## СВОБОДНАЯ ТРИБУНА

УДК 550.43, 553.986

DOI: 10.15372/KhUR2022374

EDN: UVWQGI

# Исследования аминокислотного, углеводородного и минерального состава мумиё Тывы

Д. А. БУШНЕВ[1,2], С. А. ОНДАР[2,3], С. Н. ШАНИНА[1]

[1]*Институт геологии, Коми научный центр УрО РАН, Сыктывкар (Россия)*

*E-mail: boushnev@geo.komisc.ru*

[2]*Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН, Кызыл (Россия)*

[3]*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск (Россия)*

(Поступила 08.02.21; после доработки 18.05.21)

## Аннотация

Мумиё – это продукт природного происхождения, представляющий собой сложную смесь органических соединений и проявляющий в ряде случаев физиологическую активность. В России широко известно алтайское мумиё, тувинское изучено существенно меньше. Представлены данные о его местоположении в Республике Тыве, элементном составе, изотопном составе углерода, спектре аминокислот, а также о совместно находимых с мумиё минеральных образованиях. Исследованное мумиё представляет собой продукт жизнедеятельности мелких грызунов, подвергшийся аквапереносу, выветриванию и микробиологической переработке.

**Ключевые слова:** мумиё Тывы, состав аминокислот мумиё, ведделлит, элементный состав, изотопный состав углерода, происхождение мумиё

### ВВЕДЕНИЕ

Мумиё широко распространено в природе, оно сосредоточено в горных областях ниже снеговой линии. Выдвигались различные гипотезы его происхождения – от сомнительной связи с эндогенным углеродом [1] до вполне обоснованной экспериментальными данными биогенной концепции его формирования [2]. Ранее приводились сведения об исследовании состава аминокислот мумиё [3], изучении его микроэлементного состава.

В Тыве с 1950-х годов известны проявления так называемого озокерита или озокеритоподобного битума [4, 5]. Они широко упоминаются в фондовых геологических отчетах разных лет и приводятся в сводном перечне минерально-сырьевых ресурсов, выявленных на территории Республики Тывы, в разделе топливно-энергетического сырья, наряду с месторождениями каменных углей [6]. Наличие этих выходов так называемого озокерита позволяет некоторым исследователям выделять Кызылскую мульду, в пределах которой они описываются, в качестве

© Бушнев Д. А., Ондар С. А., Шанина С. Н., 2022

потенциально нефтеносной [7]. Но детальная геохимия этих образований слабо изучена, как и не доказана их связь с углеводородами горючих ископаемых нефтяного или угольного ряда.

В полевой сезон 2017 г. нами были обследованы обнажения с мумиё на горе Джарга (Чаргы) в Республике Тыве [5]. На правобережье р. Верхний Енисей в 30 км к западу от г. Кызыл, напротив устья р. Элегест под скальными выступами песчаников и алевролитов хербесской свиты нижнего карбона были обнаружены натеки темного маслянистого вещества. Это вещество прослеживается по трещинам вдоль скалы на протяжении 100 м вниз по течению в виде натеков, пленок и пятен на нижележащих породах. Натеки образуют на поверхности пород черные блестящие корочки, напоминающие битум, и обладают приятным медовым запахом. Были отобраны образцы породы, покрытой наиболее представительным слоем этого вещества. Исследованный образец представлен серо-зеленым алевролитом тонкозернистым (до алевроаргиллита) массивной текстуры. Скол неровный, чистый, без признаков битуминозного вещества.

Цель работы – исследование аминокислотного состава, минеральных включений и углеродоводов мумиё из месторождения в Республике Тыве.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цикл экспериментальных исследований состоял из экстракции кусочков образца породы хлороформом при комнатной температуре и анализа состава углеводородов [8]. Пленка темного цвета растворялась в теплой дистиллированной воде, при этом происходило выпадение осадка светлого цвета. Пленка на поверхности породы состояла не только из растворимого в воде мумиё, но и нерастворимых в воде минеральных частиц. Растворенное мумиё отделяли от осадка фильтрованием на бумажном фильтре, переносили в выпарительную чашу и упаривали на водяной бане. Для дальнейших исследований брали осадок и мумиё.

