

УДК 543.544.43

## ОБНАРУЖЕНИЕ И ОЦЕНКА ИСТОЧНИКОВ ПРИРОДНОГО БИТУМА В СМОЛАХ ДРЕВНЕЕГИПЕТСКИХ МУМИЙ

© 2021 г. Е. Б. Яцишина<sup>а</sup>, В. М. Пожидаев<sup>а, \*</sup>, Я. Э. Сергеева<sup>а</sup>, В. М. Ретивов<sup>б</sup>,  
Е. Ю. Терещенко<sup>а, с</sup>, И. С. Куликова<sup>а</sup>, Е. И. Панарина<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”  
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

<sup>б</sup>Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”  
ул. Богородский Вал, 3, Москва, 107076 Россия

<sup>с</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,  
Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук  
Ленинский просп., 59, Москва, 119333 Россия

\*e-mail: pojidaev2006@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.03.2019 г.

После доработки 16.11.2020 г.

Принята к публикации 21.11.2020 г.

Исследован состав смол семи древнеегипетских мумий из коллекции Государственного музея изобразительных искусств им. А.С. Пушкина. Методом газовой хроматографии–масс-спектрометрии в смолах обнаружены *n*-алканы, что позволило предположить наличие в этих смолах природного битума. Сравнением профилей углеводородов в изученных мумиях с профилями *n*-алканов смол мумий из литературных источников идентифицирован битум бассейна Мертвого моря. Методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой определено содержание некоторых микроэлементов, в смолах пяти мумий были обнаружены ванадий, никель и молибден. Предложена идентификация битума (его происхождения) по относительному содержанию этих элементов.

**Ключевые слова:** древнеегипетские мумии, природный битум, газовая хроматография, масс-спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия, микроэлементы.

**DOI:** 10.31857/S0044450221040150

Мумификация — естественное или искусственное сохранение тела после смерти — неотъемлемая черта культуры Древнего Египта [1]. В разные периоды истории Древнего Египта для мумификации использовали большое число веществ органической природы: пчелиный воск, природный битум, деготь, смолы хвойных пород деревьев, животные жиры, растительные масла, а также ароматические масла некоторых растений [2–8]. Одним из ключевых моментов в изучении смоляных покрытий древнеегипетских мумий является идентификация битума в составах для мумификации и определение его географического происхождения. Одной из первых работ по идентификации битума была работа Бенсона и др. [9], в которой методом газовой хроматографии была исследована смола египетской мумии из исторического музея Манчестера. Авторами было проведено сравнение профилей *n*-алканов в смоле мумии и битуме Мертвого моря и показана их аналогия.

Природные битумы содержат соединения-маркеры, имеющие химические структуры, связанные с их биологическими предшественниками — растениями, бактериями и водорослями. Такими маркерами признаны стераны и тритерпаны — ароматические стероидные углеводороды, используемые и в геохимических исследованиях [10]. Распределения этих углеводородов различаются для битумов разных месторождений и могут служить средством оценки их географического происхождения. В работе [11] описано одно из первых исследований распределения стеранов и тритерпанов в асфальте Мертвого моря методом газовой хроматографии–масс-спектрометрии (ГХ–МС) с ионным мониторингом характеристичных ключевых фрагментов (*m/z* 217 и 191). Этот подход был неоднократно применен для идентификации битума в смолах древнеегипетских мумий [12–14]. Показано, что маркерами наличия и происхождения битума в бальзамирующих смолах мумий могут служить *n*-алканы C<sub>19</sub>–C<sub>35</sub>, а также производные го-

