



## Изменение аминокислотного состава природных углеродистых веществ и некоторых синтетических аналогов в ряду карбонизации

С. Н. Шанина, Е. А. Голубев, О. Е. Амосова

ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар,  
shanina@geo.komisc.ru, yevgenyGolubev74@mail.ru, aoe130773@mail.ru

Исследован состав аминокислот в природных твердых битумах, графитах и некоторых синтезированных углеродистых веществах. Установлено, что с ростом температуры формирования природных углеродистых веществ происходит снижение содержания аминокислот. С ростом степени преобразованности в ряду карбонизации (дегидрогенизации) происходит постепенное увеличение содержания алифатических аминокислот, в основном за счет глицина, аланина и лейцина. Выявленные изменения аминокислотного состава природных углеродистых веществ связаны с генезисом исходного ОВ, а также с содержанием углеродистого вещества и его взаимодействием с минеральной составляющей.

Показано, что выделение доминирующих индивидуальных аминокислот без привлечения статистических методов не позволяет наглядно различать некоторые типы углеродистых веществ. При этом статистическими методами было выделено множество аминокислот, значимо разделяющих все изученные типы твердых природных битумов и графитов.

**Ключевые слова:** природные твердые битумы, графиты, стеклоглерод, сажа, аминокислоты, критерий Манна – Уитни, обобщенный дискриминантный анализ, деревья классификации.

## Alteration in amino acid composition of natural solid bitumens and some synthesized carbonaceous materials in the carbonization sequence

S. N. Shanina, Ye. A. Golubev, O. Ye. Amosova

Institute of Geology of Komi SC of RAS, Syktyvkar, Russia

Amino acids are important records of geochemical processes in sedimentary rocks. The knowledge about changing the composition of amino acids is important for our understanding of genetics of organic compounds in the geological records. In the presented work, compositions of amino acids in natural solid bitumens, graphites and some synthesized carbonaceous materials were investigated. We determined that the content of amino acids decreases with increasing temperature of the formation of natural carbonaceous substances. The content of aliphatic amino acids gradually increases with increasing degree of transformation in the carbonization (dehydrogenation) series, mainly due to glycine, alanine and leucine. The revealed changes in the amino acid composition of natural carbonaceous substances are associated with the genesis of the initial organic matter, as with as the content of carbonaceous matter and its interaction with the mineral component.

We showed that the selection of dominant individual amino acids without involvement of statistical methods did not allow distinguishing some types of natural carbonaceous materials. At the same time, lots of amino acids were identified by statistical methods, statistically significantly distinguishing all the studied types of solid natural bitumen and graphite.

**Keywords:** natural solid bitumens; graphites; aminoacids; glassy carbon, carbon black Mann – Whitney U test; Generalized Discriminant Analysis, Classification Trees Method.

### Введение

Твердые битумы широко распространены в природе и отличаются разнообразием химического состава и свойств. При этом их классификации в основном опираются на эмпирические вещественно-геолого-генетические характеристики, поскольку их структурные исследования затруднены атомарной и молекулярной разупорядоченностью [7, 21]. На сегодня исследователями активно используются несколько классификаций природных битумов [10, 27, 31, 33, 34]. Для диагностики углеродистого вещества в рамках этих классификаций используется совокупность признаков, включающих химические и физические свойства. Ключевую роль играет химический состав, прежде всего атомные соотношения С/О и С/Н, характеризующие

карбонизацию и дегидрогенизацию углеводородного вещества в ходе преобразования. Однако битумы с разными условиями залегания часто имеют сходные признаки, что затрудняет установление их генетического типа, а при средних и высоких стадиях преобразования генетические следы зачастую вообще стираются [12]. В связи с этим поиски дополнительных параметров, которые могут быть использованы как для понижения процессов образования битумов, так и для их диагностики, остаются актуальными.

В элементном составе природных твердых битумов постоянно присутствует азот, причем его содержания в подобных объектах иногда достигают нескольких процентов. Одними из важнейших азотсодержащих компонентов живого вещества и природных объ-

**Для цитирования:** Шанина С. Н., Голубев Е. А., Амосова О. Е. Изменение аминокислотного состава природных углеродистых веществ и некоторых синтетических аналогов в ряду карбонизации // Вестник геонаук. 2022. 8(332). С. 25–37. DOI: 10.19110/geov.2022.8.3.

**For citation:** Shanina S. N., Golubev Ye. A., Amosova O. Ye. Alteration in amino acid composition of natural solid bitumens and some synthesized carbonaceous materials in the carbonization sequence. Vestnik of Geosciences, 2022, 8(332), pp. 25–37, doi: 10.19110/geov.2022.8.3.



ектов являются аминокислоты (АК). Присутствие аминокислот установлено в органическом веществе многих осадочных отложений и горных пород. Их сохранение в подобных объектах связано со способностью АК входить в структуру органических веществ и образовывать устойчивые связи с минеральными компонентами. Исследования показывают, что некоторые аминокислоты могут сохраняться даже при температурах выше 300 °С [35], особенно если они входят в состав полимерных компонентов органического вещества или образуют устойчивые органоминеральные комплексы [22]. При этом термальное воздействие способствует не только распаду аминокислот (прежде всего имеющих сложное строение), но и их образованию за счет реакций вторичного синтеза [1, 17].

Ранее для твердых битумов не проводились детальные сравнительные исследования изменения аминокислотного состава в последовательности карбонизации (дегидрогенизации). Работы по этой тематике сводились к изучению высокоуглеродистых пород докембрийского возраста (шунгитов и графитов), а основной целью этих исследований являлось установление источника происхождения идентифицированных АК [22, 32]. В ходе изучения аминокислотного состава в геологических объектах нами накоплен аналитический материал для различных твердых углеродистых веществ (УВ) — от асфальтитов до шунгитов [1, 16, 17, 23]. Изучение аминокислотного состава асфальтитов, керитов [16] и шунгитов [17] показало, что аминокислоты в органических минералоидах могут быть как наследованы от исходного органического вещества, так и синтезированы в процессах разрушения и новообразования аминокислот.

Основными задачами данного исследования являлись:

- определение качественного и количественного состава аминокислот в природных твердых битумах и их синтетических аналогах и выделение в них доминирующих аминокислот;
- выявление возможного изменения аминокислотного состава с ростом степени преобразованности в ряду карбонизации и температур формирования твердых битумов, а также в зависимости от исходного источника органического вещества;
- проверка статистической значимости различий аминокислотного состава разных типов природных УВ с помощью критерия Манна — Уитни, метода «дерева классификации» и обобщенного дискриминантного анализа.

### Объекты исследования

Объекты исследований — образцы из ряда карбонизации (дегидрогенизации) природных твердых битумов — асфальтиты, кериты, антраксолиты и шунгиты I разновидности, природные графиты, а также стеклоуглерод и технический углерод (сажа), кото-

рые являются структурными аналогами шунгитов и антраксолитов [29].

Образцы были разделены на группы в соответствии с их физико-химической диагностикой по классификации В. А. Успенского [10] и происхождением (табл. 1). В первую группу вошли жильные и вкрапленные асфальтиты Тимано-Печорской провинции (ТПП); во вторую — кериты ТПП; в третью — высшие антраксолиты Новой Земли и Казахстана; в четвертую — шунгиты I разновидности из Карелии; в пятую — угольные графиты Таймыра и Кольского полуострова, в шестую — образцы технического углерода (сажа) Сосногорского ГПЗ и в седьмую — синтезированный стеклоуглерод марки «СУ-2000».

Все рассмотренные асфальтиты и кериты генетически связаны с нефтями. Битумы Тимано-Печорского бассейна локализованы в эродированных сводовых поднятиях и образуют погребенные залежи под поверхностями размывов (Ижемское, Бадъяльское, Войское месторождения) либо естественные выходы не крупных скоплений и проявлений битумов (Акимьяльское и Нижнеомринское проявления). Данные по структуре, химическому и минералогическому составу асфальтитов и керитов ТПП приведены в работах [9, 17]. Температуры образования керитов более высокие, чем асфальтитов, и составляют 200–300 °С [5, 7, 15].

Проявления антраксолитов Новой Земли, сопряженные с сульфидным оруденением в доломитолитах и известняках среднего девона, связаны с различными типами высокотемпературной гидротермальной минерализации. Детальное описание строения и минерализации этих объектов приведено в работе [9]. Новоземельские антраксолиты относят к нафтидо-нафтоидам, в качестве источника их образования рассматриваются нефтяные углеводороды, которые находились в отложениях на пути мигрирующих гидротермальных растворов. Температуры образования антраксолитов оцениваются от ~300 °С для Павловского рудопоявления до ~350 °С за его пределами<sup>1</sup>.

Антраксолиты золотосульфидного месторождения Бакырчик (Кызыловская зона, Восточный Казахстан) были сформированы в результате высокотемпературных гидротермальных процессов при температуре около 350 °С. Месторождение расположено в центральной части Зайсанской складчатой системы и приурочено к черносланцевой толще, в пределах которой углеродсодержащие осадочные и вулканогенно-осадочные породы подверглись динамическому и гидротермальному воздействию. Источником антраксолита послужило метаморфизованное органическое вещество сапропелевой природы [3, 8].