Структуры минеральных видов изучали методом рентгенофазового анализом (РФА) с помощью дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu, Япония, Cu-анод, сила тока 30 мА, напряжение 30 кВ, фильтр Ni, шаг сканирования 0.05° по 2θ, скорость съемки 1 град/мин).

Элементный анализ керогена проведен с использованием элементного анализатора (CHNS-O) EA 1110 (CE Instruments, Италия).

Исследования изотопного состава углерода (ИСУ) керогена производились с использованием масс-спектрометра Delta V Advantage (Thermo Electron, Германия), сопряженного с элементным анализатором Flash EA, погрешность определения величины $\delta^{13}C$ составляет 0.15 ‰.

ИК-спектры регистрировали с помощью ИК Фурье-спектрометра “Инфралюм ФТ-02” (Люмекс, Россия) с использованием таблетирования растертого керогена с KBr (навеску образца 2.5 мг смешивали с 800 мг KBr). Запись спектров производили с шагом 4 $см^{-1}$ в интервале волновых чисел 4000–400 $см^{-1}$.

Анализ аминокислотного состава выполняли по методике [9].

Для извлечения аминокислот образец подвергли гидролизу в растворе 6 М HCl (12 ч, 105 °С). К гидролизату добавляли внутренний стандарт (*L*-норвалин). После фильтрования на стеклянном фильтре и отгонки гидролизат перерастворяли в растворе 0.05 М HCl. Очистка гидродизата проводилась на колонке, заполненной сорбентом Dowex 50W X8 (катионообменник), который предварительно промыли 25 мл раствора 0.01 М HCl. Элюирование аминокислот осуществляли с помощью 25 мл раствора 2.5 М $NH_4OH$. Полученный раствор вновь отгоняли на роторном испарителе при температуре 45 °С. Затем аминокислоты этерифицировали пентафторпропионовым (PFP) ангидридом. Реакции этерификации проводили при температуре 110 °С. Полученные N-PFP изопропиловые эфиры аминокислот растворяли в дихлорметане и переносили в виалы для хроматографии.

Анализ этерифицированных аминокислот выполняли с помощью газового хроматографа GC-17A (Shimadzu, Япония) с пламенно-ионизационным детектором. Для разделения *D*- и *L*-энантиомеров использовали капиллярную колонку Chirasil-L-Val (длина 50 м, внутренний диаметр 0.25 мм). В качестве газа-носителя применяли гелий. Температура испарителя 250 °С, температура пламенно-ионизационного детектора 275 °С. Анализ проводили при следующих условиях программирования температуры термостата колонок: 4 мин в изотермическом режиме при температуре 90 °С, затем подъем температуры до 210 °С со скоростью 2 °С/мин. Время анализа 70 мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракция покрытых темно-коричневым веществом пород смесью этанол/бензол (1 : 1 по

объему) приводила к получению экстракта, состоящего из нескольких фаз, названных авторами [5] светлым и темным озокеритом; отмечался характерный запах меда для светлого озокерита и "прогоркшего" меда для темного озокерита. По-видимому, светлый озокерит соответствовует детально изученному в [8] экстракту в хлороформе, а темный озокерит – водному экстракту (мумиё). Сопоставление данных элементного анализа мумиё, полученного нами и ранее другими авторов, это подтверждает. Так, по нашим результатам, содержание C, H и N составляет по среднему из трех измерений 28.3, 4.3 и 4.1 %, а по данным [5] – 35–37, 6–7 и 6–10 % соответственно.

Исследование изотопного состава углерода мумиё дало значение $\delta^{13}C$, равное −22.9 ‰, что неотличимо от результатов Э. М. Галимова [2], приводящего значения $\delta^{13}C$ исследованных им образцов мумиё и содержащих мумиё продуктов в интервале (−26.5)–(− 21.0) ‰ (9 образцов).