**Таблица 1.** Описание экспонатов из коллекции ГМИИ им. А.С. Пушкина, предоставленных для исследования

| № образца | Наименование, инв. № ГМИИ им. А.С. Пушкина                          |
|-----------|---|
| 1         | I-1a 7150 Голова мумии человека в засмоленных пеленах. Дл. 20 см    |
| 2         | I-1a 6932 Голова мумии. Выс. 22; обх. 53 см.                        |
| 3         | I-1a 6505 Голова мужской мумии. Выс. 28; обх. 54 см                 |
| 4         | I-1a 6506 Голова женской мумии. Выс. 25; обх. 53.5 см               |
| 5         | I-1a 1241 Мумия без головы, запеленатая в большое количество бинтов |
| 6         | I-1a 5934 Голова женской мумии. Выс. 24, обх. 52 см                 |
| 7         | I-1a 1239 Мумия Ипанхи в картонном чехле                            |

пана и терпана. Основным недостатком данного метода является то, что эти маркеры во многих случаях либо не обнаруживали, либо они присутствовали в следовых количествах, что не гарантировало их достоверного определения в мумифицирующих составах [5, 14].

С другой стороны, известно, что нефть содержит более 60 микроэлементов. Содержание ванадия и никеля достигает 0.1%; содержание Fe, Mo, As, Co, Cu, Mn, Sr, Se, Rb – 0.003% [15, 16]. Присутствие ванадия и никеля в смолах египетских мумий одним из первых обнаружил Шпильман [17]. Эти элементы обнаружены в смолах мумий и другими исследователями [9, 14]. В смолах многих мумий, кроме ванадия и никеля, обнаружен также молибден [5, 9, 18].

Цель настоящего исследования – установление наличия и происхождения битума в смолах семи древнеегипетских мумий из коллекции Государственного музея изобразительных искусств имени А.С. Пушкина с применением методов ГХ–МС и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС–ИСП).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Исследованные образцы.** Описание экспонатов, предоставленных для исследования, дано в табл. 1. Примерная датировка мумий – 1 тыс. лет до н. э. Образцы смолистого вещества были отобраны с поверхности мумий в виде отделившихся естественным образом фрагментов смолистого материала практически черного цвета, без запаха.

**Реагенты.** В качестве растворителей использовали *n*-гексан, хлороформ и *o*-ксилол х. ч.

**Аппаратура и вспомогательное оборудование.** Газовый хроматограф HP 6890 с масс-спектрометрическим детектором MSD 5975 (Agilent Technologies, США). Условия хроматографирования: колонка капиллярная DB-5ms длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0.25 мкм. Начальная температура колонки 100°C; программирование температуры от 100 до 280°C со скоростью 15°C/мин. Выдержка при конечной температуре 10 мин. Газ-

носитель – гелий, 1 мл/мин, деление потока 1 : 10. Температура испарителя 280°C, интерфейса детектора 280°C. Объем пробы 1 мкл. Детектирование проводили в режиме сканирования по полному ионному току.

**Приготовление испытуемого раствора** проводили в соответствии с рекомендациями [19]. Около 100 мг смолы измельчали и добавляли 1 мл хлороформа. Проводили экстракцию на ультразвуковой бане (60°C, 60 мин). К полученной взвеси добавляли 40 мл *n*-гексана, энергично встряхивали в течение 5 мин и центрифугировали (5000 об/мин, 10 мин). Жидкую фазу отделяли, растворитель удаляли до сухого остатка. Остаток растворяли в 50 мкл *n*-гексана.

Содержание элементов в смолах мумий определяли с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой Thermo Scientific iCAP 6300 Duo (США) с приставкой ISOMIST. Максимальная мощность плазмы составляла 1150 Вт. Скорости потоков аргона составили: плазмообразующего 11 л/мин, вспомогательного 0.7 л/мин, распылительного 2 мл/мин (циклонная распылительная камера Мейнхарда). Дополнительный (вспомогательный) поток аргона использовали для уменьшения влияния вязкости раствора на количество аэрозоля, поступающего в плазму. Температура распылительной камеры –10°C. Длины волн регистрации аналитических сигналов элементов приведены в табл. 2.

Для построения градуировочных графиков использовали растворы, которые готовили разбавлением многоэлементного калибровочного стандарта CONOSTAN S-21 900 ppm (Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn) в бланковом масле (кат. № 150-021-015, Conostan, Канада).