Условия образования шунгитов I разновидности разных проявлений Карелии существенно отличаются [11]. Шунгиты проявлений Шуньга и Чеболакша образовались в результате выжимания битумов при динамометаморфизме с заполнением межпластовых трещин. На проявлениях Максово и Загогино образова-

<sup>1</sup> Ильченко В. О. Минералого-геохимические особенности и условия формирования полиметаллических руд Павловского месторождения: Арх. Новая Земля: Дис. ... канд. геол.-мин. наук. СПб., 2004. 163 с.

<sup>1</sup> Ilchenko V. O. *Mineralogo-geokhimicheskie osobennosti i usloviya formirovaniya polimetallicheskikh rud Pavlovskogo mestorozhdeniya: Arh. Novaya Zemlya* (Mineralogical and geochemical features and conditions for the formation of polymetallic ores of the Pavlovskoye deposit: Arkh. Novaya Zemlya). D.Sc. thesis, St. Petersburg, 2004, 163 p.



Таблица 1. Характеристика образцов углеродистых веществ

Table 1. Brief characteristics of the samples

№ группы Group No.	№ обр. Sample No.	Название УВ HC Description	Местоположение и тип залегания УВ HC location and type of occurrence
1	1	асфальтит asphaltite	ТПП, Ижемское месторождение; обр. И-1, жильный TRP, Izhma deposit; sample I-1, veined
	2	«	ТПП, Ижемское месторождение; обр. Ш-19; жильный TRP, Izhma deposit; sample Sh-19; veined
	3	«	ТПП, Акимьельская площадь; обр. Ш-21; вкрапленный TRP, Akimyelskaya area; sample Sh-21; interspersed
	4	«	ТПП, р. Нижняя Омра; обр. СШ-33; вкрапленный TRP, r. Lower Omra; sample Sh-33; interspersed
	5	«	ТПП, р. Нижняя Омра; обр. СШ-61; вкрапленный TRP, r. Lower Omra; sample Sh-61; interspersed
	6	«	ТПП, р. Нижняя Омра; обр. СШ-6; вкрапленный TRP, r. Lower Omra; sample Sh-6; interspersed
	7	«	ТПП, р. Нижняя Омра; обр. СШ-34; вкрапленный TRP, r. Lower Omra; sample Sh-34; interspersed
	8	«	ТПП, р. Нижняя Омра; обр. СШ-46; вкрапленный TRP, r. Lower Omra; sample Sh-46; interspersed
	9	«	ТПП, р. Нижняя Омра; обр. СШ-53; вкрапленный TRP, r. Lower Omra; sample Sh-53; interspersed
2	10	керит kerite	ТПП, скв. Бадъель, обр. Ю-6; жильный TRP, well Badyel, sample Yu-6; veined
	11	тиокерит tiokerite	ТПП, скв. Бадъель, обр. Ю-7; жильный TRP, well Badyel, sample Yu-7; veined
	12	керит высший higher kerite	ТПП, Войское месторождение; обр. Г-28; жильный <sup>a</sup> TRP, Voyskoye deposit; sample G-28; residential <sup>a</sup>
3	13	антраколит высший higher anthraxo- lite	Новая Земля, Павлово, доломитолиты за пределами рудопоявления; обр. А-9232; вкрапленный <sup>b</sup> Novaya Zemlya, Pavlovo, dolomitolites beyond the ore occurrence; sample A-9232; interspersed <sup>b</sup>
	14	«	Новая Земля, рудопоявление Перья; обр. ПР-1; вкрапленный <sup>b</sup> Novaya Zemlya, Perya ore occurrence; sample PR-1; interspersed <sup>b</sup>
	15	«	Новая Земля, рудопоявление Павлово; обр. А-5/1; вкрапленный <sup>b</sup> Novaya Zemlya, Pavlovo ore occurrence; sample A-5/1; interspersed <sup>b</sup>
	16	«	Новая Земля, рудопоявление Павлово, известняки за пределами рудопоявления; обр. А-5/2; вкрапленный <sup>b</sup> Novaya Zemlya, Pavlovo ore occurrence, limestones outside the ore occurrence; sample A-5/2; interspersed <sup>b</sup>
	17	«	Казахстан, месторождение Бакырчик; обр. ГС-1/1; вкрапленный Kazakhstan, Bakyrchik deposit; sample GS-1/1; interspersed
4	18	шунгит I shungite I	Карелия, месторождение Шуньга; обр. Г-6; жильный; на границе с вмещающей породой Karelia, Shunga deposit; sample G-6; veined; on the border with the host rock
	19	«	Карелия, месторождение Шуньга; обр. Г-27; жильный Karelia, Shunga deposit; sample G-27; veined
	20	«	Карелия, месторождение Нигозеро; обр. Г-2; вкрапленный Karelia, Nigozero deposit; sample G-2; interspersed
	21	«	Карелия, месторождение Максово; обр. Г-7; жильный Karelia, Maksovo deposit; sample G-7; veined
	22	«	Карелия, месторождение Захогино; обр. Г-21; вкрапленный Karelia, the Zazhogino deposit; sample G-21; interspersed
	23	«	Карелия, месторождение Чеболакша (берег); обр. Г-18; жильный Karelia, Chebolaksha deposit (shore); sample G-18; veined
	24	«	Карелия, месторождение Чеболакша (из под воды); обр. Г-20; — жильный Karelia, Chebolaksha deposit (under water); sample G-20; veined

Продолжение таблицы 1  
Table 1 continued

№ группы Group No.	№ обр. Sample No.	Описание УВ HC Description	Местоположение и тип залегания УВ HC location and type of occurrence
5	25	графит graphite	полуостров Таймыр, месторождение Сэрэген; обр. СР-2 <sup>с</sup> Taimyr Peninsula, Seregen deposit; sample SR-2 <sup>c</sup>
	26	«	полуостров Таймыр, месторождение Сэрэген; обр. СР-4 <sup>с</sup> Taimyr Peninsula, Seregen deposit; sample SR-4 <sup>c</sup>
	27	«	Кольский полуостров, проявление Петспакаша; обр. М-1/2 <sup>с</sup> Kola Peninsula, Petspaksha occurrence; sample M-1/2 <sup>c</sup>
6	28	сажа soot	Сосногорский ГПЗ, обр. Ю-3; канальная Sosnogorsk GPP, sample Yu-3; canal
	29	«	Сосногорский ГПЗ, обр. Ю-4; печная Sosnogorsk GPP, sample Yu-4; oven
7	30	стеклоуглерод glass carbon	Новочеркасский ЭЗ, марка «СУ-2000», обр. Ст-1 Novocherkassk EP, brand SU-2000, sample St-1

*Примечание.* ТПП — Тимано-Печорская провинция; ГПЗ — газоперерабатывающий завод; ЭЗ — электродный завод. Образцы предоставлены: а — О. В. Мартиросян, б — В. О. Ильченко, с — Т. Г. Шумиловой.

*Note.* TPP — Timan-Pechora province; GPP — gas processing plant; EP — electrode plant. Samples provided by: a — O. V. Martirosyan, b — V. O. Ilchenko, c — T. G. Shumilova.

ние шунгитов связано с термальным возгоном на контакте с вулканической интрузией, причем шунгиты Жагоино были затем переотложены в кварц-хлорит-альбитовой жиле. Высокоуглеродистый шунгит проявления Нигозеро сформировался в результате высвобождения миграционного органического вещества из ловушек (трещин, полостей), вскрывавшихся после разрушения шунгитоносных пород, и его переотложения в составе терригенного материала [11]. В качестве исходного вещества шунгитового углерода Карелии чаще всего рассматриваются метаморфизованные сапропелевые водоросли [12]. Температуры формирования высокоуглеродистых шунгитов — от 330 °С для Шунги до 550–600 °С для Максово и Жагоино [4, 11]. Причиной отсутствия полноценной графитизации шунгитов при довольно высоких температурах их образования являются недостаточное давление и влияние примесей [11]. В частности, полноценный рост графитовых кристаллитов мог быть остановлен на стадии наноразмерных стопок оксидированием краев графеновых сеток, что блокировало краевые углеродные атомы и препятствовало формированию больших по размеру фрагментов графеновых стопок и в дальнейшем графита [18]. Подтверждением этой гипотезы является относительно высокое содержание кислорода в шунгитах.

Изученные асфальтиты из гипергенной последовательности карбонизации (дегидрогенизации) образуются из нефти при гидротермальном нагреве и представляют собой нафтиды. Кериты и антраксолиты — представители метаморфической последовательности карбонизации (дегидрогенизации) с повышенным содержанием углерода в сравнении с асфальтитами. Изученные кериты являются нафтидами, а источник высших антраксолитов либо преобразованное нефтяное вещество (нафтидо-нафтоид), либо са-

пропелевое органическое вещество. При этом образование новоземельских высших антраксолитов происходило при сравнительно более низких температурах гидротерм, а карельских — при более высоких температурах зеленосланцевого метаморфизма и вулканических интрузий.