Общее содержание аминокислот в образце составляет 82.4 мг/г сухой навески (8.2 %). Среди аминокислот доминируют глутаминовая и аспарагиновая кислоты, глицин, серин и треонин (табл. 1), которые относятся к важнейшим аминокислотам растительных и животных белков.

Идентифицированы *D*-аспарагиновая кислота, *D*-аланин и *D*-глутаминовая кислота. Известно, что клеточные стенки многих микроорганизмов содержат *D*-формы этих аминокислот [10]. Полученные высокие значения соотношения димеров *D*/*L* (0.1–0.23) указывают на интенсивную микробиологическую переработку материала [11].

Установлено присутствие β-аланина, который может образовываться как за счет разрушения дипептидов (карнозина и ансерина, входящих в состав нервной и мышечной ткани) в процессе метаболизма, так и в результате ферментативного декарбоксилирования аспарагиновой кислоты (в животных и микроорганизмах) [12].

В образце обнаружен 4-гидроксипролин, который обычно входит в состав белков соединительной ткани (коллагена и эластина) и выделяется из живого организма в свободном виде вместе с мочой [13].

Изучение экстракта в хлороформе [8] выявило, что он содержит преимущественно насыщенные углеводороды, о чем практически однозначно свидетельствует ИК-спектр. Хроматомасс-спектральный анализ показал, что в состав экстракта входят несколько *н*-алканов, метил- и диметилзамещенных алканов. Детальный анализ масс-спектров и характеристик удерживания анализируемых компонентов позволил идентифицировать изоалканы: 5-Me$C_{27}$, 3-Me$C_{27}$, 4-Me$C_{28}$, 5-Me$C_{29}$, 3-Me$C_{29}$, 3,7-diMe$C_{29}$, 13-Me$C_{31}$ (рис. 1).

Ранее проведенный анализ показал [8], что углеводороды, совместно находимые с мумиё, отличаются по составу от углеводородов, содержащихся в горючих ископаемых. Вероятно, что эти углеводороды были сконцентрированы в мумиё благодаря аквапереносу и выветриванию углеводородов растительного происхождения через промежуточное накопление в помете мелких грызунов либо связано с продуктами жизнедеятельности или биомассой насекомых. Против гипотетической связи углеводородов, совместно находимых с мумиё, с углеводородами горючих ископаемых выступает их состав: неполный ряд *н*-алканов, отсутствие углеводородов, имеющих углеродный скелет стеранов или гопанов, огромные концентрации весьма нетипичных для каустобиолитов метилзамещенных алканов [8].

Изучение светлого осадка методом РФА позволило установить наличие в нем нескольких основных минеральных фаз – кварц, полевой шпат, слюда, хлорит и ведделлит. Если первые четыре минерала соответствуют составу породы, являющейся носителем мумиё, то ведделлит – дигидрат оксалата кальция – к минералам породы-субстрата не относится, а, по-видимому, связан с самим мумиё. Ведделлит входит в состав мочевых оксалатных камней [14], а их образование может определяться рядом факторов, среди которых как патогенные, так и обусловленные питанием.

Многочисленные работы, посвященные мумиё, его составу и происхождению, опубликованы М. И. Савиных как лично, так и в соавторстве [1, 15, 16]. Результаты исследований именно тувинского мумиё представлены в работах [15, 16]. По этим результатам доминирующими углеводородами в составе экстракта в хлороформе являются *н*-алканы состава $C_{25}$, $C_{27}$ и $C_{31}$ [15] или $C_{27}$, $C_{29}$, $C_{31}$ и $C_{33}$ [16]. Авторы указывают на незначительную нефтяную составляющую в составе углеводородов и связывают состав *н*-алканов с современной высшей растительностью. М. И. Савиных проделана огромная работа по систематизации данных о мумиё, исследованы многие местонахождения этого интересного биогеохимического объекта [1], при этом вопрос происхождения мумиё в его представлении решается диаметрально противоположным нашему, а именно: связью мумиё с дегазацией

