1.13 ± 0.12 и коэффициентом парной корреляции между крайними размерами 0.98. Спорадически встречаются палочковидные бактерии размером $(0.43 \pm 0.21) \times (0.11 \pm 0.03)$ мкм, с коэффициентом удлинения 4.29 ± 2.54 .

Химический состав неорганической компоненты изучался методом аналитической СЭМ (табл. 2). В результате проведенных исследований в микроорганизмах установлены Mg, Ca, Na, K, P, S, Cl (рис. 10) и, кроме того, спорадически встречающиеся Ва, Sr, Si, Cu, Zn. Суммарное содержание неорганических элементов колеблется в пределах 1.95—14.52 мас. %. По этому признаку исследованные образцы выстраиваются в следующую последовательность (мас. %): золотистый ста-

филококк (1.95) < псевдомонады (2.94—3.75) < холерный вибрион (3.36) < кишечная палочка (4.8) < туляремийный микроб (5.21) < дрожжи (6.7—6.82) < хлорелла (14.52). При этом проанализированные микроорганизмы заметно варьируются по пропорциям обогащения неорганическими элементами. Штамм Pseudomonas yamanorum sp. характеризуется последовательностью снижения степени обогащения: S > Cl > K > P > Ca > Mg. В образце псевдомонад после опытов биоочистки почв от нефтезагрязнений эта последовательность несколько изменилась: Cl > P > S > K > Si. Для кишечной палочки установлена последовательность: Cl > P > K; для холерного вибриона: Cl > P > S < Ca > K; для туляремийного микроба: P > Cl > K > S > Na > Ca > Si; для золотистого стафилококка: Cl > S > P.

Таким образом, для исследованных бактерий выявляется примерно одинаковая тенденция снижения степени обогащения неорганическими элементами в направлении от неметаллов — хлора, фосфора и серы — к щелочным и щелочноземельным металлам. Одноклеточные дрожжи *Rhodotorula glutinis* обнаруживают более сложную последовательность обогащения, в которой неметаллы и металлы чередуются: P > K > S > Cl > Na > Zn > Cu. Хлорелла демонстрирует особен-

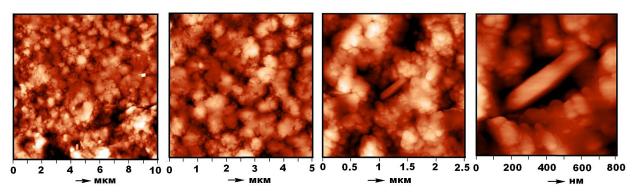


Рис. 9. ACM-изображения золотистого стафилококка / Fig. 9. AFM images of Staphylococcus aureus

Таблица 2. Содержание неорганических элементов-примесей в исследованных микроорганизмах, мас. % **Table 2.** The content of inorganic elements-impurities in the investigated microorganisms, wt. %

№ п/п	Образец Sample	Si	Ti	Cu	Zn	Mg	Ca	Ba	Fi Cu Zn Mg Ca Ba Sr Na K P	Na	K	Ь	S	CI	Сумма Total
1	L 4 V 1	н. о. n/d	н. о. n/d	н. о. n/d	н. о. n/d	0.29	0.41	н. о. n/d	н. о. n/d	н. о. n/d	0.53	1.67	0.7	0.86	4.46
2	DAIN-1	*	*	*	*	н. о. n/d	0.22	н. о. n/d	н. о. n/d	н. о. n/d	0.43	1.02	0.88	0.49	3.04
Среднее ± СКО Average ± RMS	± CKO ± RMS	0	0	0	0	0.15 ± 0.21	0.32 ± 0.13	0	0	0	0.48 ± 0.07	0.35 ± 0.46	0.79 ± 0.13	0.68 ± 0.26	3.75 ± 1.0
3	C 21 V	0.16	н. о. n/d	н. о. n/d	н. о. n/d	н. о. n/d	0.17	н. о. n/d	н. о. n/d	н. о. n/d	0.25	0.52	0.48	1.44	3.02
4	DAN-2	0.2	¥	*	*	*	0.29	*	×	*	0.29	0.56	0.53	1.07	2.94
5	,	0.15	*	*	*	*	0.4	*	×	*	0.27	0.54	0.41	1.08	2.85
Среднее ± СКО Average ± RMS	± CKO ± RMS	0.17 ± 0.03	0	0	0	0	0	0	0	0	0.27 ± 0.02	0.54 ± 0.02	0.47 ± 0.06	1.2 ± 0.21	2.94 ± 0.03
9		н. о. n/d	н. о. n/d	н. о. n/d	н. о. n/d	н. о. n/d	н. о. n/d	н. о. n/d	н. о. n/d	0.89	2.83	2.72	0.38	0.77	7.59
7		*	*	*	*	*	*	*	×	0.92	2.49	2.59	0.38	0.35	6.73
8	1 Wan	*	*	*	*	*	*	*	×	H. 0.	1.94	2.01	0.36	0.38	4.69
6	\draw-1 \	*	*	*	*	*	*	*	×	0.37	2.91	2.31	0.48	0.43	6.5
10		*	*	*	*	*	*	*	2.53	0.36	2.46	2.82	1.79	0.33	10.29
11		*	*	*	*	*	*	*	н.о. n/d	н. о. n/d	2.15	2.27	0.34	0.37	5.13
Среднее ± СКО Average ± RMS	± CKO ± RMS	0	0	0	0	0	0	0	0.42 ± 1.3	0.51 ± 0.41	2.46 ± 0.36	2.45 ± 0.31	0.61 ± 0.57	0.43 ± 0.17	6.82 ± 2.01
12		н. о. n/d	н. о. n/d	н. o. n/d	н. о. n/d	н. о. n/d	н. o. n/d	н. о. n/d	н. о. n/d	0.98	2.86	2.9	0.45	0.46	7.65
13		*	*	*	*	*	*	*	*	99.0	3.73	4.53	0.63	0.66	10.21
14	ДРЖ-2	*	*	*	*	*	*	*	*	н. о. n/d	2.17	2.3	0.22	0.43	5.12
15		*	*	1.72	1.27	*	*	*	*	*	2.03	1.98	0.26	0.36	7.62
16		*	*	н. о. n/d	н. о. n/d	*	*	*	*	*	2.23	2.48	0.28	0.38	5.37
17		*	*	*	*	*	*	*	*	*	1.74	1.78	0.45	0.23	4.2
Среднее ± СКО Average ± RMS	± CKO ± RMS	0	0	0.29 ± 0.7	0.21 ± 0.52	0	0	0	0	0.27 ± 0.44	2.46 ± 0.72	2.66 ± 0.99	0.38 ± 0.16	0.42 ± 0.14	6.7 ± 2.22

Продолжение таблицы 2 / Continuation of table 2

Сумма Total	10.89	19.53	27.6	7.31	8.82	14.32	13.19	14.52 ± 7.02	4.8	4.55	3.94	5.51	3.72	2.7	2.34	1.74	3.5	3.62	1.04	3.26	1.39	2.93	5.96	1.8	5.79	3.36 ± 1.53	4.07	5.27	2.32	4.78	3.1	3.3
C	н. о. n/d	0.2	н. о. n/d	*	*	0.27	0.21	0.1 ± 0.12	2.12	3.63	2.57	3.73	2.46	1.29	0.99	0.67	1.72	1.84	0.33	2.42	89.0	1.85	2.25	1.34	2.08	1.87 ± 0.98	1.52	1.22	1.06	1.79	0.79	0.75
s	2.69	4.48	5.04	1.07	1.15	3.29	3.38	3.01 ± 1.52	0.67	0.52	0.65	0.92	0.72	0.84	0.8	0.7	0.64	0.79	0.42	0.58	0.44	0.56	0.64	0.26	69.0	0.64 ± 0.17	0.35	0.54	0.14	0.64	0.34	0.45
Ь	2.59	4.77	3.91	0.5	69.0	3.43	2.91	2.69± 1.59	1.45	0.4	0.56	0.86	0.37	0.57	0.55	0.37	0.9	0.8	0.29	0.26	0.27	0.52	1.92	0.2	2.16	0.69 ± 0.57	1.72	3.19	0.68	2.17	1.79	1.85
K	4.59	6.35	5.21	3.35	3.27	5.54	4.82	4.73 ± 1.12	0.56	H. o.	0.16	H. o.	0.17	H. o.	*	*	*	*	*	»	*	*	0.78	Н. О.	0.43	0.1 ± 0.22	0.48	0.32	0.44	0.18	0.18	0.25
Na	н. о. n/d	*	*	*	*	»	*	0	н. о. n/d	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	»	»	*	×	*	*	0	н. о. n/d	*	*	*	*	*
Sr	н. о. n/d	*	*	*	*	*	*	0	н. о. n/d	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	¥	*	*	0	н. о. п/d	*	*	*	*	*
Ba	н. о. n/d	*	10.23	н. о. n/d	*	*	*	1.46 ± 3.87	н. о. n/d	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	¥	*	*	0	н. о. п/d	*	*	*	*	*
Ca	н. о. n/d	*	*	*	*	*	*	0	н. о. n/d	*	*	*	*	*	*	*	0.24	0.19	*	*	*	*	0.37		0.43	0.08 ± 0.15	н. о. п/d	*	*	*	*	*
Mg	1.02	3.73	3.21	н. о. n/d	*	1.79	1.87	1.66 ± 1.45	н. o. n/d	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0	н. о. n/d	*	*	*	*	*
Zn	н. о. n/d	*	*	*	*	»	*	0	н. о. n/d	*	*	*	*	*	*	*	*	»	*	»	»	»	×	*	*	0	н. о. n/d	*	*	*	*	*
Cu	н. о. n/d	*	*	*	*	*	*	0	н. о. n/d	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	¥	*	*	0	н. о. n/d	*	*	*	*	*
Ţ	н. о. n/d	*	*	*	*	*	*	0	н. о. n/d	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	×	*	*	0	н. о. n/d	*	*	*	*	*
Si	н. о. n/d	*	*	2.39	3.71	н. о. n/d	*	0.87 ± 1.53	н. о. n/d	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	»	*	*	*	*	*	0	н. о. п/d	*	*	*	*	*
Образец Sample				МВД				e ± CKO ± RMS	ПЧИ-1		C VIIII	7-I/ILI				ПЧИ-3				ПШИ Л	4-11L11			ПЧИ-5		e ± CKO ± RMS			9-ИЫП			
П/п ФИ	18	19	20	21	22	23	24	Среднее ± СКО Average ± RMS	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	Среднее ± СКО Average ± RMS	42	43	44	45	46	47

Окончание таблицы 2 / End of table 2

Сумма Total	3.62	4.91	8.37	4.86	3.97	4.54	4.64	5.05	5.5	5.49	5.75	10.88	5.46	8.36	5.21 ± 1.99	1.95
CI	0.87	1.56	3.13	1.61	1.83	1.98	2.14	1.89	2.49	2.35	1.94	5.64	1.84		1.96 ± 1.08	1.38
S	0.44	0.56	9.0	0.31	0.2	0.4	0.41	0.3	0.58	0.5	0.64	0.5	0.49	0.55	0.45 ± 0.14	0.33
Ь	2	1.68	2.89	2.16	1.61	1.47	1.54	2.23	2	2.13	2.45	2.41	2.49	2.92	2.07 ± 0.58	0.24
K	0.31	0.59	89.0	0.5	0.33	69.0	0.55	0.63	0.43	0.51	0.72	0.93	0.64	6.0	0.51 ± 0.22	н. о. n/d
Na	*	*	1.07	н. о. n/d	*	×	*	×	*	*	*	1.4	н. о. n/d	1.17	0.18 ± 0.45	н. о. n/d
Sr	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0	н. o. n/d
Ba	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0	н. о. n/d
Ca	*	0.52	н. о. n/d	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0.03 ± 0.12	н. o. n/d
Mg	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0	н. o. n/d
Zn	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0	н.о. n/d
Cu	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0	н.о. n/d
Ţ	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0	н. o. n/d
Si	*	*	*	0.28	н. о. n/d	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0.01 ± 0.06	н. o. n/d
Образец Sample							/-WHII								Среднее ± СКО Average ± RMS	8-ИЫП
п/п ₉ Ν	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	09	61	Средне Average	62



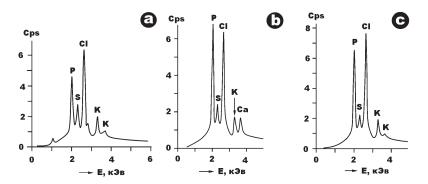


Рис. 10. Типичные энергодисперсионные спектры, полученные от органического вещества микроорганизмов: а — кишечная палочка, b — холерный вибрион, с — туляремийный микроб

Fig. 10. Typical energy dispersive spectra obtained from organic substances of microorganisms: $a-Escherichia\ coli,\ b-Vibrio\ cholerae,\ c-tularemia\ microbe$

ную последовательность обогащения, в которой на лидирующие позиции выходят скорее металлы, чем неметаллы: K > S > P > Mg >Ba > Si > Cl. Важно подчеркнуть, что в исследованных микроорганизмах неметаллические элементы-примеси характеризуются гораздо большей однородностью распределения (среднее значение коэффициента вариации составляет 57 %), чем металлические (185 %). Это может свидетельство-

вать о разной степени сродства неорганических элементов с органическим веществом микроорганизмов.