Графиты полуострова Таймыр образовались из углей в результате контактового метаморфизма, минимальная температура формирования графитовой фазы — 550 °С<sup>2</sup> [19]. Графит проявления Петспакаша (Кольский п-ов, Лапландский пояс) сформирован на стадии раннепротерозойского метаморфизма и имеет метасоматический генезис [2]. Предполагается, что источником углерода в метасоматитах частично являлось первичное органическое вещество пород, при решающем вкладе глубинного высококислотного флюида. Температуры формирования пород в Лапландском поясе составляют около 600 °С при давлении 450–550 МПа.

Методика получения технического углерода на Сосногорском ГПЗ и его структурно-вещественные характеристики подробно описаны [6]. При канальном методе получения технического углерода термическое разложение природного газа происходит при температуре около 800–900 °С, при печном методе газоздушная смесь разогревается до 1200–1250 °С.

Стеклоуглерод марки СУ-2000 получен путем карбонизации сетчатых полимеров — отверждения, пиролиза и высокотемпературной обработки при температуре 2000 °С [14]. Сетчатые полимеры представляют собой термореактивные смолы на основе фурилового спирта, который является производным фурфурола, получаемого при кислотнo-термической обработке различных сельскохозяйственных отходов и древесины.

<sup>2</sup> Вялов В. И. Петрология антрацитов и угольных графитов: Дис. ... докт. геол.-мин. наук. Ростов н/Д, 1999. 307 с.

<sup>2</sup> Vyalov V. I. *Petrologiya antracitov i ugolnyh grafitov* (Petrology of anthracites and coal graphites), D. Sc. thesis, Rostov-on-Don, 1999, 307 p.



## Методы исследования

Идентификация и определение содержания аминокислот в образцах выполнены на газовом хроматографе GC-17A (Shimadzu, капиллярная колонка Chirasil-L-Val). Для извлечения аминокислот из образцов применяли кислотный гидролиз в 6M HCl при 105 °C в течение 12 часов. Выделенные из гидролизата аминокислоты очищали от примесей и переводили в N-пентафторпропионовые изопропиловые эфиры соответствующих аминокислот. Определялись содержания D- и L-форм 14 аминокислот (аланин — Ala, валин — Val, глицин — Gly, изолейцин — Ile, лейцин — Leu, аспарагиновая кислота — Asp, глутаминовая кислота — Glu, треонин — Thr, серин — Ser, фенилаланин — Phe, тирозин — Tyr, пролин — Pro, лизин — Lys, метионин — Met). Подробно методика изложена в работе [17].

Статистическая обработка данных проведена с использованием программы Statistica 6.0. Статистический анализ проводился по абсолютным содержаниям 14 аминокислот. Использовался заданный уровень значимости 0.05. Критериями Краскела — Уоллиса и Манна — Уитни показаны различия природных углеродистых веществ по аминокислотному составу. Для выявления информативных аминокислот и построения по ним модели классификации природных углеродистых веществ были использованы непараметрические методы — обобщенный дискриминантный анализ (ОДА) и деревья классификации. Использование непараметрических статистических критериев и методов анализа данных обусловлено малыми объемами выборки образцов разных групп природных углеродистых веществ. Статистический анализ был применен только для пяти природных групп углеродистых веществ. Стеклоуглерод и технический углерод были исключены из анализа ввиду недостаточного количества образцов.

## Результаты и их обсуждение

### *Качественный и количественный состав аминокислот*

Наибольший разброс в содержании аминокислот установлен для асфальтитов (табл. 2). Причем в асфальтитах, вкрапленных в известняках, содержания аминокислот на порядок выше (0.21—0.88 мг/г образца), чем в образцах, заполняющих пустоты и трещины (0.04—0.06 мг/г). В керитах и антраксолитах содержания аминокислот меняются в пределах от 0.02 до 0.10 мг/г; в шунгитах I разновидности, графитах и стеклоуглероде они чуть меньше и составляют 0.02—0.07 мг/г. Наиболее низкие содержания аминокислот установлены в техническом углероде (менее 0.01 мг/г).

Ранее на примере шунгитов I разновидности было показано, что с ростом температуры формирования шунгитового вещества происходит снижение содержания аминокислот, что свидетельствует о разрушении АК под действием высоких температур [17]. Так, для образцов месторождений Максово и Чеболакша, на углеродное вещество которых температурное воздействие достигало 500—600 °C, характерны самые низкие содержания аминокислот среди всех изученных шунгитов I разновидности.

В асфальтитах среди индивидуальных аминокислот повышенные содержания установлены для сери-

на, глицина, глутаминовой кислоты и аланина. В керитах доминируют серин, глицин, глутаминовая кислота и фенилаланин. Образец тиокерита отличается появлением метионина — аминокислоты, содержащей серу.

В высших антраксолитах и шунгитах I разновидности более половины аминокислотного состава приходится на аминокислоты с алифатическими группами (глицин, аланин и лейцин), причем основная доля этих АК — новообразованные [17]. Также повышенные содержания АК характерны для серина и глутаминовой кислоты. Среди шунгитов I разновидности наиболее «специфический» состав АК установлен для перетолженного антраксолита месторождения Нигозеро, где преобладают аминокислоты с алифатическими и кислыми группами, резко увеличивается содержание пролина (до 10 %).

Ранее было показано, что основная часть АК в шунгитах образована при трансформации исходных аминокислот, а также за счет синтеза из газообразных продуктов в условиях повышенных температур формирования пород. В меньшей степени на аминокислотный состав повлияла контаминация шунгитового вещества с современными микроорганизмами. И только несколько аминокислот преимущественно простого строения, вероятно, унаследованы от исходного органического вещества шунгитовых пород [17].

В угольных графитах, как и в стеклоуглероде, доля алифатических аминокислот продолжает расти. От природных твердых битумов графиты и стеклоуглерод отличаются отсутствием или крайне низкими содержаниями АК с кислыми группами (аспарагиновая, глутаминовая кислоты) и высокой долей гидроксильных аминокислот (серин). Среди аминокислот доминируют глицин, аланин, лейцин и серин. Скорее всего, такой состав АК связан не только с высокими температурами образования этих соединений, но и с отличным от природных битумов первичным источником ОВ, основную долю которого составляло гумусовое вещество. Несмотря на то, что стеклоуглерод был получен в ходе химического синтеза, исходным материалом для него также служило растительное вещество, что, возможно, и объясняет присутствие в нем большого спектра аминокислот.

В техническом углероде было обнаружено только три аминокислоты: глицин, аланин и лейцин. Все они относятся к самым простым алифатическим аминокислотам и, вероятно, являются побочными продуктами, образующимися при термическом разложении природного газа.

В образцах установлено преобладание L-форм аминокислот (табл. 2), что подтверждает данные ранее проведенных исследований [17, 22, 32]. При этом показано, что преобладание L-форм аминокислот в высокопреобразованных природных объектах не является доказательством загрязнения образца современными микроорганизмами и что степень рацемизации аминокислот в природных объектах в значительной степени зависит от окружающей обстановки, в которой сохранялись аминокислоты [22]. Существуют экспериментальные работы, которые подтверждают отсутствие процессов рацемизации аминокислот при их взаимодействии с минеральной поверхностью [24, 25]. Кроме того, L-аминокислоты более склонны к по-

Таблица 2. Геохимическая характеристика изученных образцов  
Table 2. The content of amino acids in the studied substances