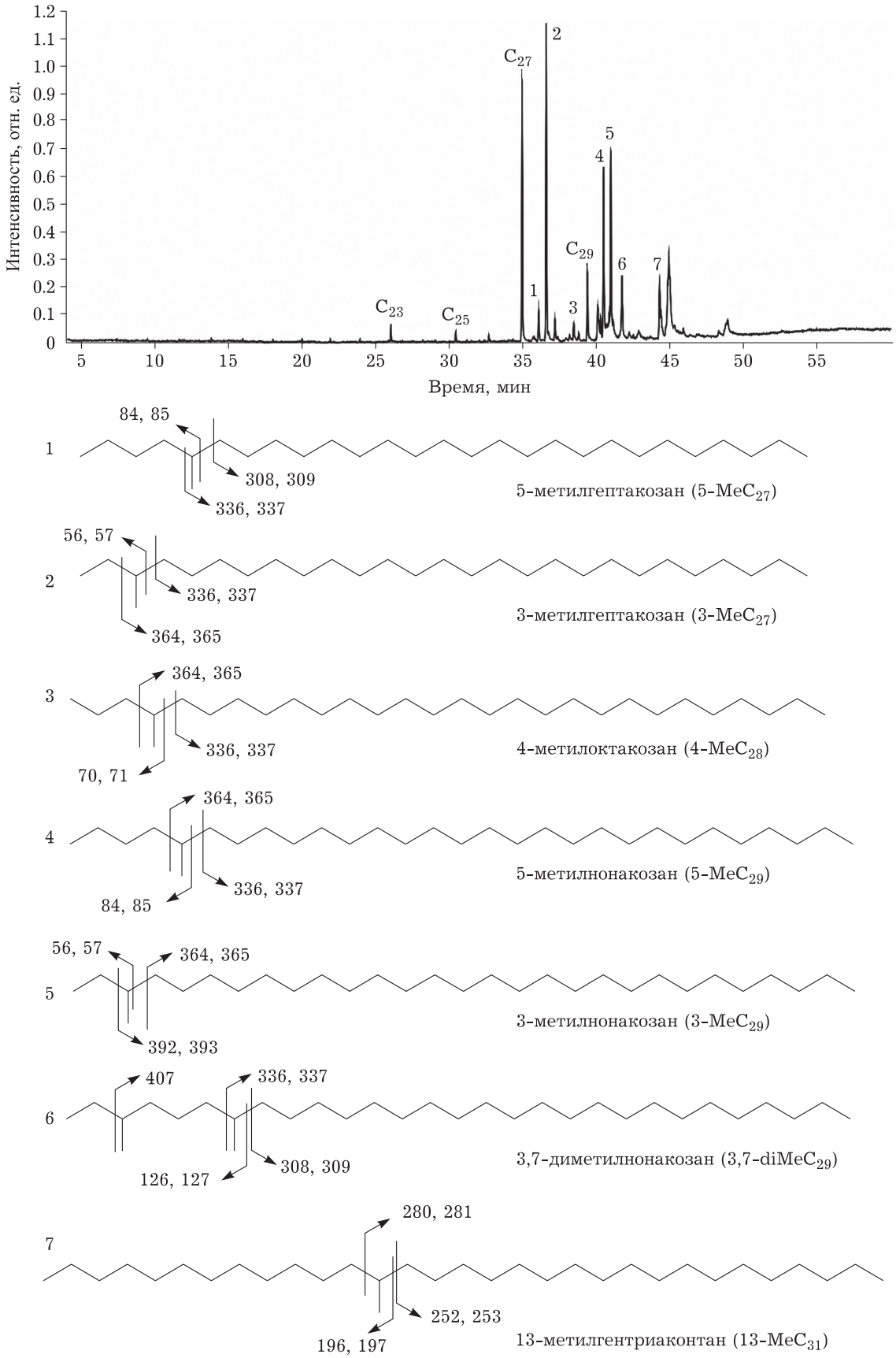


Рис. 1. Масс-хроматограмма по общему ионному току и структура изоалканов, идентифицированных в составе хлороформенного экстракта породы, содержащей мумиё (по данным [8]). $C_{(число)}$ – пики *н*-алканов.