Испытуемый раствор готовили по видеоизменной методике [20]. Навеску массой 100 мг образца смолы измельчали, добавляли 20 мл *o*-ксилола и обрабатывали на ультразвуковой бане (60°C, 60 мин). Полученный раствор центрифугировали (5000 об/мин, 10 мин). Жидкость над

**Таблица 2.** Результаты (мкг/г) определения микроэлементов в смолах мумий ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

| Элемент                | $\lambda$ , нм | Мумия           |                 |                 |               |                 |                 |                 |
|------------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                        |                | 1               | 2               | 3               | 4             | 5               | 6               | 7               |
| Cd                     | 228.8          | $0.60 \pm 0.02$ | $0.30 \pm 0.01$ | $0.40 \pm 0.03$ | $1.0 \pm 0.1$ | $0.30 \pm 0.02$ | $0.30 \pm 0.01$ | $0.50 \pm 0.02$ |
| Cr                     | 267.7          | $9.1 \pm 1.3$   | $6.1 \pm 0.4$   | $2.1 \pm 0.1$   | $7.0 \pm 0.3$ | $2.0 \pm 0.9$   | $3.0 \pm 0.2$   | $5.0 \pm 0.3$   |
| Cu                     | 324.7          | $17 \pm 2$      | $14 \pm 1$      | $15 \pm 2$      | $12 \pm 1$    | $7.0 \pm 1.1$   | $24 \pm 1$      | $28 \pm 2$      |
| Mn                     | 257.6          | $24 \pm 2$      | $11 \pm 1$      | $21 \pm 3$      | $13 \pm 1$    | $2.0 \pm 0.8$   | $7.0 \pm 0.5$   | $5.0 \pm 0.6$   |
| Mo                     | 202.0          | $6.0 \pm 1.0$   | <0.2            | $6.0 \pm 0.4$   | $6.0 \pm 0.5$ | <0.2            | $6.0 \pm 0.7$   | $11 \pm 1$      |
| Ni                     | 231.6          | $45 \pm 4$      | $0.30 \pm 0.06$ | $17 \pm 2$      | $17 \pm 1$    | $0.20 \pm 0.01$ | $18 \pm 1$      | $40 \pm 4$      |
| Pb                     | 220.3          | $17 \pm 2$      | $0.50 \pm 0.07$ | $2.0 \pm 0.3$   | $42 \pm 2$    | $0.50 \pm 0.02$ | $33 \pm 2$      | $0.50 \pm 0.01$ |
| Ti                     | 336.1          | $16 \pm 2$      | <0.2            | $37 \pm 2$      | $31 \pm 2$    | <0.2            | $26 \pm 2$      | $19 \pm 1$      |
| V                      | 292.4          | $63 \pm 5$      | <0.2            | $31 \pm 2$      | $42 \pm 3$    | <0.2            | $29 \pm 2$      | $51 \pm 4$      |
| Zn                     | 213.8          | $21 \pm 2$      | $38 \pm 3$      | $7.0 \pm 0.5$   | $35 \pm 3$    | $25 \pm 2$      | $18 \pm 1$      | $22 \pm 2$      |
| $\Sigma_{(Mo, Ni, V)}$ |                | 114             | —               | 54              | 65            | —               | 53              | 102             |
| V, %                   |                | 55.3            | —               | 57.4            | 64.6          | —               | 54.7            | 50.0            |
| Mo, %                  |                | 5.3             | —               | 11.1            | 9.2           | —               | 11.3            | 10.8            |
| Ni, %                  |                | 39.4            | —               | 31.5            | 26.2          | —               | 34.0            | 39.2            |

осадком переносили в мерную колбу емк. 10 мл и доводили объем раствора до метки *o*-ксилолом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения состава углеводородов, присутствующих в исследуемой смоле, образец экстрагировали хлороформом, а асфальтены осаждали избытком *n*-гексана [19]. Соединения в экстрактах смол идентифицировали методом ГХ–МС. Хроматограммы экстрактов смол двух мумий в *n*-гексане представлены на рис. 1.