№ группы Group No.	№ образца Sample No.	Содержание, % Content, %		D/L АК	Содержание, мкг/г образца / Content, mk/g of sample													ΣАК, мг/г ΣАА, mg/g	
		С	Н		Ala	Val	Gly	Ile	Leu	Asp	Glu	Thr	Ser	Phe	Tyr	Pro	Lys		Met
1	1	76.3	0.9	—	5.2	2.4	9.5	0.1	1.6	1.4	2.6	н.о.	5.8	0.9	2.2	3.1	0.6	н.о.	0.035
	2	81.0	1.0	0.017	5.6	1.8	10.3	н.о.	4.5	3.3	6.9	н.о.	9.7	2.6	3.2	3.2	0.3	н.о.	0.051
	3	84.2	0.8	0.047	41.5	28.1	82.8	21.5	69.7	63.3	104	24.0	23.1	24.8	5.3	52.3	1.4	н.о.	0.541
	4	61.9	0.5	0.025	74.7	51.7	86.7	н.о.	58.7	60.2	71.0	1.3	43.7	41.0	6.9	47.3	4.8	3.3	0.551
	5	54.7	0.8	0.017	19.9	19.0	43.0	н.о.	19.2	19.1	22.7	н.о.	31.6	15.4	3.9	13.4	9.5	н.о.	0.216
	6	54.6	0.4	0.026	56.1	61.6	88.2	н.о.	58.1	93.3	76.1	н.о.	39.5	50.8	11.2	49.8	5.5	н.о.	0.590
	7	61.7	0.5	0.019	94.6	98.5	141	н.о.	90.3	98.7	122	0.4	75.9	107	10.3	59.8	6.4	н.о.	0.905
	8	60.3	0.6	0.037	90.6	32.3	88.8	12.1	58.2	123	109	39.9	65.4	28.9	24.0	49.0	25.9	н.о.	0.747
	9	74.0	0.4	0.027	27.7	8.2	39.2	4.5	15.1	28.9	25.9	13.0	47.4	9.3	н.о.	10.0	н.о.	н.о.	0.229
2	10	51.1	0.7	0.014	2.0	1.8	4.6	н.о.	2.5	2.1	6.2	0.1	3.8	2.6	0.8	2.1	0.1	н.о.	0.028
	11	45.3	0.5	0.017	1.3	1.1	3.9	0.3	1.8	1.3	3.3	0.1	2.8	3.2	1.3	1.3	0.8	0.7	0.023
	12	86.1	2.2	—	8.9	2.6	19.6	н.о.	3.7	7.3	12.8	н.о.	23.6	6.3	1.8	4.6	5.0	н.о.	0.096
3	13	92.5	2.1	0.006	3.3	1.4	8.2	н.о.	3.8	2.5	4.5	н.о.	5.9	1.0	н.о.	2.1	0.2	н.о.	0.032
	14	93.7	1.9	0.008	3.9	2.8	14.6	н.о.	10.1	9.4	24.6	0.2	10.5	1.3	0.8	4.4	0.3	0.7	0.083
	15	89.3	2.6	0.015	3.4	0.1	7.5	н.о.	3.4	2.7	5.0	0.2	6.0	0.7	1.0	2.5	0.3	н.о.	0.032
	16	91.2	2.3	0.015	7.4	1.8	8.7	н.о.	11.7	2.5	7.6	0.2	5.6	2.1	1.2	3.3	1.2	0.7	0.054
	17	85.3	2.7	0.007	4.2	0.1	9.2	н.о.	4.1	1.6	3.2	0.3	н.о.	1.4	0.5	1.9	0.4	0.8	0.028
	18	90.5	1.8	—	3.8	2.2	10.4	1.6	5.6	2.2	2.3	1.5	15.2	1.3	н.о.	1.6	н.о.	н.о.	0.047
	19	90.3	2	—	3.1	1.1	6.7	н.о.	1.7	2.3	3.1	н.о.	6.7	0.7	н.о.	1.5	н.о.	н.о.	0.036
4	20	89.3	2.1	0.006	8.6	2.9	11.7	1.6	5.1	6.0	8.6	3.0	7.4	0.6	0.6	6.4	1.5	н.о.	0.064
	21	96.4	0.6	—	3.4	1.7	5.8	0.6	1.6	0.8	1.5	н.о.	8.2	0.6	0.2	0.5	0.4	н.о.	0.023
	22	91.5	1.7	—	8.4	2.1	12.2	2.3	7.0	3.8	6.0	2.1	10.0	1.8	н.о.	5.2	н.о.	н.о.	0.060
	23	94.2	1.2	—	3.2	1.1	7.8	0.5	3.5	1.5	4.6	0.3	3.4	0.9	н.о.	2.4	н.о.	н.о.	0.029
	24	93.5	1.4	—	2.9	1.0	6.6	0.1	2.0	0.9	3.5	1.4	2.3	0.6	н.о.	1.9	н.о.	н.о.	0.025
	25	98.2	0.5	0.052	2.1	1.9	5.0	0.5	3.7	0.2	н.о.	0.4	7.9	1.7	н.о.	0.4	0.1	н.о.	0.023
5	26	98.6	0.5	0.067	12.4	3.0	16.7	0.3	11.0	0.3	0	0.9	20.5	5.4	н.о.	0.2	1.6	н.о.	0.072
	27	97.3	0.4	—	5.5	1.4	6.2	0.7	4.3	н.о.	н.о.	0.5	8.8	2.1	0.9	0.9	2.5	н.о.	0.033
	28	94.2	не опр.	—	2.7	н.о.	4.6	н.о.	0.6	н.о.	0.007								
6	29	93.5	не опр.	—	6.2	н.о.	6.0	н.о.	0.8	н.о.	0.009								
	30	99.1	0.2	—	2.5	2.1	8.3	7.0	6.0	0.2	н.о.	0.9	15.3	1.4	0.5	1.3	0.2	н.о.	0.045

Примечание. «н. о.» — аминокислота не обнаружена, ΣАК — общее содержание аминокислот, D — формы отсутствуют, «не опр.» — не определялось.  
Note. «н. о.» — amino acid not found, ΣАА — total content of amino acids, D — forms absent, «не опр.» — not defined.



лимеризации на поверхности минералов, в том числе на силикатах, чем D-формы [26, 36].

Таким образом, результаты исследования аминокислотного состава ожидаемо показали резкое отличие природных битумов и графита от технического углерода. С ростом температуры формирования углеродистых веществ растет содержание алифатических аминокислот, в основном за счет глицина, аланина и лейцина. Различия в составе аминокислот рассмотренных углеродистых веществ зависят прежде всего от соотношения в образцах углеродистого вещества и минеральной составляющей. Хорошо заметно, что в УВ с высокой долей углерода, образованных при температурах около 350 °С и выше, уменьшаются содержания кислых аминокислот при росте количества гидроксильных. Можно предположить, что на состав АК углеродистых веществ оказывает влияние и исходный состав органического вещества. Так, в шунгитах I разновидности, сформированных за счет сапропелевого ОВ, доля кислых аминокислот значительно выше, чем в веществах с гумусовым исходным материалом (угольные графиты).

Однако только по доминирующим аминокислотам невозможно наглядно отличить асфальтиты от керитов, высшие антраксолиты от шунгитов, а природные графиты от синтетического стеклоуглерода. В связи с этим нами была проведена оценка различий аминокислотного состава углеродистых веществ методами статистического анализа.

### Статистический анализ аминокислотного состава

#### Критерии Краскела – Уоллиса и Манна – Уитни

Критерием Краскела – Уоллиса выявлены статистически значимые ( $p < 0.05$ ) различия между пятью группами природных углеродистых веществ по содержаниям аминокислот Ala ( $H = 13.61$ ,  $p = 0.009$ ), Val ( $H = 13.62$ ,  $p = 0.009$ ), Gly ( $H = 13.19$ ,  $p = 0.010$ ), Leu ( $H = 10.63$ ,  $p = 0.031$ ), Asp ( $H = 15.78$ ,  $p = 0.003$ ), Glu ( $H = 15.66$ ,  $p = 0.004$ ), Ser ( $H = 11.92$ ,  $p = 0.018$ ), Phe ( $H = 17.67$ ,  $p = 0.001$ ), Tyr ( $H = 16.52$ ,  $p = 0.002$ ), Pro ( $H = 16.95$ ,  $p = 0.002$ ), Lys ( $H = 9.64$ ,  $p = 0.047$ ). Попарные сравнения пяти групп критерием Манна – Уитни с новым, пересчитанным критическим уровнем значимости 0.0051 показали, что ни одна аминокислота не различает попарно все исследуемые группы природных углеродистых веществ (табл. 3). Однако статистически значимые различия ( $p < 0.0051$ ) выявлены между асфальтитами и антраксолитами – по Ala, Val, Gly; между асфальтитами и шунгитами – по Ala, Val, Gly, Glu, Phe, Tyr, Pro. Попарное сравнение, выполненное для каждой группы природных углеродистых веществ с остальными четырьмя группами с новым, пересчитанным критическим уровнем значимости 0.0127, выявило следующие различия в содержаниях аминокислот. Асфальтиты статистически значимо отличаются от антраксолитов (по Ala, Val, Gly, Ser, Phe, Tyr, Pro), шунгитов (по Ala, Val, Gly, Asp, Glu, Ser, Phe, Tyr, Pro, Lys), угольных графитов (по Asp, Glu, Pro) и не имеют значимых отличий от керитов при попарном сравнении. Кериты не отличаются статистически значимо от других групп природных углеродистых веществ по аминокислотному составу на основании результатов их попарного сравнения с другими группами. Антрак-

солиты, шунгиты, угольные графиты имеют различия с асфальтитами, каждый по своему набору аминокислот (перечислены выше), при этом антраксолиты и шунгиты отличаются между собой по содержанию изолейцина. Тем не менее при парном сравнении все группы, за исключением пары «кериты – угольные графиты», имеют статистически значимые различия (для уровня значимости 0.05). Согласно достигнутым значениям двухстороннего уровня значимости эти две группы не имеют различий ни по одной аминокислоте, хотя для одностороннего  $p$  значимые различия есть по содержаниям нескольких аминокислот. Возможно, это связано с малым количеством образцов в выборках этих групп.

#### Обобщенный дискриминантный анализ

В данной работе применен обобщенный дискриминантный анализ (ОДА), поскольку исходные требования использования классического дискриминантного анализа, в частности требование нормального распределения [13], для аминокислот не выполняются.