ТАБЛИЦА 1

Результаты анализа аминокислот мумиё

| Аминокислота | Содержание | |
|---|---|---|
| | мг/г навески | % |
| *D*-Аланин | 1.24 | 1.50 |
| *L*-Аланин[а] | 5.40 | 6.56 |
| *D*-Валин | – | – |
| *L*-Валин | 3.67 | 4.45 |
| *D*-Треонин | – | – |
| *L*-Треонин | 7.77 | 9.43 |
| Глицин | 7.75 | 9.41 |
| *D*-Аллоизолейцин | – | – |
| β-Аланин | 0.85 | 1.03 |
| *L*-Изолейцин | 2.78 | 3.37 |
| *D*-Лейцин | – | – |
| *D*-Пролин | – | – |
| *L*-Пролин | 4.94 | 6.00 |
| *D*-Серин | – | – |
| *L*-Серин | 7.18 | 8.71 |
| *L*-Лейцин | 4.47 | 5.43 |
| 4-Гидрокси-*L*-пролин | 1.36 | 1.65 |
| *D*-Аспарагиновая кислота | 1.00 | 1.21 |
| *L*-Аспарагиновая кислота[б] | 8.66 | 10.52 |
| *D*-Метионин | – | – |
| *L*-Метионин | +* | +* |
| *D*-Фениналанин | – | – |
| *L*-Фениналанин | 2.68 | 3.25 |
| *D*-Глутаминовая кислота | 1.29 | 1.57 |
| *L*-Глутаминовая кислота[в] | 12.76 | 15.50 |
| *D*-Тирозин | – | – |
| *L*-Тирозин | 5.84 | 7.09 |
| *D*-Лизин | – | – |
| *L*-Лизин | 2.73 | 3.31 |
| **Сумма** | **82.37** | **100.00** |

*Примечание.* Прочерк – не обнаружено.
* Не рассчитывался.
[а] $D/L = 0.23$.
[б] $D/L = 0.11$.
[в] $D/L = 0.10$.

Земли и углеводородами нефтяного ряда. Связывать же углеводороды нефтяного ряда с абиогенным источником неверно, так как эти углеводороды имеют очевидные признаки связи со структурами живого вещества и изменяются в геологической летописи параллельно с развитием организмов продуцентов. В пользу наиболее широко признанной точки зрения о происхождении мумиё из (преимущественно) отходов мелких грызунов свидетельствуют данные: о датировках мумиё [2]; о составе углеводородов, отличающихся от нефтяных [8, 15, 16]; наши новые данные о составе аминокислот, радикально отличающихся от изученных аминокислот, которые в небольших концентрациях присутствуют в нефтяных объектах, например твердых битумах и керогене [17, 18]; а также о непосредственном нахождении мумиё в первичном залегании в смеси с копролитами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованный образец натеков коричневого цвета на поверхности горной породы, отобранный в Республике Тыве, представляет собой мумиё – продукт незначительной микробиологической переработки, аквапереноса и выветривания продуктов жизнедеятельности (вероятно) мелких грызунов. В пользу этого вывода свидетельствуют насыщенность образца аминокислотами животного и бактериального происхождения, наличие в спектре аминокислот 4-гидроксипролина, выделяемого с мочой. Кроме того, в мумиё присутствует минеральная примесь – ведделлит (дигидрат оксалата кальция), который, возможно, образуется из мочи и является компонентом оксалатных мочевых камней.