В результате электронно-микроскопических исследований практически во всех микроорганизмах были установлены нанометровые до субмикронных выделения биоминеральных фаз (рис. 11), как раз и концентрирующих отмеченные выше примеси неорганических элементов. Так, в псевдомонадах установлены

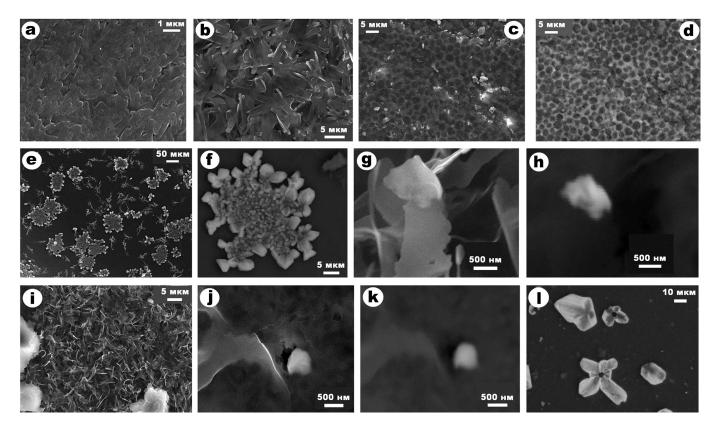


Рис. 11. Внутреннее строение и наномикроразмерные биоминеральные фазы в составе микроорганизмов: \mathbf{a} — псевдомонады; \mathbf{b} — дрожжи; \mathbf{c} , \mathbf{d} — кишечная палочка; \mathbf{e} , \mathbf{f} — холерный вибрион, выделения гипса на поверхности колонии; \mathbf{g} , \mathbf{h} — туляремийный микроб, соответственно нановыделения латуни и гипс внутри колонии; \mathbf{k} , \mathbf{l} — золотистый стафилококк, соответственно нановыделения бадделеита и микросростки гипса внутри колонии. СЭМ-изображения в режимах вторичных (\mathbf{a} — \mathbf{c} , \mathbf{e} — \mathbf{g} , \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{l}) и упругоотраженных (\mathbf{d} , \mathbf{h} , \mathbf{k}) электронов

Fig. 11. Internal structure and nano-micro-sized biomineral phases in the composition of microorganisms: a — pseudomonas; b — yeast; c, d — *Escherichia coli*; e, f — *Vibrio cholera*, — gypsum secretions on the surface of the colony; g, h — tularemia microbe, respectively, nano-emission of brass and gypsum inside the colony; k, l — *Staphylococcus aureus*, respectively, nano-emission of baddeleyite and micro-growth of gypsum inside the colony. SEM images in the modes of secondary (a—c, e—g, i, j, l) and elastically reflected (d, h, k) electrons



кальцит $Ca[CO_3]$ и гидрогенфосфат магния $H_{1.1-1.16}$ $Mg_{0.9-0.95}[PO_4]$. В патогенных бактериях (кишечная палочка, холерный вибрион, туляремийный микроб и золотистый стафилококк) обнаружены галит NaCl (большей частью на поверхности штаммов), кальцит, доломит $CaMg[CO_3]_2$, каолинит $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$, бадделеит ZrO_2 и металлический сплав латунного состава $Cu_{0.55-0.67}$ $Zn_{0.36-0.45}$ (рис. 12). В дрожжах $Rhodotorula\ glutinis\ выявлены\ два\ гидрогенсульфатфосфата\ бария: 1) <math>H_{0.31-0.58}(Ba_{2.1-2.17}Cu_{0.08-0.1}K_{0.04-0.06}Zn_{0-0.07})_{2.24-2.31}[PO_4]_{1.02-1.04}[SO_4]_{0.96-0.98}$ или с целочисленными коэффициентами — $H_2Ba_9\ [PO_4]_4[SO_4]_4$ и 2) $H_{2.42}(Ba_{0.95}K_{0.49}Cu_{0.08}Zn_{0.07})_{1.59}[PO_4]_{1.11}[SO_4]_{0.89}$ или $H_{21-22}(Ba_{8.5-9}K_{4-4.5}(Cu,Zn)_{1-1.5})_{14-14.5}[PO_4]_{10}[SO_4]_8$. Кроме того, здесь же зарегистрированы два фосфатсульфата бария:

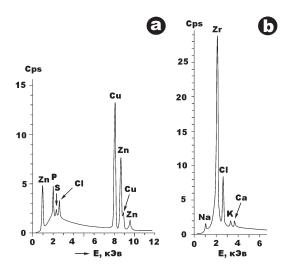


Рис. 12. Энергодисперсионные спектры, полученные от микровыделений латунного сплава (а) и бадделеита (b) в органическом веществе соответственно туляремийного микроба и золотистого стафилококка

Fig. 12. Energy dispersive spectra obtained from microprecipitations brass alloy (a) and baddeleyite (b) in organic matter, respectively tularemia microbe and *Staphylococcus aureus*

 $\begin{array}{c} 1)\ (Ba_{1.33-1.46}K_{0.04-0.21})_{1.37-1.67}\ [SO_4]_{0.74-0.88}\ [PO_4]_{0.12-0.16}(OH)_{0.74-1.01}\ или\ c\ целочисленными\ коэффициентами\ - (Ba_{22}K)_{23}\ [SO_4]_{12}[PO_4]_{2.5}(OH)_{13.5}\ u\ 2)\ (Ba_{3.04-3.86}K_{0.07-0.01})\ [PO_4]_{0.91-0.92}[SO_4]_{1.08-1.09}\ или\ H_{17-20}(Ba_{24-27}K_{0.5-1})_{25-27.5}[PO_4]_{6.5-7.5}[SO_4]_{7.5-9}(OH)_{17-20}\ B\ хлорелле выявлены\ гидрогенсульфатфосфаты\ H_{0.51-2.88}\ (K_{0.57-1.5}Mg_{0.45-0.74}Ba_{0-1.28})_{1.63-2.66}[PO_4]_{0.54-1.05}\ [SO_4]_{0.95-1.46}\ или\ c\ целочисленными\ коэффициентами\ - H_{1.5}(K_{1-9}Mg_{1-4}Ba_{0-2.5})_{4.5-13}[PO_4]_{1-6.5}[SO_4]_{2-6}. \end{array}$

Следует подчеркнуть, что отмеченный выше факт обнаружения в микроорганизмах естественных для них биоминералов не является пионерским. Ранее сульфаты, карбонаты, пирит, оксигидроксиды железа, самородно-металлические фазы и металлоорганические соединения с Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Al, Au уже отмечались как компоненты бактериальных клеток в пигментном холелите [10].

Микроэлементы

Содержание микроэлементов в исследованных микроорганизмах определялось высокочувствитель-

ным методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. В результате проведенного анализа в составе объектов были установлены 45 микроэлементов, суммарная концентрация которых варьируется в диапазоне 0.003—0.26 мас. % (табл. 3). В направлении роста этой концентрации проанализированные микроорганизмы образуют следующую последовательность: туляремийный микроб < холерный вибрион < кишечная палочка < золотистый стафилококк << оригинальный штамм холерного вибриона (ПЧИ-5) < дрожжи < псевдомонадные бактерии << хлорелла. В целом распределение микроэлементов в изученных микроорганизмах согласуется с универсальным законом их распределения в природных объектах в зависимости от атомных масс: в направлении от легких к тяжелым содержание микроэлементов в бактериях сокращается [18].

В связи с известным фактом прогрессивного накопления микроэлементов в органическом веществе и костях при фоссилизации значительный интерес представляет сопоставление степени обогащения микроэлементами исследованных микроорганизмов и органических тканей ископаемых животных. Сравнение показало, что суммы микроэлементов даже в хорошо сохранившихся органических тканях предголоценового мамонта системно сдвинуты относительно современных микроорганизмов в сторону значительно больших концентраций (рис. 13).

Расчеты отношений биокларков (средних содержаний в бактериях и наземных растениях) к их кларкам в терригенных горных породах [11] позволяет подразделить элементы по степени сродства к биоорганическому веществу на три группы (рис. 14): 1) эссенциальные — жизненно необходимые и потому концентрирующиеся в организмах; 2) функционально-активные — промежуточные по характеру распределения между организмами и горными породами; 3) абиотические — концентрирующиеся в горных породах и большей частью токсичные для организмов. Применительно к исследованным микроорганизмам функциональный состав микроэлементов выглядит следующим образом: эссенциальных элементов в них 9 (Zn, As, Se, Rb, Mo, Ag, Cd, Pb, Bi); физиогенно-активных — 17 (Li, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ga, Sr, Y, Zr, Sn, Sb, Cs, Ba, U); абиотических — 19 ((B, Sc, Nb, W, Tl, лантаноиды). Групповые содержания и пропорции между ними в составе исследованных образцов широко варьируются, но при этом сохраняется принцип подавляющего преобладания эссенциальных элементов над абиотическими (среднее отношение Э/АБ = 196 ± ± 153), что отражает, очевидно, естественное состояние нефоссилизированных организмов. Например, для фоссилизированных тканей предголоценового мамонта эти значения на 1-2 порядка ниже. Тем не менее между собой исследованные нами микроорганизмы по величине коэффициента Э/АБ несколько различаются, выстраиваясь в следующую последовательность его уменьшения: дрожжи > холерный вибрион > хлорелла > кишечная палочка > туляремийный микроб > псевдомонады > золотистый стафилококк. Обращает также на себя внимание, что бактерии, выращенные в стерильных условиях, и микроорганизмы, выделенные из почв (псевдомонады, дрожжи, хлорелла), по этому коэффициенту системно не различаются.

Таблица 3. Содержание микроэлементов в исследованных микроорганизмах, мг/т **Table 3.** The content of trace elements in the studied microorganisms, ppb

	,						200			PPC				
Элементы Elements	BAK-1	BAK-2	ДРЖ-1	ДРЖ-2	МВД-1	МВД-2	ПЧИ-1	ПЧИ-2	ПЧИ-3	ПЧИ-4	ПЧИ-5	9-ИҺП	ПЧИ-7	114И-8
Li	12	н. о. / п/d	н. о. / п/d	н. о. / п/d	260	209	43	н. о. / п/d	н. о. / п/d	р/и / о т	н. о. / п/d	н. о. / п/d	н. о. / п/d	819
В	h. o. / n/d	*	*	*	10580	621	н. о. / n/d	*	*	*		*	*	*
Sc	*	*	*	*	н. о. / n/d	н. о. / п/d	*	*	*	*	22	*	*	*
Ti	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	126705	*	*	*
Λ	*	*	»	»	*	*	*	*	*	*	10754	*	*	*
Cr	*	1566	202		236	»	621	*	*	3129	39921	128	1166	3217
Mn	10296	487	7370	6859	8006	7175	2353	1876	2146	1931	23369	800	1011	3885
Co	h. o. / n/d		4	р/и / ю т	8	р/и / ю т	42	14	8	15	1045	н. о.	14	85
Ni	2811	716	914	1442	1713	1699	396	5734	2003	1005	17107	1927	855	2738
Cu	2435	2069	637	1492	6460	3192	1501	5536	2661	2204	83303	6242	4714	6365
Zn	н. о.	н. 0.	н. о.	н. 0.	1352189	146032	33832	16624	15058	21009	42662	13625	16670	10735
Ga	261	43	159	126	262	222	127	70	73	47	534	169	207	277
As	н. о. / n/d	н. о. / п/d	р/и / ю т	р/и / ю т	н. о. / n/d	р/и / о т	988	н. о. / n/d	н. о. / n/d	р/и / о т	1843	320	332	582
Se	*	*	»	»	*	*	1025	*	*	»	н. о. / п/d	н. о. / п/d	р/и / о т	2994
Rb	3506	2063	LLL	634	10442	12496	721	140	87	25	2968	226	794	1147
Sr	69816	5935	7569	7235	8834	7032	12168	4759	3707	2962	2677	1627	1537	36250
Y			7	8	28		28	41	28	27	173	25		64
Zr			362		335						334			
Nb			92	44	103	*	25	*	*	*	130	*	*	*
Mo	1695	2079	6180	5669	2103	562	453	*	*	*	137	*	*	735
Ag	7736	37	752	4220	575	2208	200	854	338	121	95	269	187	425
Cd	188	261	67	289	163	282	112	190	277	161	205	278	205	128
Sn	h. o. / n/d	н. о. / п/d	н. о. / n/d	н. о. / n/d	52	н. о. / п/d	н. о. / n/d	н. о. / n/d	н. о. / n/d	22	н. о. / n/d			
QS	*	*	*	*	43	*	126	*	*	*	81	*	10	*
Cs	22	27			н. о. / n/d		7	*	*	*	27	*	3	14
Ba	415747	25327	89023	480467	1166984	243046	3161	19797	13095	14678	13597	7382	8373	10953
La	н. о. / п/d	н. о. / n/d	н. о. / п/d	39	н. о. / n/d	н. о. / п/d	83							
Ce	*	*	*	*	*	*	69	*	*	*	*	*	*	254
Pr	*	*	*	*	*	*	16	*	*	*	*	*	*	53
pN	*	*	*	*	*	*	92	*	*	*	*	*	*	267
Sm	*	*	*	*	*	*	н. о. / n/d	*	*	*	*	*	*	72
Eu	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	32
РS	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	74
Tb	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	10
Dy	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	40
Но	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	8
Er	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	17
Tm	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	2
Yb	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	14