С помощью ОДА установлено, что все изученные нами пять групп УВ различаются по аминокислотному составу. Наилучшая модель дискриминации природных углеродсодержащих материалов была получена методом «пошаговый с исключением», проведенным по абсолютным содержаниям (мг/г) 10 аминокислот Val, Gly, Ile, Leu, Asp, Glu, Ser, Phe, Tyr, Pro и их парным взаимодействиям, взятым в качестве исходных дискриминантных переменных. Во множество предикторов модели дискриминации вошли Gly, Ile, Leu, Phe, Tyr, Pro, Val\*Gly, Val\*Ile, Gly\*Ile, Gly\*Leu, Ile\*Leu, Val\*Asp, Gly\*Asp, Leu\*Asp, Val\*Glu, Leu\*Glu, Asp\*Glu, Asp\*Ser, Phe\*Tyr. По ним дискриминация между группами природных углеродсодержащих материалов высоко статистически значима (статистика лямбда Уилкса =  $2.45E-7$  при уровне значимости  $p = 6.1E-15$ ). Выявлено, что Gly, Ile, Val\*Gly являются самыми сильными идентификаторами принадлежности образцов к асфальтитам. Аминокислота Phe является единственным определяющим признаком отнесения к керитам. Leu, Val\*Asp, Val\*Glu – наиболее информативные признаки принадлежности к шунгитам. Для угольных графитов определяющее значение имеют взаимодействия пар аминокислот Ile\*Leu и Asp\*Glu. Первостепенное влияние на принадлежность образцов к асфальтитам, шунгитам и угольным графитам имеет аминокислота Tyr. Взаимодействия пар аминокислот Leu\*Glu и Phe\*Tyr наиболее информативны для шунгитов и угольных графитов. При этом ни одна из аминокислот и ни одно их парное произведение не являются определяющими признаками в установлении принадлежности образцов к антраксолитам.

Согласно Хи-квадрат-критерию для удаленных корней, первые три канонических корня (дискриминантные функции) статистически значимы. Это позволяет уменьшить размерность пространства исходных данных с 14 определяемых аминокислот до 3 статистически значимых канонических корня с максимальным сохранением информации о различиях в составе образцов разных типов углеродсодержащих веществ.

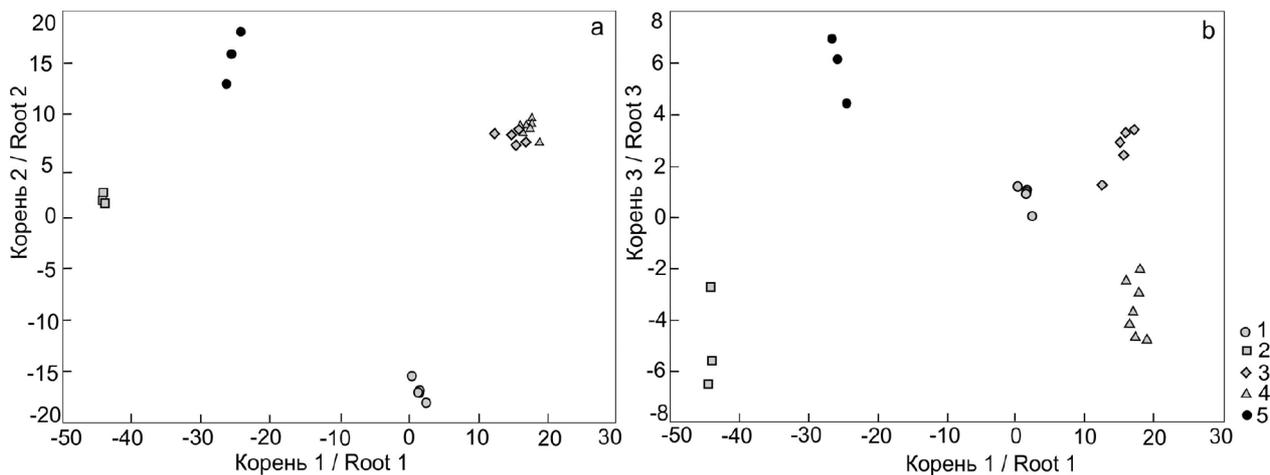
На рисунке 1, а фигуративными точками показано геометрическое расположение групп углеродистых

**Таблица 3.** Результаты расчета критерия Манна — Уитни для сравнения содержания аминокислот в образцах разных групп природных УВ  
**Table 3.** Results of Mann — Whitney test calculation for comparison of contents of amino acids in the samples of various natural HC groups

Аминокислота Amino acid	Сравниваемые группы природных УВ / Compared groups of natural HC																		
	1 (n <sub>1</sub> = 9) и/and 2 (n <sub>2</sub> = 3)		1 (n <sub>1</sub> = 9) и/and 3 (n <sub>2</sub> = 5)		1 (n <sub>1</sub> = 9) и/and 4 (n <sub>2</sub> = 7)		1 (n <sub>1</sub> = 9) и/and 5 (n <sub>2</sub> = 3)		2 (n <sub>1</sub> = 3) и/and 3 (n <sub>2</sub> = 5)		2 (n <sub>1</sub> = 3) и/and 4 (n <sub>2</sub> = 7)		3 (n <sub>1</sub> = 5) и/and 4 (n <sub>2</sub> = 7)		3 (n <sub>1</sub> = 5) и/and 5 (n <sub>2</sub> = 3)		4 (n <sub>1</sub> = 7) и/and 5 (n <sub>2</sub> = 3)		
	U	p	U	p	U	p	U	p	U	p	U	p	U	p	U	p	U	p	U
Ala	2.0	0.036	2.0	0.004	4.0	0.0021	3.0	0.064	5.0	0.571	7.0	0.517	14.00	0.639	6.0	0.786	9.0	0.833	
Val	2.5	0.036	2.5	0.004	4.0	0.002	3.0	0.064	5.5	0.571	8.5	0.666	13.0	0.530	3.5	0.250	7.0	0.517	
Gly	2.0	0.036	2.0	0.004	6.0	0.005	2.0	0.036	5.0	0.571	7.0	0.517	13.0	0.530	5.0	0.571	8.0	0.667	
Ile	11.0	0.727	12.5	0.190	25.0	0.536	9.0	0.482	5.0	0.571	3.0	0.117	2.5	0.010	0.0	0.036	8.0	0.667	
Leu	3.0	0.064	7.0	0.042	10.0	0.023	4.0	0.100	1.0	0.071	9.0	0.833	10.0	0.268	1.0	0.071	6.0	0.383	
Asp	3.0	0.064	6.0	0.029	7.0	0.008	0.0	0.009	5.0	0.571	9.0	0.833	10.0	0.268	0.0	0.036	0.0	0.017	
Glu	4.0	0.100	8.0	0.060	6.0	0.005	0.0	0.009	7.0	1.000	5.0	0.267	10.0	0.268	0.0	0.036	0.0	0.017	
Thr	10.0	0.600	18.0	0.606	31.0	1.000	12.0	0.864	2.5	0.143	5.0	0.267	9.0	0.202	0.0	0.036	9.0	0.833	
Ser	3.0	0.064	4.0	0.012	7.0	0.008	4.0	0.100	7.0	1.000	10.0	1.000	12.0	0.432	2.0	0.143	5.0	0.267	
Phe	5.5	0.145	4.0	0.012	2.5	0.0007	4.0	0.100	0.0	0.036	0.0	0.017	8.5	0.149	1.5	0.071	1.0	0.033	
Tyr	3.0	0.064	4.5	0.012	4.5	0.002	2.0	0.036	2.5	0.143	0.0	0.017	5.5	0.048	4.0	0.393	9.0	0.833	
Pro	2.0	0.036	4.0	0.012	4.0	0.002	0.0	0.009	6.5	0.786	10.0	1.000	13.0	0.530	0.0	0.036	1.0	0.033	
Lys	9.0	0.482	9.0	0.083	8.5	0.012	9.0	0.482	6.0	0.786	3.0	0.117	8.0	0.149	5.0	0.571	2.0	0.067	
Met	11.0	0.727	13.0	0.240	28.0	0.758	12.0	0.864	5.0	0.571	7.0	0.517	7.0	0.106	3.0	0.250	10.5	1.000*	

*Примечание.* 1 — асфальтиты, 2 — кериты, 3 — антраксолиты, 4 — шунгиты, 5 — угольные графиты, n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> — количество образцов каждой группы; U — значение критерия Манна — Уитни; p — двухсторонний точный достигнутый уровень значимости. \* — приведено значение одностороннего достигнутого уровня значимости p.

*Note.* 1 — asphaltites, 2 — kerites, 3 — anthraxolites, 4 — shungites, 5 — coal graphites, n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> — the number of samples of each group; U — value of the Mann — Whitney test; p — two-sided exact level of significance achieved. \* — the value of the one-sided achieved significance level p is given.