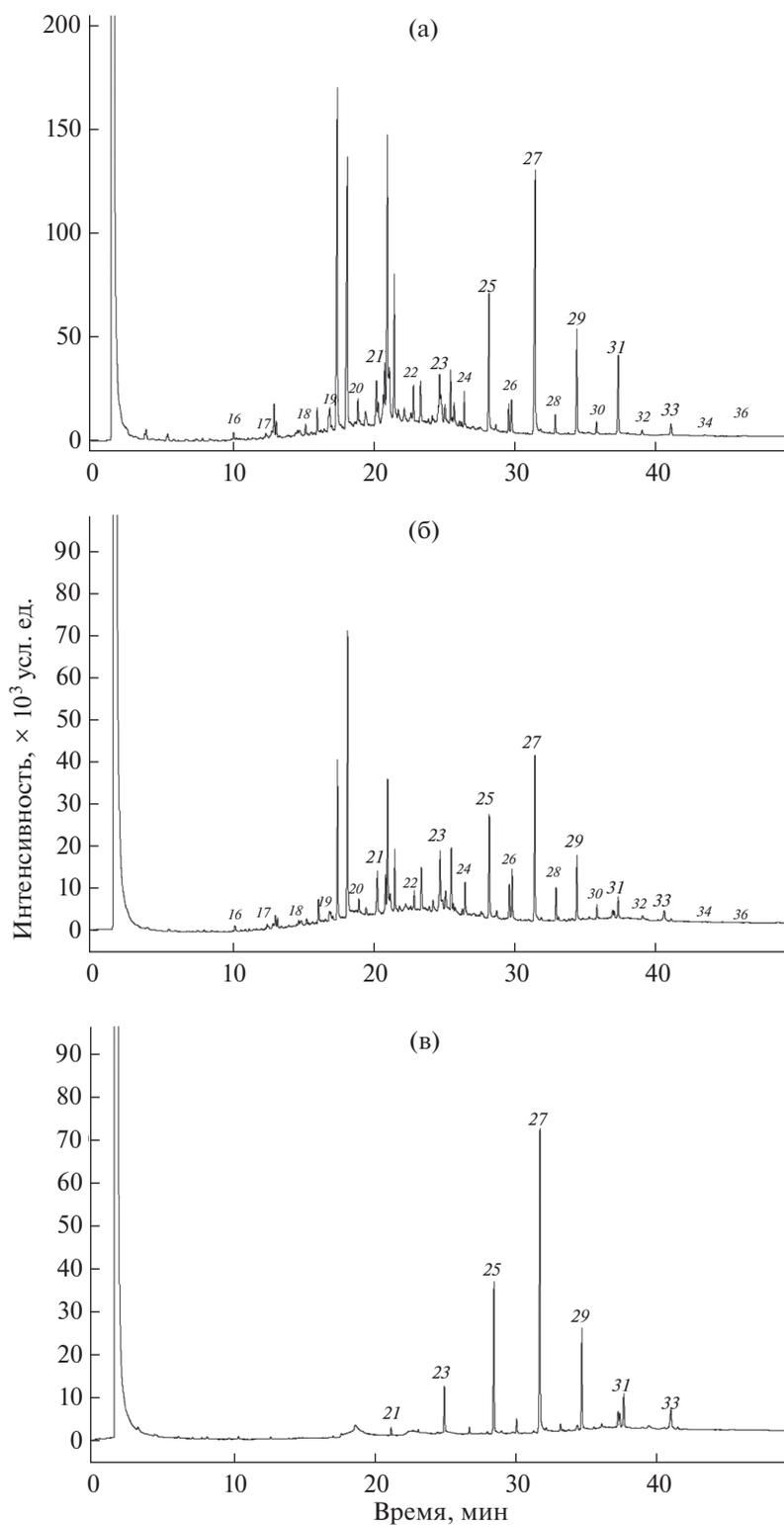
В составе экстрактов идентифицировали *n*-алканы с длиной цепи от 16 до 35 атомов углерода. Преобладание на хроматограммах углеводородов с нечетным числом атомов углерода  $C_{25}$ – $C_{33}$ , типичное для пчелиного воска, позволило предположить его присутствие в смолах мумий. В составе пчелиного воска отсутствуют *n*-алканы с четным числом атомов углерода, а также с длиной цепи менее 23 атомов углерода. Такие углеводороды обнаружили в экстрактах смол пяти мумий. Это позволило предположить наличие в них природного битума.