Окончание таблицы 3 / End of table 3

Элементы Elements	BAK-1	BAK-2	ДРЖ-1	ДРЖ-2	МВД-1	МВД-2	ПЧИ-1	пчи-2	ПЧИ-3	ПЧИ-4	ПЧИ-5	9-ИЫП	ПЧИ-7	8-ИЫП
Lu	*	*	*	*	*	*	*	*	×	*	*	*	*	2
M	3	*	*	*	61	23	27	*	77	84	108	*	155	424
II	173	24	*	*	*	*	28	*	р/и / o .н	р/u / о . н	17	*	8	12
Pb	932	968	162	388	1914	480	1155	2768	1691	1971	2043	457	268	1334
Bi	н. о. / п/d	h. o. / n/d н. o. / n/d н. о. / п/d н. о. / п/d	н. о. / п/d	н. о. / п/d	6	н. о. / п/d	21	544	558	404	261	н. о.	н. 0.	24
Ω	*	23	27	25	104	27	н. 0.	н. 0.	н. о.	н. о.	27	×	4	128
Сумма Total	515633	46418	114337	508628	2572466	425306	59258	58947	41807	50800	370145	33475	36513	84263
Эссенциалы (ЭС) Essentials	14057	6525	7995	11225	1367499	162087	38405	21120	18009	23691	50214	15175	18460	18232
Физиогенно- активные (ФА) Physiogenically active	501400	41058	106277	497384	1194327	262602	20573	37827	23721	27025	319654	18300	17894	64795
Антибионты (AB) Antiobionts	176	р/и / о т	65	19	10640	617	280	н. о. / п/d	77	84	277	н. о. / п/d	159	1236
3C/AB Essentials/Antiobionts	80	н. о. / п/d	123	591	129	263	137	н. о. / п/d	234	282	181	р/и / о т	116	15



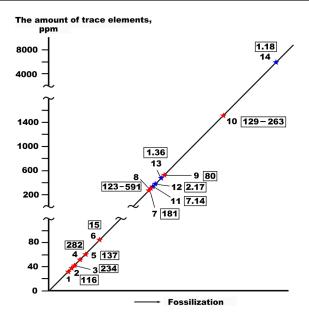


Рис. 13. Вариации суммарной концентрации микроэлементов в исследованных микроорганизмах и фоссилизированных органических тканях таймырского предголоценового мамонта. Микроорганизмы: 1, 2 — туляремийный микроб; 3, 4 — холерный вибрион; 5 — холерный вибрион и кишечная палочка; 6 — золотистый стафилококк; 7 — аномальный Vibrio cholera Eltor 19430; 8 — дрожжи; 9 — псевдомонады; 10 — хлорелла. Ткани мамонта: 11 — волосы; 12 — кожа; 13 — жировая ткань; 14 — мышечная ткань. В рамках приведены значения Э/АБ

Fig. 13. Variations in the total concentration of trace elements in the studied microorganisms and fossilized organic tissues of the Taimyr pre-Holocene mammoth. Microorganisms: 1, 2 — tularemia microbe; 3, 4 — *Vibrio cholerae*; 5 — *Vibrio cholerae* and *Escherichia coli*; 6 — *Staphylococcus aureus*; 7 — abnormal *Vibrio cholerae Eltor* 19430; 8 — yeast; 9 — pseudomonas; 10 — chlorella. Mammoth tissues: 11 — hair; 12 — leather; 13 — adipose tissue; 14 — muscle tissue. The frames show E/AB values

Корреляционный анализ показывает, что около 62 % микроэлементов в составе исследованных микроорганизмов связаны между собой сильными положительными связями (коэффициенты парной корреляции колеблются от 0.3 до 1). В целом выявляется шесть групп таких элементов: 1) Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ga, As, Sr, Y, Zr, Nb, Sb, Cs, Pb, Mo; 2) W, Ga, As, Se, Y, Bi; 3) Sr, Sc, Se, U, W; 4) Zn, Rb, Zr, Nb, Sn, Ba, U, W; 5) Sr, Zr, Ag, Cs, Tl; 6) Mo, Ag, Ba. При этом в число положительно связанных между собой элементов входят 8 из 9 (89 %) эссенциалов, 16 из 17 (94 %) физиогенно-активных и только 4 из 19 (21 %) антибионтов. Из чего следует, что увязанными между собой в составе микроорганизмов являются преимущественно эссенциальные и физиогенно-активные микроэлементы, и лишь изредка антибиотические.

Сравнительный анализ показал, что исследованные образцы микроорганизмов различаются не только по суммарным и групповым содержаниям, но и по ассоциациям наиболее характерных (типоморфных) для них микроэлементов. Так, для псевдомонад в качестве типоморфных выступают Mn, Sr, Ag, Ba, Tl. В образце псевдомонад после опыта биоочистки к ним добавился Сг. В дрожжах в качестве типоморфных зарегистрированы Мп, Мо, Ва, Ад. Для хлореллы характерны Li, B, Mn, Cu, Zn, Rb, Ag, Ba, U, а для кишечной палочки — Zn, As, Se, Sb, La, Ce, Pr, Nd (при сумме лантаноидов около 200 мг/т). В большинстве образцов холерного вибриона в качестве типоморфных содержатся Ni, Cu, Y, Pb, Bi, Cr. При этом в одном штамме из четырех изученных (ПЧИ-5) обнаружилась гораздо более широкая ассоциация таких элементов — Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Y, Zr, Nb, Sb, W, Pb. Для туляремийного микроба типичными оказались только Си и W. Наконец, золотистый стафилококк — единственная в нашем случае грамположительная бактерия — содержит наиболее широкую группу типоморфных микроэлементов, включающую Li, Cr, Co, Ni, Cu,

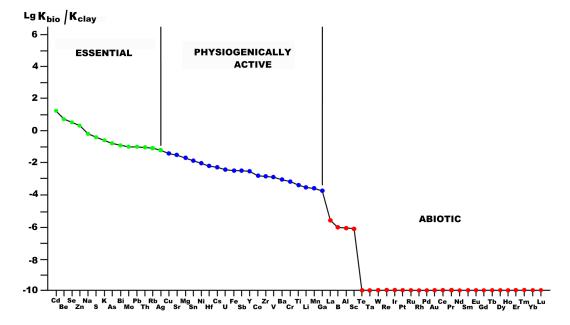


Рис. 14. Функциональные группы микроэлементов в живых организмах. На ординате показаны логарифмы отношений кларков химических элементов в наземных растениях и в терригенных породах

Fig. 14. Functional groups of trace elements in living organisms. The ordinate — logarithms of the ratio of the clarkes of chemical elements in terrestrial plants and in terrigenous rocks



As, Se, Sr, Y, Mo, W, Pb, U и даже все лантаноиды. Последнее особенно примечательно, поскольку именно лантаноиды являются наиболее токсичными для живых организмов абиотическими элементами.

Элементный и аминокислотный состав органического вещества

Состав органического вещества хорошо тестируется термическим анализом. Полученные нами данные показали, что нагревание вещества микроорганизмов сопровождается несколькими этапами термических превращений (рис. 15). В интервале 90—190 °C происходит низкотемпературная дегидратация, представленная одним-двумя небольшими эндотермическими эффектами. При больших температурах осуществляется термическое окисление, отражающееся серией экзотермических эффектов и значительной потерей массы. На первом этапе окисляется углеводнолипидная (жировая) компонента органического вещества, выгорающая в интервале 260—370 °C с образованием на кривой нагревания нескольких экзотермических пиков, интенсивность которых повышается с ростом температуры. Второй этап окисления приходится на диапазон 390—560 °C и соответствует выгоранию белковой компоненты органического вещества, которое тоже протекает неравномерно с образованием двух-трех экзотермических эффектов разной интенсивности. Среди последних эффект с максимумом при 550—560 °C демонстрирует максимальную интенсивность.

Следует подчеркнуть, что в картине термических преобразований исследованных микроорганизмов сильно преобладают эффекты выгорания именно белковой составляющей при сохранении высокой температуры ее окисления, что разительно отличается от соответствующих картин термического окисления существенно фоссилизированных биоорганических веществ. В последнем случае эффект выгорания часто сводит-

ся к практически единичному экзотермическому эффекту средней интенсивности в области относительно низких температур 300—350 °C.

Сравнительный анализ приводит к выводу, что большинство проанализированных микроорганизмов характеризуются близкими термическими свойствами. Исключением являются два образца. Это, во-первых, холерный вибрион, на кривой нагревания которого в интервале выгорания белковой компоненты наблюдается лишь единичный весьма интенсивный эндотермический пик с максимумом при 372 °C. А вовторых — хлорелла, на кривой нагревания которой доминирует один очень узкий и интенсивный пик с максимумом при 370 °C.

Непосредственно элементный состав органического вещества микроорганизмов анализировался методом аналитической СЭМ с использованием ЭДСспектрометра X-тах 50. Согласно полученным данным (табл. 4), исследованные образцы широко варьируются по составу, особенно в части содержания азота. Очевидно, что это обусловлено колебанием пропорции между белковой (азотсодержащей) и жировой компонентами. Судя по отношению N/C, исследованные микроорганизмы по признаку «белковости» могут быть сведены в следующую последовательность: псевдомонады > кишечная палочка > туляремийный микроб > холерный вибрион > хлорелла > золотистый стафилококк > дрожжи. Наиболее однородными по этому признаку являются холерный вибрион и кишечная палочка, а самыми неоднородными — дрожжи и туляремийный микроб.

На соответствующей диаграмме (рис. 14, а) эта последовательность подтверждается и хорошо иллюстрируется статистическими полями состава микроорганизмов. Сопоставление данных по исследованным образцам с рядом важных природных органических веществ (рис. 14, б) приводит к следующим выводам. Во-первых, изученные микроорганизмы действительно имеют смешанный жиробелковый состав, о чем сви-

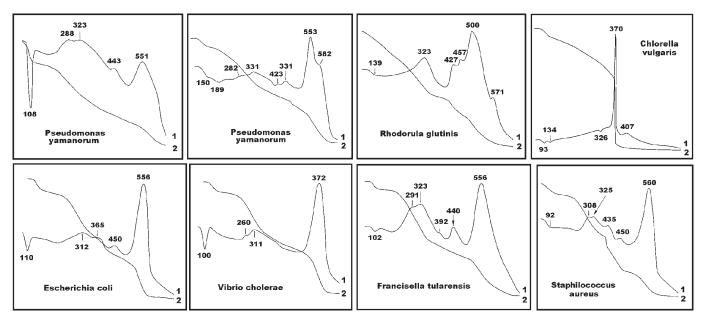


Рис. 15. Типичные кривые нагревания (1) и потери веса (2), полученные в ходе термического анализа микроорганизмов

Fig. 15. Typical curves of heating (1) and weight loss (2) obtained during thermal analysis of microorganisms



Таблица 4. Элементный состав исследованных микрорганизмов, мас. %

Table 4. Elemental composition of the studied microorganisms, wt. %

Образец / Sample	С	N	0	N/C
БАК-1 Pseudomonas yamanorum sp.	60.40	20.73	18.87	0.34
	67.0	24.24	8.71	0.36
БАК-2 <i>Pseudomonas</i> yamanorum sp.	82.50	11.11	6.39	0.13
	75.89	11.86	12.25	0.16
Среднее ± CKO (коэффициент вариации, %) Average ± RMS (variation coefficient, %)	71.45 ± 9.72 (14)	16.99 ± 6.52 (38)	11.56 ± 5.44 (47)	0.25 ± 0.12 (48)
ДРЖ-1 Rhodorula glutinis	83.35	2.21	14.44	0.03
<u>«</u>	73.05	5.58	21.37	0.08
«	67.98	5.92	26.10	0.09
«	74.45	5.99	19.56	0.08
ДРЖ-2 Rhodorula glutinis	81.91	4.30	13.19	0.05
«	73.42	6.26	20.32	0.08
	85.37	4.16	10.47	0.05
	55.19	12.25	28.56	0.22
	65.50	11.20	23.30	0.17
Среднее ± CKO / Average ± RMS	$73.36 \pm 9.61 (13)$	$6.43 \pm 3.27(51)$	$19.7 \pm 6.03 (31)$	0.09 ± 0.06 (67)
MBД-1 Chlorella vulgaris	64.49	16.30	19.21	0.25
«	72.12	8.02	19.86	0.19
MBД-2 Chlorella vulgaris	41.43	6.94	51.63	0.17
«	92.47	4.15	3.38	0.04
Среднее ± CKO / Average ± RMS	$67.63 \pm 21.08 (31)$	$8.85 \pm 5.23 (59)$	23.52 ± 20.23 (86)	$0.16 \pm 0.09 (56)$
ПЧИ-1 Escherichia coli	78.01	13.76	8.23	0.18
«	66.08	18.78	15.14	0.28
Среднее ± СКО (коэффициент вариации, %) Average ± RMS (variation coefficient, %)	72.05 ± 8.44(12)	16.27 ± 3.55 (22)	11.68 ± 4.89 (42)	$0.23 \pm 0.07 (30)$
ПЧИ-2 Vibrio Cholerae 0139	84.22	10.82	4.96	0.13
«	78.54	14.17	7.29	0.18
«	70.47	18.14	11.39	0.26
	81.73	10.26	8.01	0.13
<u> </u>	84.44	9.28	6.28	0.11
	80.08	13.14	6.78	0.16
ПЧИ-3 Vibrio Cholerae 0139	78.22	12.11	9.67	0.15
«	79.31	14.69	6.00	0.19
ПЧИ-4 Vibrio Cholerae Eltor	74.42	14.37	11.21	0.19
«	72.43	19.22	8.35	0.27
ПЧИ-5 Vibrio Cholerae Eltor	71.43	15.87	12.70	0.22
Среднее ± CKO (коэффициент вариации, %) Average ± RMS (variation coefficient, %)	77.75 ± 4.94(6)	13.82 ± 3.14 (23)	8.42 ± 2.51 (30)	0.18 ± 0.05 (28)
ПЧИ-6 Francisella tularensis	62.15	19.09	18.76	0.31
«	77.74	10.27	11.99	0.13
«	53.78	24.59	21.63	0.46
	70.27	13.31	16.42	0.19
<u> </u>	86.74	6.24	7.02	0.07
ПЧИ-7 Francisella tularensis	69.50	15.42	15.08	0.22
Среднее ± СКО (коэффициент вариации, %) Average ± RMS (variation coefficient, %)	70.03 ± 11.53 (16)		15.15 ± 5.15 (342)	0.23 ± 0.14 (61)
ПЧИ-8 Staphylococcus aureus	76.96	11.82	11.22	0.15
11 111 0 Supriyiococcus uurcus	10.70	11.04	11,44	0.13

детельствует положение поля их состава в промежутке между областями состава собственно белков и жиров. Во-вторых, исследованные бактерии заметно обогащены углеродом по сравнению с морскими бентосными и планктонными микроорганизмами. В-третьих, исследованные микроорганизмы своей значительной азотистостью принципиально отличаются от восков, смол, лигнинов, целлюлоз. В-четвертых, исследованные образцы по элементному составу контрастно отличаются от абиогенных органоидов, выявленных в продуктах современного вулканизма [31], но при этом сближаются с углеродистым веществом в некоторых метеоритах [44].