**Рис. 1.** Расположение образцов на плоскости, задаваемой — дискриминантными функциями — (каноническими корнями) 1 и 2 (а) и 1 и 3 (б). 1 — асфальтиты, 2 — кериты, 3 — антраксолиты, 4 — шунгиты, 5 — угольные графиты  
**Fig. 1.** Location of the samples on the planes defined by the discriminant functions: 1 and 2 (a) and 1 and 3 (b). 1 — asphaltite, 2 — kerite, 3 — anthraxolite, 4 — shungite, 5 — coal graphite

веществ относительно друг друга на координатной плоскости канонических корней (дискриминантных функций) 1 и 2. Видно, что образцы различных групп четко отделяются друг от друга. Обе дискриминантные функции вносят свой вклад в различие групп углеродсодержащих материалов. ДФ1 в наибольшей степени влияет на классификацию керитов, ДФ2 — асфальтитов. Однако обе эти функции не различают четко антраксолиты и шунгиты. Их хорошо разделяет дискриминантная функция 3 (рис. 1, б). Наибольший вклад ДФ3 вносит в классификацию угольных графитов. Однако на ДФ 3 приходится всего лишь 2 % всей дискриминирующей мощности, тогда как на ДФ1 и ДФ2 — 71 и 27 % соответственно. И хотя полученная модель дискриминации показала 100 % правильную классификацию образцов и апостериорные вероятности принадлежности образцов своей группе (с равными априорными вероятностями) высоки — от 0.999998 до 1.0, тем не менее оценки квадратов расстояний Махаланобиса указали на сходство между антраксолитами и шунгитами: между этими группами самое маленькое расстояние и оно не является статистически значимым ( $F = 1.45, p = 0.392$ ). Однако, согласно критерию Манна — Уитни, антраксолиты статистически значимо отличаются от шунгитов (при их парном сравнении) по содержаниям двух аминокислот — Туг и Пе: в антраксолитах содержания Туг выше и отсутствует Пе. Расстояния Махаланобиса между остальными парами групп образцов заметно больше, и они статистически значимы. Наиболее сильно по ним отличаются кериты от антраксолитов и шунгитов.

Поскольку построенная модель дискриминации недостаточно хорошо разделяет образцы антраксолитов и шунгитов, то для них была построена своя мо-

дель дискриминации. Она была получена методом «пошаговый с исключением» с входными данными по 13 аминокислотам (без Met) и их парным взаимодействиям. В результате в модель дискриминации вошли предикторы Gly, Ile, Tug, Gly\*Tug. По ним дискриминация между шунгитами и антраксолитами статистически значима (статистика лямбда Уилкса = 0.084 при уровне значимости  $p = 0.0005$ ). Наибольший вклад в единственную дискриминантную функцию вносит произведение пар аминокислот Gly\*Tug. Расстояние Махаланобиса статистически значимо ( $F = 19.125, p = 0.0007$ ). Апостериорные вероятности (с равными априорными вероятностями) варьируют от 0.9996 до 1.0. На рис. 2 фигуративными точками показано геометрическое расположение образцов антраксолитов и шунгитов относительно друг друга на оси дискриминантной функции. Видно, что образцы этих двух типов четко отделяются друг от друга.

Можно заметить, что не все аминокислоты, имеющие максимальные концентрации, вошли во множество информативных аминокислот, выделенное обобщенным дискриминантным анализом. Таким образом, ОДА позволяет выявлять множество аминокислот, по совокупности которых статистически значимо различаются образцы различных групп УВ.

#### Деревья классификации

Для выявления информативных аминокислот и построения по ним модели классификации углеродистых веществ был использован ещё один непараметрический метод — *деревья классификации* [32]. Построенное дерево классификации (рис. 3) показало 100 % правильную классификацию образцов по содер-



**Рис. 2.** Расположение образцов антраксолитов и шунгитов относительно друг друга на оси дискриминантной функции (канонического корня). Обозначения см. на рис. 1

**Fig. 2.** Location of anthraxolites and shungites relative to each other on the axis of the discriminant function. See legend in Fig. 1

жаниям аминокислот. Наиболее информативными аминокислотами, по которым построено дерево классификации, являются Tyr, Phe, Ile, Glu, Leu. Каждая из них статистически значимо ( $p < 0.05$ ) различает некоторые пары типов углеродистых веществ согласно критерию Манна – Уитни (табл. 3), и все они входят в модель дискриминации, полученную обобщенным дискриминантным анализом.

Возможность использования классификации по аминокислотному составу природных углеродистых веществ была проверена на образце высшего керита (Ижемский район), который не был использован при статистической обработке данных. Обе модели классификации, полученные методами *деревья классификации* и ОДА, тоже отнесли этот образец к керитам.

Отметим, что полученные результаты демонстрируют возможности статистических методов для использования аминокислот в дискриминационных моделях углеродистых веществ. Однако в связи с малыми объемами выборок групп природных углеродистых веществ полученные числовые оценки классификационных признаков не являются достаточно устойчивыми и не могут рассматриваться как базовые при классификации новых образцов.

### Заключение

Физико-химические процессы формирования природных твердых битумов, графитов и их синтетических аналогов не только определяют структурные и вещественные особенности углеродистых веществ, но и оказывают влияние на их аминокислотный состав.

Установлено, что с ростом температуры формирования природных углеродистых веществ происходит снижение содержания аминокислот. Исследования показали значительные отличия аминокислотного со-

става природных битумов от технического углерода. С ростом степени преобразованности в ряду карбонизации (дегидрогенизации) происходит постепенное увеличение содержания алифатических аминокислот, в основном за счет глицина, аланина и лейцина. Выявленные изменения аминокислотного состава природных углеродистых веществ связаны с генезисом исходного ОБ, а также с соотношением в них долей углеродистого вещества и минеральной составляющей. В УВ, сформированных за счет сапропелевого ОБ, доля кислот аминокислот значительно выше, чем в веществах с преимущественно гумусовым исходным материалом.

Примененные статистические методы показали, что отдельные типы твердых битумов, выделенные в соответствии с классификацией В. А. Успенского, отличаются также и по содержаниям аминокислот. Критерием Манна – Уитни выявлены различия по составу аминокислот (Ala, Val, Gly, Ile, Asp, Glu, Ser, Phe, Tyr, Pro, Lys) между некоторыми группами природных углеродистых веществ при попарных сравнениях каждой группы с остальными. Применение многомерных методов классификации – *деревьев классификации* и обобщенного дискриминантного анализа – позволило выявить информативные аминокислоты и построить по ним модели дискриминации. Несмотря на абсолютно разные подходы построения моделей дискриминации этими двумя методами, информативные аминокислоты (Leu, Glu, Phe, Tyr, Ile), выявленные методом *деревья классификации*, являются частью множества информативных аминокислот (Val, Gly, Ile, Leu, Asp, Glu, Ser, Phe, Tyr, Pro), определенных ОДА, и обе полученные модели четко разделяют все группы углеродистых веществ. Поэтому анализ аминокислотного состава может быть использован в качестве дополнения к основному физико-химическим методам классификации природных углеродсодержащих материалов, особенно природных битумов, а также для уточнения классификации образцов, которые трудно диагностировать традиционными методами.

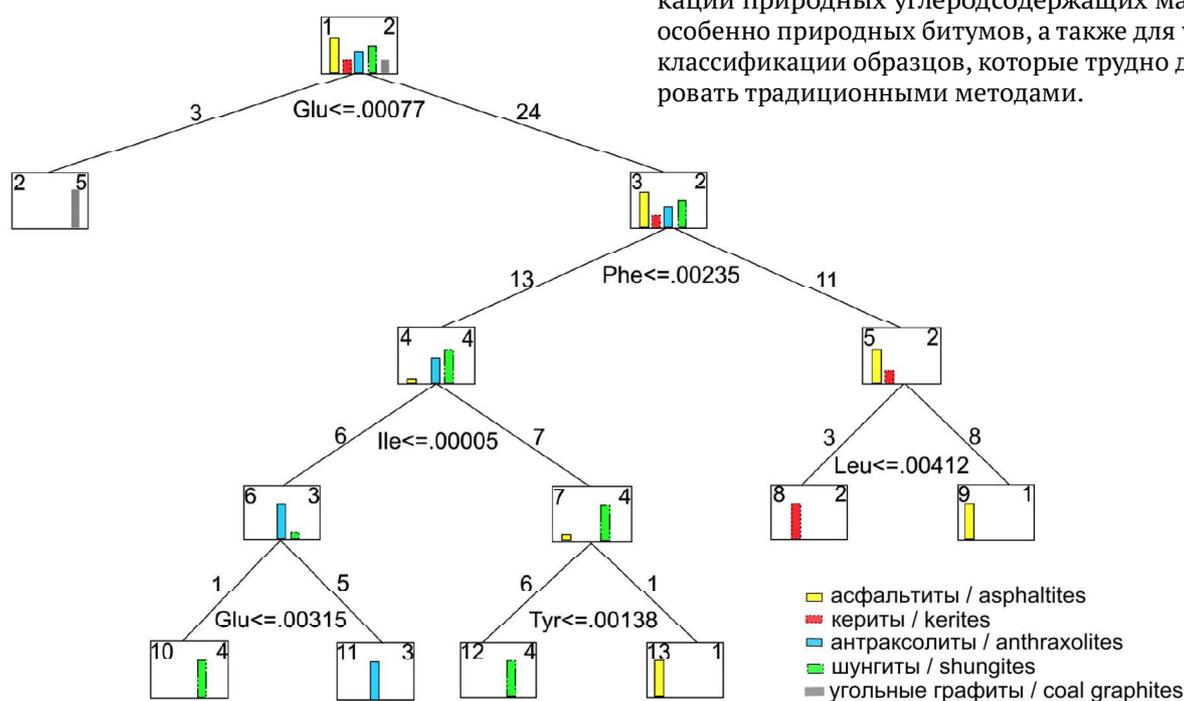


Рис. 3. Граф дерева классификации образцов углеродистых веществ по составу 14 аминокислот (априорные вероятности равные)