Для определения происхождения битума строили гистограммы распределения *n*-алканов в профиле смол мумий, используя углеводороды с четным числом атомов углерода, чтобы исключить влияние углеводородов пчелиного воска. Из полученных гистограмм (рис. 2) сделан вывод о примерно одинаковом распределении углеводородов битума в смолах исследуемых мумий. Максимум содержания углеводородов приходится на алканы с числом атомов углерода 22–26.

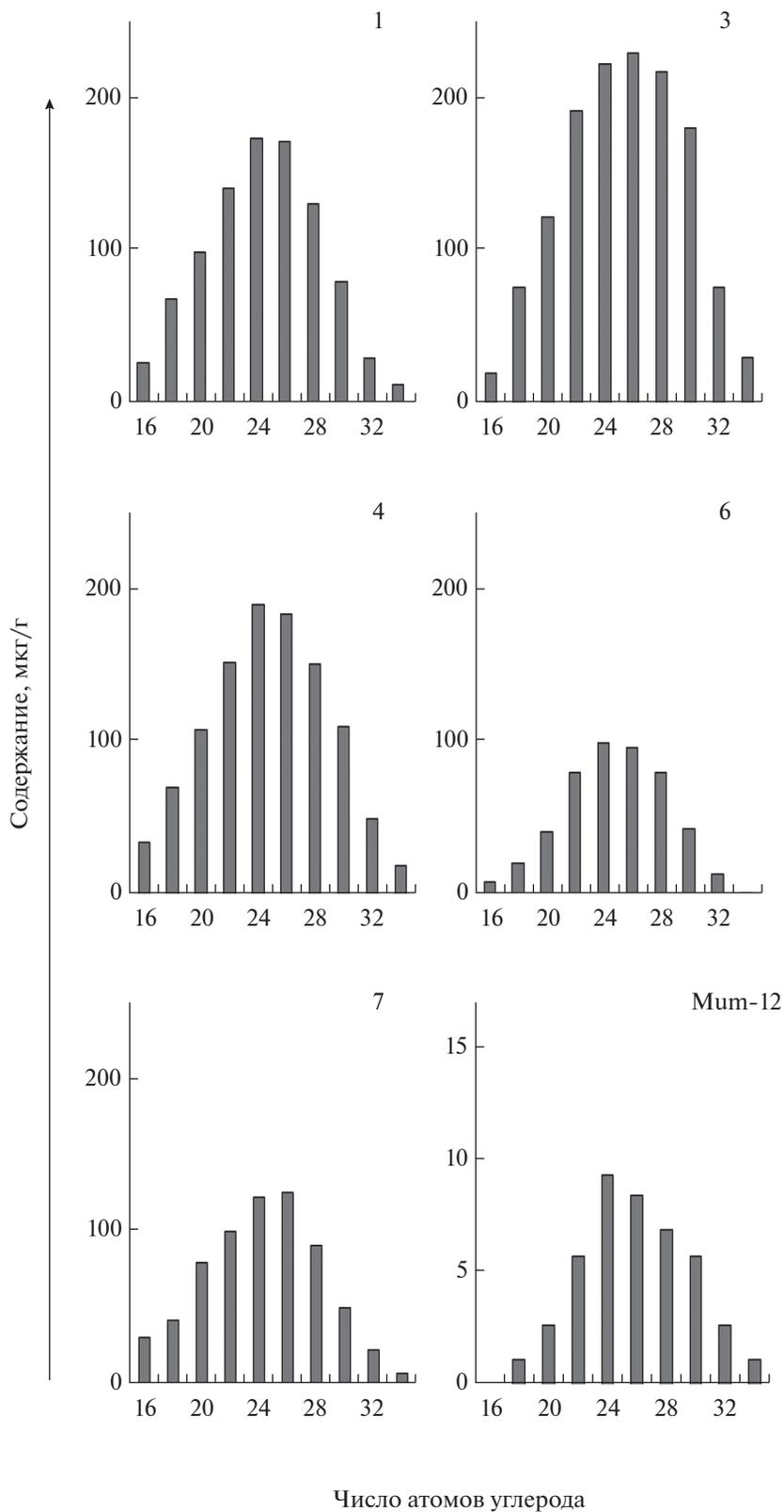
В работе [8] приведены подобные распределения *n*-алканов для смол мумий, в составе которых был идентифицирован битум бассейна Мертвого моря. Максимум распределения отмечен для углеводородов, содержащих 20–25 атомов углерода. Сравнение полученных нами профилей с данными работы [8] позволило предположить, что в смолах исследуемых в настоящей работе мумий присутствует битум из месторождения бассейна Мертвого моря.