Молекулярный состав микроорганизмов анализировался ИК-спектроскопическим методом. В результате этого в спектрах ИК-поглощения исследованных образцов было зарегистрировано 38 полос (табл. 5), включая 27 полос в средней ИК-области (400—4000 см⁻¹) и 11 полос в ближней (4000—14000 см⁻¹). Проведенный анализ показал, что по спектроскопическим данным в составе микроорганизмов присутствуют до 8 функциональных групп (в скобках число ИК-полос в %): алифатических (31.7), аминов (24.4), ароматических (12.2), гидроксильных (12.2), карбонильных (9.8), фенольных (2.4), алленовых (2.4), простых эфиров (2.4).



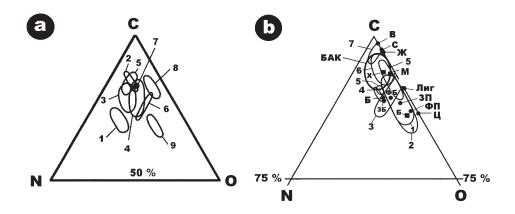


Рис. 16. Элементный состав органического вещества в исследованных микроорганизмах и ряда эталонных углеродных веществ. Поля и точки на ${\bf a}$: 1, 2 — псевдомонады; 3 — кишечная палочка; 4 — туляремийный микроб; 5 — холерный вибрион; 6 — хлорелла; 7 — золотистый стафилококк; 8, 9 — дрожжи. Поля и точка на ${\bf b}$: БАК — исследованные микроорганизмы; В — воски; С — смолы; Ж — жиры + углеводы; Б — белки; Лиг — лигнин; Ц — целлюлоза; ЗП — зоопланктон; ФП — фитопланктон; ЗБ — зообентос; ФБ — фитобентос; 1—7 — частицы и нитевидные формы абиогенных органоидов в продуктах современного вулканизма; М, Х, Б — углеродное вещество в метеоритах Мокойа, Харипура, Коккевельд

Fig. 16. Elemental composition of organic matter in the studied microorganisms and a number of reference carbon substances. Fields and points on **a**: 1, 2 — pseudomonads; 3 — *Escherichia coli*; 4 — tularemia microbe; 5 — *Vibrio cholerae*; 6 — chlorella; 7 — *Staphylococcus aureus*; 8, 9 — yeast. Fields and point on **b**: БАК — investigated microorganisms; B — waxes; C — resin; Ж — fats + carbohydrates; Б — proteins; Лиг — lignin; Ц — cellulose; 3Π — zooplankton; ΦΠ — phytoplankton; 3Б — zoobenthos; ΦБ — phytobenthos; 1—7 — particles and filamentous forms of abiogenic organelles in the products of modern volcanism; M, X, Б — carbon matter in the Mokoia, Haripura, Kokkeveld meteorites

Таблица 5. Основные полосы ИК-поглощения в микроорганизмах **Table 5.** Main IR absorption bands in microorganisms

Положение максимумов, см ⁻¹ Position of maxima, cm ⁻¹		Привязка к функциональным группам Linking to functional groups	Обозначения на графиках (рис. 1, 2) Legend on the graphs (Fig. 1, 2)
614	Деформационные колебания химических связей С–H Bending vibrations of С–H chemical bonds	Ароматические Aromatic	AP
600-700	Внеплоскостные колебания химических связей С–С Out-of-plane vibrations of C–C chemical bonds	«	«
890	Деформационные колебания химических связей С–H Bending vibrations of C–H chemical bonds	«	«
700—1360	Деформационные колебания химических связей в полимерных цепях $-CH_2=CH_2=CH_2-$ и $-CH_2-CH_3-CH_3-CH_2-$ Bending vibrations of chemical bonds in polymer chains $-CH_2=CH_2=CH_2-$ and $-CH_2-CH_3-CH_3-CH_2-$	Алифатические Aliphatic	АЛ
980—990	Внеплоскостные колебания ОН-ионов в карбоновых кислотах Out-of-plane vibrations of OH-ions in carboxylic acids	Фенольные гидроксилы или спирты Phenolic hydroxyls or alcohols	Ф
1000-1055	Валентные колебания химических связей С-О и С-С в скелете молекул углеводов Stretching vibrations of C-O and C-C chemical bonds in the skeleton of carbohydrate molecules	«	«
1123	Валентные колебания связей C–O–C Stretching vibrations of C–O–C bonds	Алифатические Aliphatic	АЛ
1140—1160	Валентные колебания С–О или деформационные колебания ОН-ионов Stretching vibrations of C–O or bending vibrations of OH-ions	Простые эфиры или спирты Ethers or alcohols	Э
1116—1164	Валентные колебания химических связей C=O Stretching vibrations of chemical bonds C=O	Карбонильные Carbonyl	K



Продолжение таблицы 5 / Continuation of table 5

Положение максимумов, см ⁻¹ Position of maxima, cm ⁻¹	Интерпретация Interpretation	Привязка к функциональным группам Linking to functional groups	Обозначения на графиках (рис. 1, 2) Legend on the graphs (Fig. 1, 2)
1240	Деформационные колебания химических связей CH_2 в цепочках $\mathrm{CH}_2(\mathrm{OH})\mathrm{-CO-CH}_2(\mathrm{OH})$ Bending vibrations of CH_2 chemical bonds in $\mathrm{CH}_2(\mathrm{OH})\mathrm{-CO-CH}_2(\mathrm{OH})$ chains	Алифатические Aliphatic	АЛ
1250—1279	Валентные колебания химических связей С–О Stretching vibrations of C–O chemical bonds	Карбонильные Carbonyl	K
1327—1370	Деформационные колебания ОН-ионов в цепочках $\mathrm{CH_2}(\mathrm{OH})\mathrm{-CO-CH_2}(\mathrm{OH})$ Bending vibrations of OH ions in $\mathrm{CH_2}(\mathrm{OH})\mathrm{-CO-CH_2}(\mathrm{OH})$ chains	Алифатические Aliphatic	АЛ
1300—1440	Деформационные колебания химических связей $\mathrm{CH_2}$ и $\mathrm{CH_3}$ Bending vibrations of $\mathrm{CH_2}$ and $\mathrm{CH_3}$ chemical bonds	«	«
1550—1570	Деформационные колебания химических связей NH Bending vibrations of chemical bonds NH	Группа аминов –амид II Amine group — amide II	AM
1590—1600	Плоскостные колебания скелета C=C In plane vibrations of the skeleton C=C	Ароматические Aromatic	AP
1620	Деформационные колебания химических связей в молекулах H_2O Bending vibrations of chemical bonds in H_2O molecules	Гидроксильные Hydroxyl	Γ
1630—1640	Деформационные колебания химических связей CO-OH Bending vibrations of CO-OH chemical bonds	Группа аминов — амид I Amine group — amide I	AM
1654	Валентные колебания химических связей C=O Stretching vibrations of chemical bonds C=O	Карбонильные Carbonyl	K
1700—1800	Валентные колебания C=O Stretching vibrations C=O	«	«
2100—2300	Валентные колебания химических связей C=C=C, NH=C=O или тройных связей C=C, C≡N Stretching vibrations of chemical bonds C=C=C, NH=C=O or triple bonds C=C, C≡N	Алленовые Allenic	АЛЛ
2130—2360	Валентные колебания химических связей в группах CH и CH_2 Stretching vibrations of chemical bonds in CH and CH_2 groups	Алифатические Aliphatic	АЛ
2400—245	Колебания связанной группы –NH при образовании водородной связи NHO=C Vibrations of the bound –NH group during the formation of the NHO=C hydrogen bond	Группа аминов Amine group	AM
2800—2950	Валентные колебания химических связей в CH ₂ и CH ₃ Stretching vibrations of chemical bonds in CH ₂ and CH ₃	Алифатические Aliphatic	АЛ
3000—3500	Валентные колебания химических связей в NH и OH Stretching vibrations of chemical bonds in NH and OH	Группы аминов — амиды I и II Amine groups — amide I and II	AM
3200—3400	Валентные колебания гидроксил-ионов, участвующих в межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связях Stretching vibrations of hydroxyl ions involved in intermolecular and intramolecular hydrogen bonds	Гидроксильные Hydroxyl	Γ
3255	Валентные колебания связанной группы –NH Stretching vibrations of a bound group –NH	Группа аминов Amine group	AM
3584	Валентные колебания свободных групп —NH или колебания внутримолекулярных OH-ионов Stretching vibrations of free groups —NH or vibrations of intramolecular OH-ions	Группы аминов и гидроксил-ионы Amine groups and hydroxyl-ions	AM + Γ
4012—4053	Составные колебания химических связей –СН Compound vibrations of chemical bonds –СН	Алифатические Aliphatic	АЛ
4160-4380	Составные колебания химических связей –CH ₂ Compound vibrations of chemical bonds –CH ₂	«	«



Окончание таблицы 5 / End of table 5

Положение максимумов, см ⁻¹ Position of maxima, cm ⁻¹	Интерпретация Interpretation	Привязка к функциональным группам Linking to functional groups	Обозначения на графиках (рис. 1, 2) Legend on the graphs (Fig. 1, 2)
4530—4580	Составные колебания химических связей С-О-С в эфирах Compound vibrations of C-O-C chemical bonds in ethers	«	«
4600—4660	Составные колебания химических связей –СН, –С–С, –NH ₂ Composite vibrations of chemical bonds –СН, –С–С, –NH ₂	Алифатические группы и амины Aliphatic groups and amines	АЛ + АМ
4670—4750	Составные колебания гидоксил-ионов Composite vibrations of hydroxyl ions	Гидроксильные группы Hydroxyl groups	Γ
5000—6250	Область первых обертонов –CH, –C–C, –CH ₂ , –NH The region of the first overtones –CH, –C–C, –CH ₂ , –NH	Алифатические группы и амины Aliphatic groups and amines	АЛ + АМ
6000-6060	Обертоны колебаний химических связей –CH Overtones of vibrations of chemical bonds –CH	Ароматические Aromatic	AP
6300—6700	Область вторых обертонов –CH, –C–C, –CH ₂ , –NH Second overtones region –CH, –C–C, –CH ₂ , –NH	Алифатические группы и амины Aliphatic groups and amines	АЛ + АМ
6571—6888	Обертоны колебаний химических связей –NH ₂ Overtones of vibrations of chemical bonds –NH ₂	Группа аминов Amine group	AM
6100—6166 и 6890—7050	Обертоны колебаний гидроксильных ионов Overtones of vibrations of hydroxyl ions	Гидроксильные Hydroxyl	Γ

Наиболее сильное и дифференцированное поглощение проявилось в ближней ИК-области (рис. 17, 18). Выявленная картина оказалась для исследованных микроорганизмов однообразной. Во всех полученных спектрах область ИК-поглощения распадается на две части: 1) 3500—5500 см⁻¹, где регистрируются уширенные полосы алифатических и гидроксильных групп, и 2) 6000—7000 см⁻¹, где комбинируются более узкие и

хорошо дифференцированные полосы алифатических, ароматических групп и аминов.

Непосредственный анализ аминокислотного состава микроорганизмов осуществлялся методом газовой хроматографии. Для этого образцы подвергались гидролизу в 6М-соляной кислоте в течение 12 часов при температуре 105 °С. К полученному гидролизату добавлялся внутренний стандарт — L-норвалин. Очистка рас-

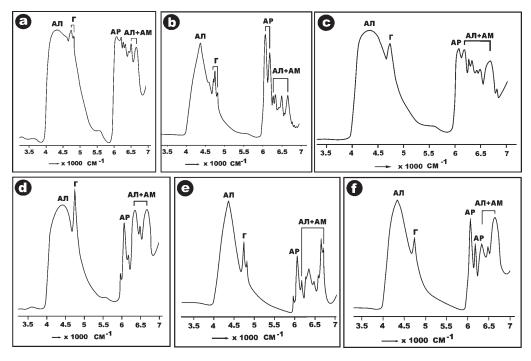


Рис. 17. Спектры поглощения в ближней ИК-области: a-c- псевдомонады; d, e- дрожжи; f- хлорелла **Fig. 17.** Absorption spectra in the near infrared region: a-c- pseudomonads; d, e- yeast; f- chlorella



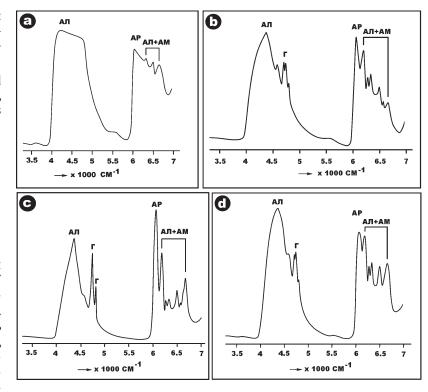
Рис. 18. Спектры поглощения в ближней ИК-области: а — кишечная палочка, b — холерный вибрион, с — туляремийный микроб, d — золотистый стафилококк

Fig. 18. Absorption spectra in the near infrared region: a — Escherichia coli, b — cholera vibrio, c — tularemia microbe, d — Staphylococcus aureus

творов проводилась в колонке, заполненной сорбентом-катионообменником Dowex 50W X8. Элюирование аминокислот осуществлялось 2.5 М-гидроксидом аммония. Высушенные препараты перерастворялись в 0.1 М-соляной кислоте, замораживались, высушивались и этерифицировались пентафторпропионовым ангидритом при температуре 110 °C. Полученные изопропило-

вые эфиры аминокислот растворяли в дихлорметане и отправляли на хроматографический анализ. Все используемые реагенты имели высокую степень чистоты (производство фирмы Aldrich-Fluka). Для разделения L- и D-энантиомеров использовалась капиллярная колонка Chirasil-L-Val длиной 25 м и внутренним диаметром 0.25 мм. В качестве газа-носителя применялся гелий. Температура испарителя составляла 250 °C, температура пламенно-ионизационного детектора — 275 °C. Анализ производился в течение 4 мин в изотермическом режиме при 90 °C, затем температура повышалась со скоростью 2 °C/мин до 210 °C. Полная длительность анализа составляла 70 мин. Обработка и запись хроматограмм осуществлялась с использованием программы GC Solution. Использованная методика не позволяет определять некоторые аминокислоты, а именно аргинин, гистидин, цистеин и триптофан, для анализа которых требуются индивидуальные условия дериватизации.