Обнаружение высоких концентраций аминокислот способствует заключению о вероятной высокой биологической активности изученной субстанции, а значит, о перспективах исследования мумиё Тывы на предмет лечебного использования.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар) Б. М. Макееву за проведение рентгенофазового анализа, Е. А. Тумановой за проведение элементного анализа, И. В. Смолевой за исследования изотопного состава, М. Ф. Самотолковой за проведение исследований методом ИК-спектроскопии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Савиных М. И. Все о мумие (материалы и результаты). Новокузнецк: Кузнецкая крепость, 1999. 81 с.
2 Галимов Э. М., Кодина Л. А., Власова Л. Н., Велюханова Т. К., Базилевская О. Л. К геохимии мумие // Геохимия. 1986. № 10. С. 1494–1505.
3 Kiseleva T. L., Frolova L. N., Baratova L. A., Baibakova G. V., Ksenofontov A. L. Study of the amino acid fraction of dry mumijo extract // Pharm. Chem. J. 1998. Vol. 32, No. 2. P. 103–108.
4 Миронов С. И., Соколова М. Н. О “горном масле” Тувы (Полевые исследования нефтеносности территории Тувы) // Труды Ин-та нефти АН СССР. 1955. Т. 8. С. 3–7.
5 Соколова М. Н., Миронов С. И. Признаки нефтеносности в Туве / Пуцилло В. Г., Миронов С. И., Соколова М. Н. Неф-

ти и битумы Сибири. М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1958. С. 222–243.

6 Лебедев Н. И. Минерально-сырьевые ресурсы Тувы: Краткая характеристика месторождений полезных ископаемых / отв. ред. В. И. Лебедев. М.: Изд. дом Акад. Естествознания, 2013. 408 с.

7 Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (третье поколение). Серия Алтае-Саянская. Лист M-46 – Кызыл. Объяснительная записка. СПб.: Картфабрика ВСЕГЕИ, 2008. 349 с. + 8 вкл. (Минприроды России, Роснедра, ФГУП “ВСЕГЕИ”, ФГУГП “Красноярскгеолсъемка”).

8 Бушнев Д. А., Ондар С. А. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация углеводородов, ассоциированных с мумиё в Тыве // Масс-спектрометрия. 2020. Т. 17, № 3. С. 192–196.

9 Шанина С. Н., Голубев Е. А. Аминокислоты в шунгитах Карелии // Геохимия. 2010. № 9. С. 972–987.

10 Lee C., Bada J. L. Dissolved amino acids in the equatorial Pacific, the Sargasso Sea and Biscayne Bay // Limnol. Oceanog. 1977. Vol. 22. P. 502–510.

11 Котик О. С., Шанина С. Н. Органическое вещество осадков и пород низких стадий литификации Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна (углепетрография, битумоиды, аминокислоты) // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2019. Т. 14, № 1. С. 1–28.

12 Cowie G. L., Hedges J. I. Sources and reactivities of amino acids in a coastal marine environment // Limnol. Oceanog. 1992. Vol. 37, No. 4. P. 703–724.

13 Lowry M., Hall D. E., Brosnan J. T. Hydroxiproline metabolism by the rat kidney: Distribution of renal enzymes of hydroxyproline catabolism and renal of hydroxyproline to glycine and serine // Metabolism. 1985. Vol. 34, No. 10. P. 955–961.

14 Каткова В. И., Шанина С. Н. Хиральные соединения в уролитах // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2019. № 4 (292). С. 38–41.

15 Савиных М. И., Серебренникова О. В. Мумиеносность Алтае-Саяно-Хангайского континентального свода // Региональная геология и металлогения. 2011. № 46. С. 98–104.

16 Савиных М. И., Николаева Т. Л., Серебренникова О. В., Кадычагов П. Б. Новые данные по мумие Тувы // Материалы Междунар. науч.-практ. конф. “Наследие народов Центральной Азии и сопредельных территорий: изучение, сохранение и использование”, Кызыл, 9–10 сентября 2009 г., в 2-х ч. Ч. II. С. 195–200.

17 Шанина С. Н., Бушнев Д. А. Изотопный состав углерода аминокислот твердых битумов // Доклады Акад. наук. 2014. Т. 456, № 5. С. 586–590.

18 Шанина С. Н., Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С. Аминокислотный состав сланцев доманика // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 8 (260). С. 27–32.