Методы элементного анализа нефти и ее различных фракций достаточно хорошо разработаны и широко используются [15, 20, 21]. Результаты определения микроэлементов в смолах исследуемых мумий методом АЭП–ИСП приведены в табл. 2. Видно, что ванадий и никель присутствуют в смолах пяти из семи исследуемых мумий (кроме мумий 2 и 5). Это подтверждает отсутствие битума в смолах мумий 2, 5. В смолах этих мумий отсутствуют также свинец и титан. Возможно, наличие этих элементов также является характеристикой природных битумов, но подобные данные в литературе отсутствуют.

В смолах мумий 1, 3, 4, 6, 7, кроме ванадия и никеля, нами обнаружен молибден. По результатам исследований [3, 9, 17], молибден был обнаружен в битуме Мертвого моря. По данным [9], доля V и Mo в суммарном содержании  $V + Mo + Ni$  в природном битуме Мертвого моря составила около 50 и 24% соответственно. Доля этих элементов в смоле мумии на основе битума Мертвого моря, обнаруженной в Фаюмском оазисе Египта [3], составила 56 и 15% соответственно. Доля ванадия в смолах исследованных нами мумий составила 50–65%, молибдена 5–11%. Полученные резуль-



**Рис. 1.** Хроматограммы углеводородов в смолах мумий (а), (б) и пчелиного воска (в). Цифра над пиком – число атомов углерода в *n*-алкане.



**Рис. 2.** Гистограммы распределения *n*-алканов в углеводородном профиле смол исследуемых мумий (1, 3, 4, 6, 7) и смоле мумии Mum-12 из Оазиса Дахла [4].

таты хорошо коррелируют с данными [3] по содержанию V, Ni и Mo в битуме Мертвого моря и смоле Фаюмской мумии на основе этого битума. Это позволяет сделать вывод о присутствии в смолах этих мумий битума из месторождений бассейна Мертвого моря.