В результате проведенных исследований в микроорганизмах выявлено 14 аминокислот, распределившихся по семи группам (табл. 6): алифатической (5 аминокислот), ароматической (2), основной (1), кислой (2), гидроксильной (2), имино (1), серусодержащей (1). Половина аминокислот — аланин, валин, лейцин, тиразин, лизин, глутаминовая и аспарагиновая кислоты — представлена обоими энантиомерами — левым и правым, переходы между которыми являются одним из фундаментальных признаков органических веществ биогенного происхождения [20, 48]. В большинстве проанализированных бактерий степень рацемизации (D/L) колеблется в пределах 0.01—0.12 и только в золотистом стафилококке увеличивается до 0.37, составляя в среднем 0.17 ± 0.16. Полученные данные вполне соответствуют прижизненным параметрам организмов — для них характерны L-формы, но D-формы в незначительном количестве тоже образуются в стенках бактерий. Однако и в таких обстоятельствах обращает на себя внимание явно повы-



шенное содержание правых энантиомеров в золотистом стафилококке, что может иметь отношение к нетождественности свойств грамотрицательных и грамположительных бактерий. Важно также отметить, что в дрожжах и хлорелле признаков рацемизации аминокислот мы не обнаружили.

Валовое содержание аминокислот в исследованных бактериях варьируется в пределах от 409 до 942 мг/г, составляя в среднем 682 ± 221 мг/г и возрастая в последовательности: псевдомонады < туляремийный микроб < кишечная палочка < холерный вибрион < золотистый стафилококк. Таким образом, обнаруживается, что грамположительная бактерия по валовому содержанию аминокислот заметно преобладает над грамотрицательными бактериями. Что же касается дрожжей и хлореллы, то в них содержание аминокислот уступает таковому в бактериях соответственно в 5—25 раз.

Определенный интерес представляет сравнение исследованных микроорганизмов по валовому содержанию аминокислот с органическими веществами разного происхождения. Так, в человеческих конкрементах — желчных, мочевых, фосфатных, оксалатных, зубных и слюнных камнях [1, 9, 16] — суммарное содержание аминокислот уступает таковому в исследованных нами микрооганизмах в 25-95 раз. В коллагене ископаемых костей и сохранившихся мягких тканях, коже и волосах плейстоцен-голоценовых млекопитающих среднее валовое содержание аминокислот колеблется в пределах 504-842 мг/г, что довольно близко к таковому в исследованных микроорганизмах. В современных морских осадках содержится в 50 раз меньше аминокислот [4], в торфах и углях содержание аминокислот меньше бактериального в 86 раз [3], в ископаемых смолах уступает в 3000 раз [40], в твердых битумах в 2500 раз [37], а в реликтовом органическом веществе раннепалеозойских брахиопод содержание аминокислот меньше в 6500-7000 раз [36]. Как можно предполагать, выявленные различия обусловлены, во-первых,



 Таблица 6. Аминокислотный состав исследованных микроорганизмов

 Table 6. Amino acid composition of the studied microorganisms

	FAK-1	74 - 1 7-1	C-1 FAK	K-2	2.2 IPX MBII ITUR		MBI		ПЧИ-1	<u>1-1</u>	ПЧИ-2	4 2 4	7.9-ИНП	2.9	8-ИНП	×
Аминокислоты / Amino acids	MF/T	%		%	MF/T	%	MF/T	%	Mr/T	. %	MF/T) %	MF/T	%	MT/T	%
Глицин Gly / Glycine	32.79	8	24.41	5.49	8.47	6.22	0.59	1.99	46.94	5.72	43.76	5.23	32.01	5.05	93.69	6.6
	44.47	10.85	36.82	8.28	15.98	11.74	1.32	4.46	72.21	8.79	70.19	8.39	42.64	6.72	61.18	6.5
D-Аланин / D-Alanine	1.1	0.27	1.08	0.24	0		0		3.43	0.42	3.17	0.38	2.47	0.39	22.9	2.4
L-Валин Val / L-Valine	13.71	3.35	25.41	5.71	7.5	5.51	0.48	1.62	48.82	5.95	49.55	5.92	36.59	5.77	42.6	4.5
D-Валин / D-Valine	0		0		0		0		0		5.26	0.63	0		3.08	0.3
L-Лейцин Leu / L-Leucine	44.94	10.97	44.73	10.05	13.13	9.64	0.83	2.82	88.12	10.73	93.49	11.17	58.31	9.19	99.29	8.9
D-Лейцин / D-Leucine	0.59	0.14	0.53	0.12	0		0		1.17	0.14	1.31	0.16	1.08	0.17	1.13	0.1
L-Изолейцин Ile / L-Isoleucine	8.63	2.11	18.28	4.11	4.49	3.3	0		42.73	5.2	43.01	5.14	43.94	6.92	46.37	4.9
Алифатические AK / Aliphatic AA	146.23	35.69	151.26	34.0	49.57	36.41	3.22	10.89	303.42	36.95	309.74	37.02	217.04	34.21	334.0	35.4
L-Фенилаланин Phe / L-Phenylalanine	24.8	6.05	24.44	5.49	6.59	4.84	0.46	1.56	44.23	5.39	48.94	5.85	32.43	5.11	36.55	3.9
L-Тиразин Туг / L-Thyrazine	41.22	10.06	50.06	11.24	4.0	2.93	12.85	43.49	94.43	11.5	113.22	13.52	60.47	9.53	76.53	8.1
D-Тиразин / D-Thirazine	0		0		0		0		0		0		0	0	4.67	0.5
Ароматические AK / Aromatic AA	66.02	16.11	74.5	16.74	10.59	7.77	13.31	45.05	138.66	16.89	162.16	19.38	92.9	14.64	117.75	12.5
L-Лизин Lys / L-Lysine	33.3	8.13	32.07	7.21	17.41	12.79	1.46	4.96	9.69	7.26	51.78	6.19	62.03	9.78	127.42	13.6
D-Лизин / D-Lysine	0		0		0		0		0		0		0		2.36	0.3
Основные AK / Basic AA	33.3	8.13	32.07	7.21	17.41	12.79	1.46	4.96	9.69	7.26	51.78	6.19	62.03	9.78	129.78	13.9
L-Глутаминовая кислота Glu L-Glutamic acid	54.43	13.28	53.31	12.0	17.51	12.86	0.63	2.13	97.52	11.88	101.64	12.14	71.34	11.24	101.27	10.7
D-Глутаминовая кислота / D-Glutamic Acid	2.47	9.0	2.26	0.51	0		0		5.9	0.72	6.14	0.73	4.01	0.63	37.72	4.0
L-Аспарагиновая кислота Asp / L-Aspartic	31.77	7.75	41.31	9.29	13.22	9.71	0.43	1.47	81.32	6.6	74.53	8.9	69.16	10.9	71.48	7.6
D-Аспарагиновая кислота / D-Aspartic	1.19	0.29	1.55	0.35	0		0		3.51	0.43	9.34	1.12	8.38	1.32	19.91	2.1
Кислые AK / Acidic AA	98.68	21.92	98.43	22.15	30.73	22.57	246.39	25.23	183.83	21.82	163.14	27.68	152.89	24.09	230.38	24.3
L-Серин Ser / L-Serine Ser	26.02	6.35	29.63	99.9	10.59	7.78	0		45.43	5.53	33.76	4.03	36.63	5.77	36.43	3.9
L-Tpeoнин Thr / L-Threonine Thr	18.36	4.48	27.84	6.26	8.46	6.21	0		48.32	5.88	54.42	6.5	34.57	5.45	48.01	5.1
Гидроксильные АК / Hydroxyl AA	44.38	10.83	57.47	12.92	19.05	13.99	0		93.75	11.41	88.18	10.53	71.2	11.22	84.44	0.6
L-Пролин Pro / L-Proline Pro	79.89	7.3	24.43	5.49	8.81	6.47		26.86	36.52	4.45	33.51	4.0	23.94	3.77	31.37	3.3
Имино AK / Imino AA	79.89	7.3	24.43	5.49	8.81	6.47		26.86	36.52	4.45	33.51	4.0	23.94	3.77	31.37	3.3
L-Метионин Met / L-Methionine	0		29.9	1.5	0		2.55	8.63	0.89	0.11	0		14.44	2.28	14.11	1.5
Серусодержащие AK Sulfur-containing AA	0		29.9	1.5	0		2.55	8.63	0.89	0.11	0		14.44	2.28	14.11	1.5
Суммарное содержание АК Total AA content	409.68	100	444.91	100	136.16	100	29.53	100	821.05	100	837.02	100	634.44	100	942.44	100



содержанием в сопоставляемых органических веществах белков, а во-вторых, степенью фоссилизации органического вещества.

В этой связи большой интерес представляет тот факт, что в неизмененном органическом веществе абиогенного происхождения, например в конденсированных органоидах из эксплозивных продуктов современного наземного вулканизма [31] и в углеродизированных вулканических шлаках в зоне Срединного Атлантическом хребта, содержание аминокислот меньше, чем в веществе исследованных бактерий, соответственно в 11 и 145—150 раз. И это при том, что общее содержание органического вещества в абиогениках мало уступает бактериальному. Выявленную диспропорцию можно, вероятно, расценивать как один из признаков принципиального различия органических веществ биогенного и абиогенного происхождения. В последних содержание аминокислот всегда на одиндва порядка ниже.

Расчеты показали, что между большинством аминокислот в исследованных микроорганизмах реализуются лишь положительные корреляции (табл. 7). При этом значения коэффициентов парных корреляций между левыми энантиомерами варьируются в диапазоне 0.5—1, а между левыми и правыми снижаются до 0.3—0.5. Между правыми формами сила парной корреляции уменьшается еще больше. Все это, очевидно, объясняется разным содержанием энантиомеров в исследованных бактериях — левых гораздо больше, чем правых.

По относительному содержанию групп аминокислот исследованные микроорганизмы подразделяются на четыре типа. К первому типу относятся грамотрицательные бактерии (псевдомонады, кишечная палочка, холерный вибрион, туляремийный микроб), для которых характерна следующая последовательность сокращения групповых содержаний: алифатические > кислые > ароматические > гидроксильные > основные > имино > серусодержащие. В грамположительном золотом стафилококке характерен второй тип последовательности, в которой на третье место вышла группа основных аминокислот: алифатические > кислые > основные > ароматические > гидроксильные > имино > серусодержащие. Третий тип последовательности аминокислот демонстрируют дрожжи: алифатические > кислые > гидроксильные > основные > ароматические > имино > серусодержащие. Наконец, четвертым, принципиально отличным типом последовательности аминокислот характеризуется хлорелла: имино > ароматические > кислые > алифатические > серусодержащие > основные > гидроксильные. Полученные нами данные хорошо согласуются с ранее опубликованными результатами исследований около 30 грамотрицательных и грамположительных бактерий [41, 43, 45, 47, 49—51].

В связи с обнаружением аминокислот в метеоритах и земном абиогенном оганическом веществе вулканического происхождения представляет интерес сопоставление этих проявлений с изученными микроорганизмами. Примером метеорита с органическим веществом может служить углистый хондрит Оргей [44]. В нем аминокислоты по относительному содержанию выстраиваются в следующую последовательность: алифатические > гидроксильные > ароматиче-

ские > кислые > серусодержащие. В случае углеродного вещества в продуктах континентального и океанического вулканизма аналогичная последовательность имеет вид: кислые > имино > ароматические > алифатические > гидроксильные. Из представленных примеров видно, что в абиогенных органоидах на лидирующие места выходят аминокислоты из гидроксильной и имино групп, которые в составе биогенных микроорганизмов играют второстепенную роль.

Изотопия углерода и азота

Определение изотопного состава углерода и азота в микроорганизмах производилось методом массспектрометрии в режиме постоянного потока гелия (CF-IRMS) на масс-спектрометре Delta V Advantage, соединенном через газовый коммутатор Conflo IV с элементным анализатором Flash EA 1112. В последнем происходило сжигание образцов при 1020 °C для получения CO₂ и при 680 °C для получения N₂. Определение контролировалось анализом международного стандарта USGS-40 (Glutamic acid) и внутреннего стандарта Acetanilide (C_8H_9NO). Точность оценки изотопного состава составляла \pm 0.15 ‰ (1σ). В качестве эталонов использовались PDB для углерода и Air (атмосферный воздух) для азота.