Fig. 3. The graph of classification tree of carbonaceous substances on composition of 14 amino acids (a priori probabilities equal)



## Литература

1. Анищенко Л. А., Шанина С. Н. Аминокислоты в природных объектах Тимано-Печорского бассейна // Происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров / Под ред. Н. П. Юшкина и др. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2007. С. 95–116.
2. Астафьев Б. Ю., Войнова О. А., Лохов К. И., Матуков Д. И., Прасолов Э. М., Прилепский Э. Б., Богомолов Е. С. Возраст и генезис раннедокембрийской графитовой минерализации Лапландского пояса (Кольский полуостров) // Отечественная геология. 2006. № 4. С. 75–82.
3. Глебащев С. Г., Игнатъев С. В., Ковязин А. Н. Формирование и размещение шунгитовых пород Кызыловской зоны (Восточный Казахстан) // Советская геология. 1989. № 1. С. 33–42.
4. Голубев Е. А., Филиппов В. Н. Микроминеральные фазы в высокоуглеродистых шунгитах Карелии // Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества / Под ред. Н. П. Юшкина, А. М. Асхабова, В. И. Ракина. СПб.: Наука, 2005. С. 337–353.
5. Клубов Б. А. Принципиальная модель образования твердых битумов // Конденсированное некристаллическое состояние вещества земной коры / Под ред. Н. П. Юшкина. СПб.: Наука, 1995. С. 77–83.
6. Ковалева О. В. Технический углерод Сосногорского ГПЗ // Вестник ИГ Коми НЦ, 2010. № 4. С. 19–22.
7. Мартыросян О. В. Факторы и механизмы структурной эволюции органических минералов и минералоидов. Екатеринбург: УрО РАН, 2012. 241 с.
8. Марченко Л. Г., Шиповалов Ю. В., Ищенко В. В. Метасоматические критерии оценки перспектив оруденения в терригенно-углеродистых формациях // Тр. Ин-та геологии и геофизики СОАН СССР. 1982. Т. 505. С. 78–80.
9. Силаев В. И., Ильченко В. О., Лютюев В. П., Филиппов В. Н., Голубев Е. А., Ковалева О. В. Аутигенная псевдоминерализация в антраксолите // Проблемы геологии и минералогии / Под ред. А. М. Пыстина. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 283–314.
10. Успенский В. А., Радченко О. А., Глебовская Е. А. Основы генетической классификации битумов // Труды ВНИГРИ. 1964. Т. 230. 266 с.
11. Филиппов М. М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: Изд-во Карельского НЦ РАН, 2002. 280 с.
12. Филиппов М. М., Черевко Н. К., Голубев Е. А. Высшие антраксолиты // Записки РМО. 2006. Т. 135. № 6. С. 55–62.
13. Халафян А. А. STATISTICA 6. Математическая статистика с элементами теории вероятностей для медиков и биологов. М.: Бином, 2010. 496 с.
14. Чеканова В. Д., Фиалков А. С. Стеклоуглерод. Получение, свойства, применение // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 5. С. 777–805.
15. Черевко Н. К. Твердые битумы Европейского Северо-Востока России. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. 100 с.
16. Шанина С. Н., Бушнев Д. А. Изотопный состав углерода аминокислот твердых битумов // ДАН. 2014. Т. 456. № 5. С. 586–590. DOI: 10.7868/S0869565214170265
17. Шанина С. Н., Голубев Е. А. Аминокислоты в шунгитах Карелии // Геохимия. 2010. Т. 48. № 9. С. 972–987. DOI: 10.1134/S0016702910090053
18. Шека Е. Ф., Голубев Е. А. О техническом графене — восстановленном оксиде графена — и его природном аналоге — шунгите // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 7, С. 74–80.
19. Шумилова Т. Г. Минералогия самородного углерода. Екатеринбург: Наука, 2003. 315 с.
20. Щербакоева Е. П., Шанина С. Н., Мороз Т. Н., Маляренко М. Н., Садыков С. А. Аминокислоты в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна. Миасс: ИМин УрО РАН, 2007. 53 с.
21. Юшкин Н. П. Конденсированное некристаллическое состояние вещества литосферы // Конденсированное некристаллическое состояние вещества земной коры / Под ред. Н. П. Юшкина. СПб.: Наука. 1995. С. 4–14.
22. Akiyama M., Shimoyama A., and Onnamperuma C. Amino acids from the Late Precambrian Thule Group, Greenland // Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 1982. No. 12. Pp. 215–227.
23. Amosova O. Ye., Golubev Ye. A., Shanina S. N. Discriminant analysis of amino acid composition of natural carbonaceous substances // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2016. No. 11, Pp. 46–53. DOI: 10.19110/2221-1381-2016-11-46-53
24. Barbier B., Henin O., Boillo F., Chabin A., Chapu D. and Brack A. Exposure of amino acids and derivatives in the Earth orbit // Planetary and Space Science, 2002. V. 50. P. 353–359. DOI: 10.1016/S0032-0633(02)00010-7
25. Bujdak J., and Rode B. M. Silica, alumina and clay catalyzed peptide bond formation: enhanced efficiency of alumina // Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 1999. V. 29. P. 451–461.
26. Jackson T. A. Preferential polymerization and adsorption of L-optical isomers of amino acids relative to D-optical isomers on kaolinite templates // Chemistry Geology, 1971. No. 7. P. 295–306.
27. Cornelius C. D. Classification of natural bitumens: a physical and chemical approach // Exploration for heavy crude oil and natural bitumen (Eds. Mayer R.F.). 1984. P.165–170.
28. Endo K., Walton D., Reymont R. A., Curry G. B. Fossil intra-crystalline biomolecules of brachiopod shells: diagenesis and preserved geo-biological information // Organic Geochemistry, 1995. V. 23. No. 7. P. 661–673.
29. Golubev Ye. A., Isaenko S. I., Prikhodko A. S., Borgardt N. I., Suvorova E. I. Raman spectroscopic study of natural nanostructured carbon materials: shungite vs. anthraxolite // European Journal of Mineralogy, 2016. V. 28. No. 3. P. 545–554. DOI:10.1127/ejm/2016/0028-2537
30. How to predict Membership, Classification trees. URL: <http://www.statsoft.com/Textbook/Classification-Trees> (accessed: 05.03.2018); Деревья классификации. URL: [http://www.statlab.kubsu.ru/sites/project\\_bank/trees.pdf](http://www.statlab.kubsu.ru/sites/project_bank/trees.pdf) (дата обращения: 29.03.2018)
31. Hunt J. M. Characterization of bitumens and coals // AAPG Bull., 1978.V. 62. No. 2. P. 301–303.
32. Kvenvolden, K. A., Peterson, E, and Pollock, G. E. Optical configuration of amino acids in Precambrian Fig Tree Chert // Nature, 1969. V. 221. P. 141–143.
33. Meyer R. F., De Witt W. Definition and World Resources of Natural Bitumens // U. S. Geol. Survey Bull., 1990. No. 1. P. 1–14.
34. Mossman D. J., Thomson-Rizer C. L. Toward a working nomenclature and classification of organic matter in Precambrian and Phanerozoic sedimentary rocks // Precambrian Res., 1993, V. 61. P. 171–179.
35. Takano Y., Horiuch T., Marumo K., Nakashima M., Uraibe T., and Kobayashi K. Vertical distribution of amino acids and chiral ratios in deep sea hydrothermal sub-vents of the Suiyo Seamount, Izu-Bonin Arc, Pacific Ocean // Organic geochem-