\* \* \*

Таким образом, определение V, Ni и Mo в смолах мумий – удобный и простой способ идентификации битума в составах для мумификации, а также определения его географического происхождения. Идентификация битума в смолах мумий по содержанию V, Ni и Mo имеет ряд достоинств: требуется минимальная подготовка образцов, предел обнаружения элементов составляет 0.2 мкг/г, можно определять эти элементы в присутствии сопутствующих органических соединений, определяемые элементы не подвергаются физическим, химическим, биологическим воздействиям в процессе длительного захоронения.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ офи-м 17-29-04144, 17-29-04100.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Egyptian Mummies and Modern Science* / Ed. Rosalie David A. Cambridge University Press, 2008. 304 p.
2. *Menager M., Azémard C., Vieillescazes C.* Study of Egyptian mummification balms by FT-IR spectroscopy and GC-MS // *Microchem. J.* 2014. V. 114. P. 32.
3. *Proefke M.L., Rinehart K.L.* Analysis of an Egyptian mummy resin by mass spectrometry // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1992. V. 3. P. 582.
4. *Colombini M. P., Modugno C., Silvano F., Onor M.* Characterization of the balm of an Egyptian mummy from the seventh century B.C. // *Stud. Conserv.* 2000. V. 45. № 1. P. 19.
5. *Buckley S.A., Evershed R.P.* Organic chemistry of embalming agents in Pharaonic and Graeco-Roman mummies // *Nature.* 2001. V. 413. P. 837.
6. *Buckley S.A., Clark K.A., Evershed R.P.* Complex organic chemical balms of Pharaonic animal mummies // *Nature.* 2004. V. 431. P. 294.
7. *Łucejko J., Connan J., Orsini S., Ribechini E., Modugno F.* Chemical analyses of Egyptian mummification balms and organic residues from storage jars dated from the Old Kingdom to the Copto-Byzantine period // *J. Arch. Sci.* 2017. V. 85. P. 1.
8. *Jones J., Higham Th.F.G., Chivall D., Bianucci R., Kay G.L., Pallen M.J., Oldfield R., Ugliano F., Buckley S.A.* A prehistoric Egyptian mummy: Evidence for an “embalming recipe” and the evolution of early formative funerary treatments // *J. Arch. Sci.* 2018. V. 100. P. 191.
9. *Benson G.G., Hemingway S.R., Leach F.N.* The analysis of the wrappings of mummy 1770 / *The Manchester Museum Mummy Project: Multidisciplinary Research on Ancient Egyptian Mummified Remains* / Ed. David A.R. Manchester: Manchester University Press, 1979. P. 119.
10. *Петров А.А.* Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
11. *Rullkotter J., Spiro B., Nissenbaum A.* Biological marker characteristics of oils and asphalts from carbonate source rocks in a rapidly subsiding graben, Dead Sea, Israel // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1985. V. 49. P. 1357.
12. *Connan J., Nissenbaum A., Dessort D.* Molecular archeology: Export of Dead Sea asphalt to Canaan and Egypt in the chalcolithic-early bronze age (4th–3rd millennium B.C.) // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1992. V. 56. P. 2743.
13. *Nissenbaum A.* Molecular archaeology: Organic geochemistry of Egyptian mummies // *J. Arch. Sci.* 1992. V. 19. P. 1.
14. *Brettell R., Martin W., Atherton-Woolham S., Ben Stern, McKnight L.* Organic residue analysis of Egyptian votive mummies and their research potential // *Stud. Conserv.* 2017. V. 62. № 2. P. 68.
15. *Марютина Т.А., Камасонова О.Н., Савонина Е.Ю., Спиваков Б.Я.* Современные способы определения микроэлементов в нефти и ее отдельных фракциях // *Журн. аналит. химии.* 2017. Т. 72. № 5. С. 417.
16. *Хаджиев С.Н., Шнурт М.Я.* Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. М.: Наука, 2012. 222 с.
17. *Spielman P.E.* To what extent did the ancient egyptians employ bitumen for embalming? // *J. Egypt. Archaeol.* 1932. V. 18. № 3/4. P. 177.
18. *Rullkotter J., Nissenbaum A.* Dead Sea asphalt in Egyptian mummies: Molecular evidence // *Naturwissenschaften.* 1988. V. 75. P. 196.
19. *Богомолов А.И., Темянка М.Б., Хотынцева Л.И.* Современные методы исследования нефтей: Справочно-методическое пособие. Л.: Недра, 1984. 430 с.
20. *Марютина Т.А., Мусина Н.С.* Определение металлов в тяжелых нефтяных остатках методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционно-связанной плазмой // *Журн. аналит. химии.* 2012. Т. 67. № 10. С. 959.
21. *Пуланова С.А.* Микроэлементы нефтей, их использование при геохимических исследованиях и изучении процессов миграции. М.: Недра, 1974. 216 с.