Согласно полученным данным (табл. 8), исследованные микроорганизмы заметно варьируются по изотопии как углерода, так и азота. Наиболее изотопнотяжелым углеродом и относительно изотопно-легким азотом характеризуются дрожжи и хлорелла. Бактерии обнаружили статистически более легкий изотопный состав по углероду в сочетании со значительно более изотопно-тяжелым азотом. По изотопии углерода бактерии выстраиваются в следующую последовательность: туляремийный микроб > кишечная палочка > золотистый стафилококк > псевдомонады ≈ холерный вибрион. Аналогичная последовательность изменения изотопного состава азота имеет вид: кишечная палочка > золотистый стафилококк > холерный вибрион > псевдомонады > туляремийный микроб. Из приведенных последовательностей следует, что изотопные составы углерода и азота в исследованных бактериях коррелируются обратно, т. е. по мере изотопного облегчения углерода азот изотопно утяжеляется. Коэффициент соответствующей парной корреляции составил –0.36. Следует подчеркнуть, что полученные нами данные хорошо согласуются с уже известной статистикой по современным микроорганизмам [42].

Значительный интерес представляет сопоставление по изотопному составу современных микроорганизмов с органическими веществами абиогенного происхождения. Соответствующий сравнительный анализ (рис. 19) показал, что микроорганизмы принципиально отличаются от абиогенных органоидов статистически более тяжелым изотопным составом как углерода, так и азота. В части углерода микроорганизмы характеризуются составом, колеблющимся в пределах –22 ...–14 ‰, а в части азота — от –0.28 до 9.62 ‰. В разнообразных абиогенных органических веществах, выявленных в продуктах современного вулканизма и метеоритах, углерод и азот по изотопному составу системно более легкие, находятся соответственно в пределах –31 ...–22 и –2.5 ...4 ‰.

Таблица 7. Коэффициенты парной корреляции содержаний аминокислот в составе исследованных микроорганизмов Table 7. Coefficients of pair correlation of amino acid content in the composition of the studied microorganisms

Gly	L-Ala	D-Ala	L-Val	D-Val	r-Fen		T-Ile	_	L-Tyr			D-Lys	_		<u> </u>			L-Thr	L-Pro	L-Met	Сумма
	0.77	0.91	0.74	0.56	0.67	92.0	0.77	0.72	89.0	0.83	0.97	0.82	0.84	0.91	0.75	6.0	0.72	0.79	0.74	0.5	0.88
	1	0.44	0.93	0.56	96.0	0.94	0.85	86.0	0.94	0.29	0.7	0.29	96.0	0.46	0.93	0.58	0.92	96.0	0.97	0.11	0.95
		1	0.46	0.48	0.32	0.47	0.56	0.38	0.37	0.98	0.91	0.98	0.56	1	0.47	0.91	0.39	0.51	0.4	0.61	0.63
			1	0.58	96.0	96.0	96.0	96.0	0.95	0.31	0.73	0.31	96.0	0.47	0.98	0.67	0.91	0.99	0.85	0.31	96.0
				1	0.57	0.58	0.54	0.59	0.67	0.41	0.49	0.41	9.0	0.5	0.49	69.0	0.29	0.65	0.44	0	0.61
					1	96.0	0.88	0.99	0.97	0.16	0.62	0.16	96.0	0.34	0.95	0.53	0.91	96.0	0.93	0.11	0.93
						1	0.95	0.97	0.95	0.31	0.75	0.31	0.97	0.48	0.98	69.0	0.91	96.0	6.0	0.35	0.97
							1	6.0	0.88	0.41	0.82	0.41	0.93	0.56	0.97	0.77	0.87	0.94	92.0	0.51	0.95
								1	0.97	0.22	19.0	0.22	86.0	0.4	96.0	0.59	0.92	0.97	0.94	0.18	0.95
									1	0.21	0.62	0.21	0.94	0.39	0.93	0.59	0.84	96.0	0.89	0.13	0.92
										1	0.83	1	0.41	0.98	0.31	0.85	0.25	0.37	0.25	9.0	0.49
											1	0.84	0.81	0.92	0.76	0.94	0.71	92.0	92.0	99.0	98.0
												1	0.41	0.98	0.31	0.85	0.25	0.37	0.32	9.0	0.49
													1	0.57	0.97	0.72	0.93	0.98	0.93	0.3	0.99
														1	0.48	0.91	0.4	0.53	0.41	9.0	0.65
															1	0.67	0.95	0.97	0.87	0.38	0.99
																1	0.54	0.7	0.5	89.0	0.78
																	1	0.91	0.91	0.34	0.91
																		1	0.88	0.28	0.98
																			1	0.11	6.0
																				1	0.39



Таблица 8. Изотопный состав углерода и азота в органическом веществе исследованных микроорганизмов

Table 8. Isotopic composition of carbon and nitrogen in organic the substance of the investigated microorganisms

№ обр Sample No.	$\delta^{13} C_{PDB}$	$\delta^{15} N_{Air}$	Микро- организмы Microorganisms					
БАК-1	-21.8	4.9						
БАК-2	-18.39	8.9						
Среднее ± CKO Average± RMS	-20.09 ± 2.41	6.9 ± 0.82	псевдомонады Pseudomonas					
ДРЖ-1	-15.13	0.65						
ДРЖ-2	-14.94	1.18	дрожжи					
«	-15.81	0.02	yeast					
Среднее ± CKO Average± RMS	-15.29 ± 0.46	0.62 ± 0.58						
МВД-1	-14.48	2.82	хлорелла					
МВД-2	-17.91	3.18	chlorella					
Среднее ± CKO Average± RMS	-16.19 ± 2.43	3 ± 0.25						
ПЧИ-1	-17.16	11.01	кишечная палочка escherichia coli					
ПЧИ-2	-20.09	7.59						
ПЧИ-3	-20.67	7.22						
ПЧИ-4	-19.46	7.56	холерный					
ПЧИ-5	-20.18	7.89	вибрион					
Среднее ± CKO Average± RMS	-20.1 ± 0.5	7.56 ± 0.27	vibrio cholerae					
ПЧИ-6	-16.02	-0.28						
ПЧИ-7	-17.22	0.34	туляремийный					
Среднее ± CKO Average± RMS	-16.62 ± 0.85	0.03 ± 0.44	микроб tularemia microbe					
ПЧИ-8	-19.07	9.62	золотистый стафилококк staphylococcus aureus					
Среднее ± CKO Average± RMS	-19.0 ± 1.8	6.48 ± 3.76	бактерии в целом bacteria					

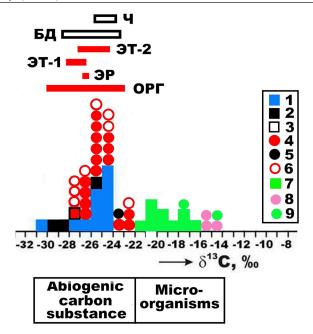


Рис. 19. Изотопный состав углерода в исследованных микроорганизмах в сравнении с углеродными образованиями абиогенного происхождения: 1-6 - углеродные фазы и минералы в продуктах современного вулканизма на Камчатке и Курилах, соответственно дисперсно-рассеянное углеродное вещество в вулканитах, частицы шунгитоподобного вещества, частицы самородного алюминия с включениями углеродного вещества, алмазы, углеродные глобулы, карбиды [33]; 7—9 — исследованные микроорганизмы, соответственно бактерии, дрожжи и хлорелла. Рамками показаны диапазоны варьирования изотопного состава в вулканогенных органоидах с Камчатки — ОРГ, в углеродном веществе, рассеянном в вулканитах Эребуса — ЭР [34] и Этны — ЭТ-1 [32], в органоидах из тефры Этны –ЭТ-2 [32], в углеродном веществе из железного метеорита Большой Долгучан — БД [30] и хондрита Челябинск — Ч [35]

Fig. 19. The isotopic composition of carbon in the studied microorganisms in comparison with carbon formations of abiogenic origin: 1-6 — carbon phases and minerals in the products of modern volcanism in Kamchatka and the Kuriles, respectively, dispersed carbon matter in volcanic, particles of shungite-like matter, particles of native aluminum with carbon inclusions substances, diamonds, carbon globules, carbides [33]; 7-9 — investigated microorganisms, bacteria, yeast and chlorella, respectively. The frames show ranges of variation of the isotopic composition in volcanogenic organelles from Kamchatka — ORG, in carbon matter dispersed in the volcanic of Erebus — ER [34] and Etna — ET-1 [32], in organoids from Etna tephra — ET-2 [32], in carbon matter from the iron meteorite Bol'shoi Dolguchan — BD [30] and chondrite Chelyabinsk — Ch [35]

Заключение

Исследованы 14 образцов грамотрицательных и грамположительных бактерий, одноклеточных дрожжей и зеленых микроводорослей с использованием комплекса методов оптической, атомно-силовой и аналитической сканирующей электронной микроскопии, термического анализа, газовой хроматографии, инфракрасной спектроскопии, масс-спектрометрии с ин-

дуктивно-связанной плазмой и изотопной масс-спектрометрии.

Методом атомно-силовой микроскопии высокого разрешения определены форма и размеры клеток в колониях микроорганизмов. По форме клетки варьируются от палочковидных до чечевицеподобных и глобуло-коккообразных; по размеру колеблются от мезонанометровых до микрометровых. Между крайними



размерами клеток установлена сильная положительная корреляция, что более всего характерно именно для биологических объектов.

В химическом составе исследованных микроорганизмов обнаружена примесь неорганических химических элементов — Mg, Ca, Ba, Sr, Si, Na, K, Cu, Zn, P, S, Cl и субмикронные по размеру выделения минеральных фаз — карбонатов, фосфатсульфатов, гидрогенсульфатфосфатов, гидрогенфосфатов, галита, каолинита, металлических сплавов латунного состава, бадлелеита.

В микроорганизмах установлены 45 микроэлементов, в том числе 7 эссенциальных, 17 физиогенно-активных и 19 абиотических (токсичных). Наибольшим разнообразием микроэлементов характеризуется грамположительный золотистый стафилококк — в его образце присутствуют все 14 лантаноидов. Суммарная концентрация микроэлементов в исследованных микроорганизмах колеблется в диапазоне 0.003—0.26 мас. %. Значение эссенциального коэффициента — Э/АБ (отношение групповых концентраций эссенциальных и абиотических элементов) составляет в среднем 196 ± 153, достигая максимума в дрожжах и минимума в грамположительном золотистом стафилококке.

Большинство исследованных микроорганизмов характеризуются близкими термическими свойствами, демонстрируя последовательное выгорание углеводно-жировой и белковой компонент органического вещества. Его смешанный жиробелковый состав подтверждается и данными элементного анализа. Выявлено, что наибольшей «белковостью» отличается грамположительный золотистый стафилококк. В целом проанализированные нами микроорганизмы по многим свойствам контрастно отличаются от абиогенных органоидов, выявленных в продуктах современного вулканизма.

В молекулярном составе микроорганизмов установлено до 8 функциональных групп — алифатических, аминов, ароматических, гидроксильных, карбонильных, фенольных, алленовых, простых эфиров. Эти группы распределяются по 14 выявленным аминокислотам, объединяющимся в 7 групп — алифатическую, ароматическую, основную, кислую, гидроксильную, имино и серусодержащую. До половины аминокислот представлены левым (L) и правым (D) энантиомерами. Степень рацемизации (D/L) колеблется в пределах 0.01—0.37, достигая максимума в грамположительном золотистом стафилококке. Суммарное содержание аминокислот в исследованных микроорганизмах колеблется от 409 до 942 (682 ± 221) мг/г, достигая максимума в грамположительном стафилококке. Это содержание в 11—150 раз превышает таковое в абиогенных органоилах.

По изотопному составу как углерода, так и азота микроорганизмы принципиально отличаются от абиогенных органических веществ в метеоритах и продуктах современного вулканизма. Наиболее изотопно-тяжелым составом углерода в сочетании с относительно изотопно-лёгким азотом характеризуются штаммы дрожжей *Rhodotorula glutinis* VKM Y-2998D и микроводорослей *Chlorella vulgaris* IPPAS C-2024. В бактериях установлен статистически более лёгкий углерод в сочетании со значительно более тяжелым азотом. При этом между изотопным составом углеро-

да и азота в бактериях выявляется значимая отрицательная связь.

Обобщая данные исследований, мы приходим к выводу о том, что по многим параметрам — степени «белковости» органического вещества, валовому микроэлементному составу, степени обогащения элементами-антибионтами, содержанию аминокислот и степени их рацемизации — грамотрицательные и грамположительные бактерии значительно различаются, что подтверждает представление о нетождественности свойств клеточных стенок [19].

Благодарим сотрудников Института биологии Коми НЦ УрО РАН — А. В. Гогонина, Е. М. Анчугову и сотрудников Ростовского-на-Дону противочумного института А. В. Тришина, М. В. Цимбалистову, О. С. Чемисову за подготовку и передачу на исследования образцов микроорганизмов. Выражаем также благодарность старшему научному сотруднику Института геологии и геохимии УрО РАН Н. В. Чередниченко и инженерам-исследователям Института геологии Коми НЦ УрО РАН В. А. Радаеву и Е. М. Тропникову за прекрасно выполненную аналитическую работу. Мы признательны также профессору Санкт-Петербургского госуниверситета Е. Н. Котельниковой за ценные научные консультации.

Анализ содержания микроэлементов проведен в рамках темы № АААА-А18-118053090045-8 государственного задания ИГТ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГТ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Соглашение № 075-15-2021-680.