istry, 2004. V. 35. P. 1105–1120. DOI:10.1016/j.orggeochem.2004.06.007

36. Theng K. G. Complexes of clay minerals with amino acids and peptides // *Chemi. Erde*, 1974. V. 33. P. 125–144.

## Reference

1. Anishchenko L. A., Shanina S. N. *Aminokisloty v prirodnykh ob'ekтах Timano-Pechorskogo bassejna. Proisk-hozhdenie biosfery i koevoljuciya mineralnogo i biologicheskogo mirov* (Amino acids in natural objects of the Timan-Pechora basin. Origin of the biosphere and co-evolution of the mineral and biological worlds) Eds. Yushkin N. P. et al. Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2007, pp. 95–116.
2. Astafyev B. Yu., Voynova O. A., Lokhov K. I., Matukov D. I., Prasolov E. M., Prilepsky E. B., Bogomolov E. S. *Vozrast i genezis rannedokembrijskoj grafitovoj mineralizacii Laplandskogo poyasa (Kolskij poluostrrov)* (Age and genesis of the Early Precambrian graphite mineralization of the Lapland belts (Kola Peninsula)). *Otechestvennaya geologiya*, 2006, No. 4, pp. 75–82.
3. Glebashev S. G., Ignatyev S. V., Kovyazin A. N. *Formirovanie i razmeshchenie shungitovykh porod Kyzyl'ovskoj zony (Vostochnyj Kazahstan)* (Formation and location of shungite rocks in the Kyzyl'ov zone (East Kazakhstan)). *Sovetskaya geologiya*, 1989, No. 1, pp. 33–42.
4. Golubev E. A., Filippov V. N. *Mikromineralnye fazy v vysokouglerodistykh shungitakh Karelii. Nanomineralogiya. Ultra- i mikrodispersnoe sostoyanie mineralnogo veshchestva* (Micromineral phases in high-carbon shungites of Karelia. Nanomineralogy. Ultra- and microdisperse state of mineral matter). Eds. Yushkin N. P., Askhabov A. M., Rakin V. I.). St. Petersburg: Nauka, 2005, pp. 337–353.
5. Klubov B. A. *Principialnaya model obrazovaniya tverdykh bitumov. Kondensirovannoe nekrystallicheskoje sostoyanie veshchestva zemnoj kory* (Principal model for the formation of solid bitumens. Condensed noncrystalline state of the Earth's crust matter). Ed. Yushkin N. P., St. Petersburg: Nauka, 1995, pp. 77–83.
6. Kovaleva O. V. *Tekhnicheskij uglerod Sosnogorskogo GPZ* (Carbon black from the Sosnogorsk GPP). *Vestnik IG Komi SC UB RAS*, 2010, No. 4, pp. 19–22.
7. Martirosyan O. V. *Faktory i mekhanizmy strukturnoj evolyucii organicheskikh mineralov i mineraloidov* (Factors and mechanisms of structural evolution of organic minerals and mineraloids). Ekaterinburg: UB RAS, 2012, 241 p.
8. Marchenko L. G., Shipovalov Yu. V., Ishchenko V. V. *Metasomaticheskie kriterii ocenki perspektiv orudneniya v terrigenno-uglerodistykh formacijah* (Metasomatic criteria of assessment of prospects of ore content in terrigenous carboniferous formations). *Proceedings of Institute of geology and geophysics SB AS USSR*, 1982, V. 505, pp. 78–80.
9. Silaev V. I., Ilchenko V. O., Lyutoev V. P., Filippov V. N., Golubev E. A., Kovaleva O. V. *Autigennaya psevdomineralizaciya v antrakolite. Problemy geologii i mineralogii* (Authigenic pseudomineralization in anthraxolite. Problems of Geology and Mineralogy). Ed. Pystin A. M., Syktyvkar: Geoprint, 2006, pp. 283–314.
10. Uspensky V. A., Radchenko O. A., Glebovskaya E. A. *Osnovy geneticheskoy klassifikacii bitumov* (Fundamentals of the genetic classification of bitumen). *Proceedings of VNIGRI*, 1964, V. 230, 266 p.
11. Filippov M. M. *Shungitonosnye porody Onezhskoj struktury* (Shungite-bearing rocks of the Onega structure). Petrozavodsk: Karelia SC RAS, 2002, 280 p.
12. Filippov M. M., Cherevko N. K., Golubev E. A. *Vysshie antraksolity* (Higher anthraxolites). *Proceedings of RMS*, 2006, V. 135, No. 6, pp. 55–62.
13. Halafyan A. A. *STATISTICA 6. Matematicheskaya statistika s elementami teorii veroyatnostej dlya medikov i biologov* (STATISTICA 6. Mathematical statistics with elements of probability theory for physicians and biologists). Moscow: Binom, 2010, 496 p.
14. Chekanova V. D., Fialkov A. S. *Steklouglerod. Poluchenie, svojstva, primenenie* (Glassy Carbon. Obtaining, properties, application). *Uspekhi himii* (Chemistry advances), 1971, V. 40, No. 5, pp. 777–805.
15. Cherevko N. K. *Tverdye bitумы evropejskogo severo-vostoka Rossii* (Solid bitumens of the European North-East of Russia). Ekaterinburg: UB RAS, 1999, 100 p.
16. Shanina S. N., Bushnev D. A. *Izotopnyj sostav ugleroda aminokislot tverdykh bitumov* (Carbon isotopic composition of amino acids in solid bitumens), *Doklady Earth Sciences*, 2014, V. 456, No. 5, pp. 586–590.
17. Shanina S. N., Golubev E. A. *Aminokisloty v shungitakh Karelii* (Amino acids in shungites of Karelia). *Geohimiya*, 2010, V. 48, No. 9, pp. 972–987.
18. Sheka E. F., Golubev E. A. *O tekhnicheskome grafene – vosstanovlennom okside grafena – i ego prirodnom analoge – shungite* (On technical graphene – reduced graphene oxide – and its natural analogue – shungite). *Technical Physics Journal*, 2016, V. 86, No. 7, pp. 74–80.
19. Shumilova T. G. *Mineralogiya samorodnogo ugleroda* (Mineralogy of native carbon). Ekaterinburg: Nauka, 2003, 315 p.
20. Shcherbakova E. P., Shanina S. N., Moroz T. N., Malyarenok M. N., Sadykov S. A. *Aminokisloty v gorelyh otvalah Chelyabinskogo ugolnogo bassejna* (Amino acids in burnt dumps of the Chelyabinsk coal basin). Miass: IMin UB RAS, 2007, 53 p.
21. Yushkin N. P. *Kondensirovannoe nekrystallicheskoje sostoyanie veshchestva litosfery* (Condensed non-crystalline state of the matter of the lithosphere). *Kondensirovannoe nekrystallicheskoje sostoyanie veshchestva zemnoj kory* (Condensed non-crystalline state of the matter of the earth's crust). Ed. Yushkin N. P., St. Petersburg: Nauka, 1995, pp. 4–14.
22. Akiyama M., Shimoyama A. and Onnamperuma C. *Amino acids from the Late Precambrian Thule Group, Greenland. Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 1982, No. 12, pp. 215–227.
23. Amosova O. Ye., Golubev Ye. A., Shanina S. N. *Discriminant analysis of amino acid composition of natural carbonaceous substances. Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS*, 2016, No. 11, pp. 46–53.
24. Barbier B., Henin O., Boillo F., Chabin A., Chapu D. and Brack A. *Exposure of amino acids and derivatives in the Earth orbit. Planetary and Space Science*, 2002, V. 50, pp. 353–359.
25. Bujdak J., and Rode, B. M. *Silica, alumina and clay catalyzed peptide bond formation: enhanced efficiency of alumina. Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 1999, V. 29, pp. 451–461.
26. Jackson T. A. *Preferential polymerization and adsorption of L-optical isomers of amino acids relative to D-optical isomers on kaolinite templates. Chemistry Geology*, 1971, No. 7, pp. 295–306.
27. Corneliu C. D. *Classification of natural bitumens: a physical and chemical approach. Exploration for heavy crude oil and natural bitumen. Ed. Mayer R. F.*, 1984, pp. 165–170.
28. Endo K., Walton D., Reymont R. A., Curry G. B. *Fossil intra-crystalline biomolecules of brachiopod shells: diagenesis*



and preserved geo-biological information. *Organic Geochemistry*, 1995, V. 23, No. 7, pp. 661–673.

29. Golubev Ye. A., Isaenko S. I., Prikhodko A. S., Borgardt N. I., Suvorova E. I. Raman spectroscopic study of natural nanostructured carbon materials: shungite vs. anthraxolite. *European Journal of Mineralogy*, 2016, V. 28, No. 3, pp. 545–554.

30. How to predict Membership, Classification trees. URL: <http://www.statsoft.com/Textbook/Classification-Trees> (accessed: 05.03.2018); Derevyia klassifikatsii (Classification trees). URL: [http://www.statlab.kubsu.ru/sites/project\\_bank/trees.pdf](http://www.statlab.kubsu.ru/sites/project_bank/trees.pdf) (accessed: 29.03.2018)

31. Hunt J. M. Characterization of bitumens and coals. *AAPG Bull.*, 1978, V. 62, No. 2, pp. 301–303.

32. Kvenvolden K. A., Peterson E, and Pollock G. E. Optical configuration of amino acids in Precambrian Fig Tree Chert. *Nature*, 1969, V. 221, pp. 141–143.

33. Meyer R. F., De Witt W. Definition and World Resources of Natural Bitumens. *U. S. Geol. Survey Bull.*, 1990, No. 1, pp. 1–14.

34. Mossman D. J., Thomson-Rizer C. L. Toward a working nomenclature and classification of organic matter in Precambrian and Phanerozoic sedimentary rocks. *Precambrian Res.*, 1993, V. 61, pp. 171–179.

35. Takano Y., Horiuch T., Marumo K., Nakashima M., Urabe T. and Kobayashi K. Vertical distribution of amino acids and chiral ratios in deep sea hydrothermal sub-vents of the Suiyo Seamount, Izu-Bonin Arc, Pacific Ocean. *Organic geochemistry*, 2004, V. 35, pp. 1105–1120.

36. Theng K. G., Complexes of clay minerals with amino acids and peptides. *Chemi. Erde*, 1974, V. 33, pp. 125–144.

Received / Поступила в редакцию 20.06.2022