Литература

- 1. Амосова О. Е., Машина Е. В., Шанина С. Н. Аминокислоты как биомаркеры состава холелитов // Вестник геонаук. 2020. № 10. С. 22-30.
- 2. Андрейчук В., Климчук А., Бостон П., Галускин Е. Уникальные железомарганцевые колонии микроорганизмов в пещере Золушка (Украина Молдова) // Спелеология и карстология. 2009. № 3. С. 5—23.
- 3. Анищенко Л. А., Шанина С. Н. Аминокислоты в природных объектах Тимано-Печорского бассейна // Происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров. Сыктывкар, 2007. С. 95—116.
- 4. Анищенко Л. А., Шанина С. Н. Аминокислоты как возможные индикаторы условий накопления и консервации органического вещества // Органическая минералогия. Сыктывкар: Геопринт, 2009. С. 71—74.
- 5. Антошкина А. А. Бактериальное породообразование реальность современных методов исследований // Ученые записки Казанского университета. 2011. № 153 (4). С. 114-126.
- 6. Антошкина А. А., Добрецова И. Г., Силаев В. И., Киселёва Д. В., Смолева И. В., Чередниченко Н. В. Особенности состава и строения карбонатных построек в северной зоне Срединного Атлантического хребта // Геология рифов. Сыктывкар: Геопринт, 2020. С. 19—22.
- 7. Антошкина А. А., Пономаренко Е. С., Силаев В. И. Биохемогенная природа ордовикских шамозитов на Северном Урале // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2017. \mathbb{N}^{0} 9. С. 12—22.
- 8. Астафьева М. М., Герасименко Л. М., Гептнер А. Р., Жегалло Е. А., Жмур С. И., Карпов Г. А., Орлеанский В. К.,



- Пономаренко А. Г., Розанов А. Ю., Сумина Е. Л., Ушатинская Г. Т., Хувер Р., Школьник Э. Л. Ископаемые бактерии и другие микроорганизмы в земных породах и астроматериалах. М.: ПИН РАН, 2011. 172 с.
- 9. Бельская Л. В., Голованова О. А. Особенности аминокислотного состава зубных и слюнных камней // Минералогия и жизнь: происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2007. С. 81—83.
- 10. Боровкова Е. В., Филиппов В. Н. Микровключения в пигментном холелите // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2009. № 8. С. 9—11.
- 11. Войткевич Г. В., Кокин А. В., Мирошников А. Е., Прохоров В. Г. Справочник по геохимии. М.: Недра, 1990. $480 \mathrm{~c.}$
- 12. Гинзбург И. И. Роль микроорганизмов в выветривании пород и образовании минералов // Кора выветривания. 1952. № 1. С. 6—35.
- 13. Глинская Л. Г., Занин Ю. Н., Рудина Н. А. Бактериальный генезис фосфатов кальция в организме человека и в природе // Литология и полезные ископаемые. 2007. № 1. С. 63—65.
- *14. Гусев М. В., Минеева Л. А.* Микробиология. М.: Академия, 2003. 464 с.
- 15. Занин Ю. И. Микробиальные формы в фосфоритах первые 100 лет изучения // Литосфера. 2005. № 2. С. 159—165.
- 16. Каткова В. И., Симаков А. Ф. Роль аминокислот в генезисе биоминеральных образований // Сыктывкарский минералогический сборник. 1998. № 27. С. 58—66.
- 17. Кокин А. В., Силаев В. И., Павлович Н. В., Киселёва Д. В., Слюсарь А. В. О соответствии распределения микроэлементов в составе современных бактерий закону периодичности космогеохимической распространенности химических элементов // Вестник геонаук. 2020. № 7. С. 3—8.
- 18. Кокин А. В., Силаев В. И., Павлович Н. В., Киселёва Д. В., Слюсарь А. В., Слюсарь А. А. О возможной связи мочекаменной болезни с деятельностью бактерий в организме человека // Наука юга России. 2020. № 16 (1). С. 77—87.
- 19. Коротяев А. И., Бабичев С. А. Медицинская микробиология, иммунология и вирусология. СПб.: СпецЛит, 2010. 760 с.
- 20. Котельникова Е. Н. Особенности проявления изомерии, хиральности, четности и упаковки молекул в кристаллической структуре природных органических веществ // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии. Сыктывкар: Геопринт, 2014. С. 207—208.
- 21. Круглов Ю. В. Микробное сообщество почвы: физиологическое разнообразие и методы исследования // Сельскохозяйственная биология. 2016. № 51(1). С. 46—59.
- 22. Кузнецов С. И. Геологическая деятельность микроорганизмов // Вестник АН СССР. 1952. № 2. С. 78—92.
- 23. Леин А. Ю., Москалев Л. И., Богданов Ю. А., Сагалевич А. М. Гидротермальные системы океана и жизнь // Природа. 2000. \mathbb{N}° 5. С. 47—55.
- 24. Мудрецова-Висс К. А., Дедюхина В. П., Масленни-кова Е. В. Основы микробиологии. М.: ИНФРА-М, 2014. 354 с.
- 25. Нетрусов А. И., Котова И. Б. Микробиология. М., 2009. 352 с.
- 26. Павлович Н. В., Кокин А. В., Силаев В. И., Аронова Н. В., Цимбалистова М. В., Киселёва Д. В., Слюсарь А. В. Сравнительный анализ состава микроэлементов у бактерий различных видов // Актуальные вопросы изучения особо опас-

- ных и природноочаговых болезней. Ростов-на-Дону. 2019. С. 309—313.
- 27.Полынов Б. Б. Кора выветривания. Часть 1. Процессы выветривания. Основные фазы и формы коры выветривания и их распределение. Л.: АН СССР, 1934. 243 с.
- 28. Розанов А. Ю. Ископаемые бактерии, седиментогенез и ранние стадии эволюции биосферы // Палеонтологический журнал. 2003. № 6. С. 41—49.
- 29. Сергеев В. Н. Окремненные микрофоссилии докембрия: природа, классификация и биостратиграфическое значение. М.: ГЕОС, 2006. 279 с.
- 30. Силаев В. И., Кокин А. В., Филиппов В. Н., Киселёва Д. В., Нефедьева Н. С. Железный метеорит Большой Долгучан: результаты минералого-геохимических исследований // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 7. С. 10—18.
- 31. Силаев В. И., Аникин Л. П., Шанина С. Н., Карпов Г. А., Васильев Е. А., Шуйский А. С., Смолева И. В., Киселёва Д. В., Вергасова Л. П. Абиогенные конденсированные органические полимеры в продуктах современного вулканизма в связи с проблемой возникновения жизни на Земле. Сыктывкар: Геопринт, 2018. 128 с.
- 32. Силаев В. И., Карпов Г. А., Аникин Л. П., Scribano V., Ремизов Д. Н., Филиппов В. Н., Киселёва Д. В., Макеев Б. А., Шанина С. Н., Тарасов К. В., Симаков С. К. Тефра катастрофического извержения вулкана Этна на Сицилии в 1669 г.: ее петро-минерало-геохимические свойства и геодинамический аспект // Вулканология и сейсмология. 2021. \mathbb{N}° 3. С. 41—62.
- 33. Силаев В. И., Карпов Г. А., Аникин Л. П., Васильев Е. А., Вергасова Л. П., Смолева И. В. Минерально-фазовый парагенезис в эксплозивных продуктах современных извержений вулканов Камчатки и Курил. Часть 1. Алмазы, углеродистые фазы, конденсированные органоиды // Вулканология и сейсмология. 2019. № 5. С. 54—67.
- 34. Силаев В. И., Карпов Г. А., Филиппов В. Н., Макеев Б. А., Шанина С. Н., Хазов А. Ф., Тарасов К. В. Минералого-геохимические свойства прикратерной тефры вулкана Эреус (Антарктида) из материалов извержения 2000 г. // Вулканология и сейсмология. 2020. № 4. С. 40—56.
- 35. Силаев В. И., Филиппов В. Н., Голубева И. И., Лютоев В. П., Потапов С. С., Симакова Ю. С., Петровский В. А., Хазов А. Ф. Метеорит Челябинск. Результаты минералогогеохимических исследований // Метеорит Челябинск год на Земле. Челябинск. 2014. С. 443—473.
- 36. Шанина С. Н., Безносова Т. М. Аминокислоты в раннепалеозойских брахоиоподах Тимано-Североуральского региона // Известия Коми НЦ УрО РАН. 2012. № 2. С. 73—83.
- 37. *Шанина С. Н., Бушнев Д. А.* Изотопный состав углерода аминокислот твердых битумов // ДАН. 2014. № 456 (5). С. 586—590.
- 38. Юшкин Н. П. Биоминеральные взаимодействия: 42-е Чтения им. В. И. Вернадского. М.: Наука, 2002. 60 с.
- 39. Юшкин Н. П. Минеральный мир и биосфера: Програм. доклад на IV Междунар. семинаре «Минералогия и жизнь» // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2007. № 6. С. 2-5.
- 40. Юшкин Н. П., Бушнев Д. А., Шанина С. Н. Ископаемые смолы Северной Евразии // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2006. № 11. С. 2—5.
- *41.* Bhattachary S. K., Banerjer A. B. D-Amini Acids in the Cell Pool of Bacteria // Folia Microbial. 1974. No. 19. pp. 43—50
- *42. Degens E. T.* Geochemistry of sediments. Prentice. N. Y. 1965. P. 342.



- 43. Detkova E. N., Boltyanskaya Yu. V. Relationships between the Osmoadaptation Strategy, Amino Acid Composition of Bulk Protein, and Properties of Certain Enzymes of Haloalkaliphilis Bacteria // Microbiology. 2006. No. 75 (3). P. 250—265.
- 44. Hayes J. M. Organic constituents of meteorites a review // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1967. No. 31. P. 1354—1440.
- 45. Hecky R. E., Mopper K., Kilham P., Degens E. T. The Amino Acids and Sugar Composition of Diatom Cell-Walls // Marine Biology. 1973. No. 19. P. 323—331.
- 46. Huber C., Wachterauser G. α-Hydroxy and α-Amino Acids under Possible Hadean, Volcanic Origin-of-Life Condions // Science. 2006. No. 6. P. 630–632.
- 47. Igarachi H., Fujikawa H., Usami H., Kawabata Sh., Morita T. Purification and Characterization of Staphylococcus aureus FRI 1169 and 587nToxic Shock Syndrome Exotoxins // Infection and Immunity. 1984. No. 44 (1). P. 175—181.
- 48. Kotelnikova E. N., Isakov A. I., Kryuchkova L. Y., Zolotarev A. A., Bocharov S. N. Lorenz H. Acids with Chiral molecules as essential organic compounds of biogenic abiogenic systems // Processes and Phenomena on the Boundary Between Biogenic and Abiogenic Nature. Springer. Cham, Switzerland. 2020. P. 695—719.
- *49. Lee S. D., Fischetti V. A.* Purification and Characterization of LPXT-Gase from Staphylococcus aureus: the Amino Acid Composition Mirros That Found S. aureus in the Peptidoglycan // J. Bacteriological. 2006. No. 188 (2). P. 389—398.
- *50. Schieber A., Bruckner H., Ling J. R.* GC-MS analysis of diaminopimelic acid Stereoisomers and amino acid enantiomers in rumen bacteria // Biomedical chromatography. 1999. No. 19. P. 40—50.
- *51. Stokes J. L., Gunness M.* The Amino Acid composition of microorganisms // J. Bacteriology. 1946. No. 52. P. 195—207.
- *52. Tazaki K.* Biomineralization of layer silicates and hydrated Fe/Mn oxides in microbial mats an electron microscopial study // Clays Clay Minerals. 1997. No. 45 (2). P. 203—212.

References

- 1. Amosova O. E., Mashina E. V., Shanina S. N. *Aminokisloty kak biomarkery sostava kholelitov* (Amino acids as biomarkers of cholelitis composition). Vestnik of Geosciences, 2020, No. 10, pp. 22—30.
- 2. Andreychuk V., Klimchuk A., Boston P., Galuskin E. *Unikalnyye zhelezo-margantsevyye kolonii mikroorganizmov v peshchere Zolushka (Ukraina-Moldova)* (Unique ferromanganese colonies of microorganisms in the Cinderella cave (Ukraine-Moldova). Speleology and Karstology, 2009, No. 3, pp. 5—23.
- 3. Anischenko L. A., Shanina S. N. 2007. *Aminokisloty v prirodnykh obyektakh Timano-Pechorskogo basseyna* (Amino acids in natural objects of the Timan-Pechora basin). The origin of the biosphere and the co-evolution of the mineral and biological worlds: processing of conference. Syktyvkar, 2007, pp. 95—116.
- 4. Anischenko L. A., Shanina S. N. *Aminokisloty kak vozmozhnyye indikatory usloviy nakopleniya i konservatsii organicheskogo veshchestva* (Amino acids as possible indicators of the conditions of accumulation and conservation of organic matter). Organic mineralogy: processing of conference. Syktyvkar, Geoprint, 2009, pp. 71—74.
- 5. Antoshkina A. A. *Bakterialnoye porodoobrazovaniye realnost sovremennykh metodov issledovaniy* (Bacterial rock for-

- mation the reality of modern research methods). Academic notes of Kazan University, 2011, No. 153 (4), pp. 114—126.
- 6. Antoshkina A. A., Dobretsova I. G., Silaev V. I., Kiseleva D. V., Smoleva I. V., Cherednichenko N. V. *Osobennosti sostava i stroyeniya karbonatnykh postroyek v severnoy zone Sredinnogo Atlanticheskogo khrebta* (Features of the composition and structure of carbonate structures in the northern zone of the Mid-Atlantic Ridge). Reef geology: processing of conference. Syktyvkar, Geoprint, 2020, pp. 19—22.
- 7. Antoshkina A. A., Ponomarenko E. S., Silaev V. I. *Biokhemogennaya priroda ordovikskikh shamozitov na Sever-nom Urale* (Biochemogenic nature of Ordovician chamosite in the Northern Urals). Vestnik of the Institute of Geology, Komi SC UB RAS, 2017, No. 9, pp. 12—22.
- 8. Astafieva M. M., Gerasimenko L. M., Geptner A. R., Zhegallo E. A., Zhmur S. I., Karpov G. A., Orleansky V. K., Ponomarenko A. G., Rozanov A. Yu., Sumina E. L., Ushatinskaya G. T., Hoover R., Shkolnik E. L. *Iskopayemyye bakterii i drugiye mikroorganizmy v zemnykh porodakh i astromaterialakh* (Fossil Bacteria and Other Microorganisms in Terrestrial Rocks and Astromaterials). Moscow, 2011, PIN RAS, 172 p.
- 9. Belskaya L. V., Golovanova O. A. *Osobennosti aminokislotnogo sostava zubnykh i slyunnykh kamney* (Features of the amino acid composition of dental and salivary calculi). Mineralogy and life: the origin of the biosphere and the coevolution of the mineral and biological worlds. Institute of geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar, 2007, pp. 81—83.
- 10. Borovkova E. V., Filippov V. N. *Mikrovklyucheniya v pigmentnom kholelite* (Microinclusions in pigment cholelitis). Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, 2009, No. 8, pp. 9-11.
- 11. Voitkevich G. V., Kokin A. V., Miroshnikov A. E., Prokhorov V. G. *Spravochnik po geokhimii*. (Handbook of Geochemistry). Moscow: Nedra, 1990, 480 p.
- 12. Ginzburg I. I. *Rol' mikroorganizmov v vyvetrivanii porod i obrazovanii mineralov. Kora vyvetrivaniya* (The role of microorganisms in the weathering of rocks and the formation of minerals. Weathering crust). 1952, No. 1, pp. 6—35.
- 13. Glinskaya L. G., Zanin Yu. N., Rudina N. A. *Bakterialnyy genezis fosfatov kaltsiya v organizme cheloveka i v prirode* (Bacterial genesis of calcium phosphates in the human body and in nature). Lithology and minerals, 2007, No. 1, pp. 63—65.
- 14. Gusev M. V., Mineeva L. A. *Mikrobiologiya* (Microbiology). Moscow. Academy. 2003.464 p.
- 15. Zanin Yu. I. *Mikrobialnyye formy v fosforitakh pervyye 100 let izucheniya* (Microbial forms in phosphorites the first 100 years of study). Lithosphere, 2005, No. 2, pp. 159—165.
- 16. Katkova V. I., Simakov A. F. *Rol aminokislot v genezise biomineralnykh obrazovaniy* (The role of amino acids in the genesis of biomineral formations). Syktyvkar mineralogical collection, 1998, No. 27, pp. 58—66.
- 17. Kokin A. V., Silaev V. I., Pavlovich N. V., Kiseleva D. V., Slyusar A. V. *O sootvetstvii raspredeleniya mikro-elementov v sostave sovremennykh bakteriy zakonu periodichnosti kosmogeokhimicheskoy rasprostranennosti khimicheskikh elementov* (Correspondence of the distribution of trace elements in the composition of modern bacteria to the law of periodicity of the cosmogeochemical abundance of chemical elements). Vestnik of Geosciences, 2020, No. 7, pp. 3—8.
- 18. Kokin A. V., Silaev V. I., Pavlovich N. V., Kiseleva D. V., Slyusar A. V., Slyusar A. A. *O vozmozhnoy svyazi moche-kamen-noy bolezni s deyatelnostyu bakteriy v organizme cheloveka* (On the possible connection of urolithiasis with the activity of bac-



- teria in the human body). Science of the South of Russia, 2020, No. 16 (1), pp. 77—87.
- 19. Korotyaev A. I., Babichev S. A. 2010. *Meditsinskaya mi-krobiologiya, imunologiya i virusologiya* (Medical Microbiology, Immunology and Virology). St. Petersburg: Special Literature, 2010, 760 p.
- 20. Kotelnikova E. N. *Osobennosti proyavleniya izomerii, khiralnosti, chetnosti i upakovki molekul v kristallicheskoy strukture prirodnykh organicheskikh veshchestv* (Features of the manifestation of isomerism, chirality, parity and packing of molecules in the crystal structure of natural organic substances). Modern problems of theoretical, experimental and applied mineralogy: processing of conference. Syktyvkar, Geoprint, 2014, pp. 207—208.
- 21. Kruglov Yu. V. *Mikrobnoye soobshchestvo pochvy: fiziologicheskoye raznoobraziye i metody issledovaniya* (Microbial community of soil: physiological diversity and research methods). Agricultural biology, 2016, No. 51 (1), pp. 46—59.
- 22. Kuznetsov S. I. *Geologicheskaya deyatelnost mikroor-ganizmov* (Geological activity of microorganisms). Bulletin of the USSR Academy of Sciences, 1952, No. 2, pp. 78—92.
- 23. Lein A. Yu., Moskalev L. I., Bogdanov Yu. A., Sagalevich A. M. *Gidrotermalnyye sistemy okeana i zhizn* (Ocean hydrothermal systems and life). Nature, 2000, No. 5, pp. 47—55.
- 24. Mudretsova-Wyss K. A., Dedyukhina V. P., Maslennikova E. V. *Osnovy mikrobiologii* (Fundamentals of Microbiology). Moscow: INFRA-M, 2014, 354 p.
- 25. Netrusov A. I., Kotova I. B. *Mikrobiologiya* (Microbiology). Moscow, 2009, 352 p.
- 26. Pavlovich N. V., Kokin A. V., Silaev V. I., Aronova N. V., Tsimbalistova M. V., Kiseleva D. V., Slyusar A. V. *Sravnitelnyy analiz sostava mikroelementov u bakteriy razlichnykh vidov* (Comparative analysis of the composition of trace elements in bacteria of various types). Topical issues of studying especially dangerous and natural focal diseases. Rostov-on-Don, 2019, pp. 309—313.
- 27.Polynov B. B. 1934. *Kora vyvetrivaniya. Chast 1. Protsessy vyvetrivaniya. Osnovnyye fazy i formy kory vyvetrivaniya i ikh raspredeleniye.* (Weathering crust. Part 1. Weathering processes. The main phases and forms of the weathering crust and their distribution). Leningrad: Academy of Sciences of the USSR, 1934, 243 p.
- 28. Rozanov A. Yu. *Iskopayemyye bakterii, sedimentogenez i ranniye stadii evolyutsii biosfery* (Fossil bacteria, sedimentogenesis and early stages of biosphere evolution). Paleontological journal, 2003, No. 6, pp. 41—49.
- 29. Sergeev V. N. *Okremnennyye mikrofossilii dokembriya:* priroda, klassifikatsiya i biostratigraficheskoye znacheniye (Silicified Precambrian microfossils: nature, classification and biostratigraphic significance). Moscow: GEOS, 2006, 279 p.
- 30. Silaev V. I., Kokin A. V., Filippov V. N., Kiseleva D. V., Nefedieva N. S. *Zheleznyy meteorit Bolshoy Dolguchan: rezultaty mineralogo-geokhimicheskikh issledovaniy* (Iron meteorite Big Dolguchan: results of mineralogical and geochemical studies). Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, 2016, No. 7, pp. 10—18.
- 31. Silaev V. I., Anykin L. P., Shanina S. N., Karpov G. A., Vasiliev E. A., Shuisky A. S., Smoleva I. V., Kiseleva D. V., Vergasova L. P. *Abiogennyye kondensirovannyye organicheskiye polimery v produktakh sovremennogo vulkanizma v svyazi s problemoy vozniknoveniya zhizni na Zemle* (Abiogenic condensed organic polymers in the products of modern volcanism in connection with the problem of the origin of life on Earth). Syktyvkar: Geoprint, 2018, 128 p.

- 32. Silaev V. I., Karpov G. A., Anikin L. P., Scribano V., Remizov D. N., Filippov V. N., Kiseleva D. V., Makeev B. A., Shanina S. N., Tarasov K. V., Simakov S. K. *Tefra katastroficheskogo izverzheniya vulkana Etna na Sitsilii v 1669 g.: yeye petromineralo-geokhimicheskiye svoystva i geodinamicheskiy aspekt* (Tephra of the catastrophic eruption of Mount Etna in Sicily in 1669: its petro-mineralogical-geochemical properties and geodynamic aspect). Volcanology and seismology, 2021, No. 3, pp. 41–62.
- 33. Silaev V. I., Karpov G. A., Anikin L. P., Vasiliev E. A., Vergasova L. P., Smoleva I. V. *Mineralno-fazovyy paragenezis v eksplozivnykh produktakh sovremennykh izverzheniy vulkanov Kamchatki i Kuril. Chast 1. Almazy, uglerodistyye fazy, kondensirovannyye organoidy* (Mineral-phase paragenesis in the explosive products of recent volcanic eruptions in Kamchatka and the Kuriles. Part 1. Diamonds, carbonaceous phases, condensed organelles). Volcanology and seismology, 2019, No. 5, pp. 54—67.
- 34. Silaev V. I., Karpov G. A., Filippov V. N., Makeev B. A., Shanina S. N., Khazov A. F., Tarasov K. V. *Mineralogo-geokhimicheskiye svoystva prikraternoy tefry vulkana Ereus (Antarktida) iz materialov izverzheniya 2000 g.* (Mineralogical and geochemical properties of the crater tephra of the Ereus volcano (Antarctica) from the materials of the eruption in 2000). Volcanology and seismology, 2000, No. 4, pp. 40—56.
- 35. Silaev V. I., Filippov V. N., Golubeva I. I., Lyutoev V. P., Potapov S. S., Simakova Yu. S., Petrovsky V. A., Khazov A. F. *Meteorit Chelyabinsk. Rezultaty mineralogo-geokhimicheskikh issledovaniy* (Chelyabinsk Meteorite. Results of mineralogical and geochemical studies). Meteorite Chelyabinsk a year on Earth. Chelyabinsk, 2014, pp. 443—473.
- 36. Shanina S. N., Beznosova T. M. *Aminokisloty v rannepaleozoyskikh brakhoiopodakh Timano-Severouralskogo regiona* (Amino acids in the Early Paleozoic brachoiopods of the Timan-North Ural region). Izvestia of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2012, No. 2, pp. 73—83.
- 37. Shanina S. N., Bushnev D. A. 2014. *Izotopnyy sostav ugleroda aminokislot tverdykh bitumov* (Carbon isotopic composition of amino acids of solid bitumen). Doklady Earth Sciences, 2014, No. 456 (5), pp. 586—590.
- 38. Yushkin N. P. *Biomineralnyye vzaimodeystviya* (Biomineral interactions). The 42nd Vernadsky Readings. Moscow: Science, 2002, 60 p.
- 39. Yushkin N. P. *Mineralnyy mir i biosfera* (Mineral World and Biosphere). Keynote speech at the IV International Seminar «Mineralogy and Life». Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, 2007, No. 6, pp. 2—5.
- 40. Yushkin N. P., Bushnev D. A., Shanina S. N. *Iskopayemy smoly Severnoy Yevrazii* (Resin Fossils of Northern Eurasia). Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, 2006, No. 11, pp. 2—5.
- 41. Bhattachary S. K., Banerjer A. B. D-Amini Acids in the Cell Pool of Bacteria. Folia Microbial. 1974, No. 19, pp. 43—50.
- 42. Degens E. T. Geochemistry of sediments. Prentice, N. Y., 1965, 342 p.
- 43. Detkova E. N., Boltyanskaya Yu. V. Relationships between the Osmoadaptation Strategy, Amino Acid Composition of Bulk Protein, and Properties of Certain Enzymes of Haloalkaliphilis Bacteria. Microbiology, 2006, No. 75 (3), pp. 250—265.
- 44. Hayes J. M. Organic constituents of meteorites a review. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1967, No. 31, pp. 1354—1440.



- 45. Hecky R. E., Mopper K., Kilham P., Degens E. T. The Amino Acids and Sugar Composition of Diatom Cell-Walls. Marine Biology, 1973, No. 19, pp. 323—331.
- 46. Huber C., Wachterauser G. α -Hydroxy and α -Amino Acids under Possible Hadean, Volcanic Origin-of-Life Condions, Science, 2006, No. 6, pp. 630—632.
- 47. Igarachi H., Fujikawa H., Usami H., Kawabata Sh., Morita T. Purification and Characterization of Staphylococcus aureus FRI 1169 and 587nToxic Shock Syndrome Exotoxins. Infection and Immunity, 1984, No. 44 (1), pp. 175—181.
- 48. Kotelnikova E. N., Isakov A. I., Kryuchkova L. Y., Zolotarev A. A., Bocharov S. N. Lorenz H. Acids with Chiral molecules as essential organic compounds of biogenic abiogenic systems. Processes and Phenomena on the Boundary Between Biogenic and Abiogenic Nature. Springer. Cham, Switzerland, 2020, pp. 695—719.
- 49. Lee S. D., Fischetti V. A. Purification and Characterization of LPXT-Gase from Staphylococcus aureus: the Amino Acid Composition Mirros That Found S. aureus in the Peptidoglycan. J. Bacteriological. 2006, No. 188 (2), pp. 389—398.
- 50. Schieber A., Bruckner H., Ling J. R. GC-MS analysis of diaminopimelic acid Stereoisomers and amino acid enantiomers in rumen bacteria. Biomedical chromatography, 1999, No. 19, pp. 40—50.
- 51. Stokes J. L., Gunness M. The Amino Acid composition of microorganisms. J. Bacteriology. 1946, No. 52, pp. 195—207
- 52. Tazaki K. Biomineralization of layer silicates and hydrated Fe/Mn oxides in microbial mats an electron microscopial study. Clays Clay Minerals, 1997, No. 45 (2), pp. 203—212.

Поступила в редакцию / Received 13.09.2021