

УДК 550.43 : 553.98

К ГЕОХИМИИ МУМИЁ

ГАЛИМОВ Э. М., КОДИНА Л. А., ВЛАСОВА Л. И.,
ВЕЛЮХАНОВА Т. К., БАЗИЛЕВСКАЯ О. Л.

Методами изотопного анализа углерода, гель-хроматографии, химического исследования, спектроскопии в УФ-, видимой и ИК-областях изучен состав органического вещества шести образцов среднеазиатского мумиё. Методами атомной абсорбции, рентгенофлуоресцентным и нейтронно-активационным определен широкий спектр элементов минеральной составляющей мумиё. Радиоуглеродным методом определен возраст образцов. Сделано заключение о том, что вещество мумиё является продуктом начальных стадий полимеризации низкомолекулярных соединений — продуктов разложения растительной биомассы. Обогащенность мумиё легким изотопом углерода исключает генетическую связь его с нафтидами и позволяет считать исходными биогенными соединениями для образования мумиё органические кислоты, сахара, аминокислоты растений. Существенно важными условиями формирования мумиё представляется окислительная обстановка и низкий фон микрофлоры; характерные для высокогорного ареала распространения мумиё. Низкомолекулярные органические соединения являются носителями многих физиологически важных минеральных компонентов мумиё. Предполагается возможная парагенетическая связь мумиё и природных квасцов.

Мумиё — органическое вещество, содержащее значительное количество гетероэлементов, в том числе К, Са, Mg, Al, Si и др., хорошо растворимое в воде, встречается, как правило, в горных районах в виде натеков, жилков, а также агрегатов, часто в смеси с экскрементами мелких животных и растительными остатками.

Интерес к мумиё обусловлен его физиологическим действием. Экспериментальные клинические исследования свидетельствуют о регенеративных, репаративных и других свойствах мумиё [1, 2]. Неоднократные упоминания о целебных свойствах мумиё имеются в древних медицинских сочинениях.

Представления о природе и условиях образования мумиё различны, часто противоречивы. Это объясняется прежде всего недостаточной изученностью вещества. Твердо установленным можно считать присутствие минеральной составляющей, на долю которой приходится до 30% массы [3, 4]. В органической части среднеазиатского мумиё определены гиппуровая и бензойная кислоты [5—7], аминокислоты и полифенольные соединения [2]. Нами ранее изучен изотопный состав углерода мумиё [8].

Интерес авторов к проблеме мумиё привлек акад. А. Л. Яншин, указавший на значение всестороннего биогеохимического исследования этого вещества, им же были переданы в распоряжение авторов образцы среднеазиатского мумиё, послужившие предметом изучения в настоящей работе. Образцы мумиё были собраны Э. И. Хакимовым на северных склонах Туркестанского хребта в пещерах и гротах преимущественно южной экспозиции. Пять из шести образцов представлены натеками разного цвета (от светло-коричневого до черного) на поверхности пород. Один образец (№ 72) сложен массой гороховидных экскрементов пшухи и лигнифицированных растительных остатков, сцементированной темно-бурым веществом смолообразной консистенции (рис. 1, в).

С поверхности каждого образца была взята проба смолистого натека (2—3 мг) для определения изотопного состава мумиё, после чего кусочки породы с мумиё обрабатывали многократно бидистиллированной водой до полного извлечения окрашенного вещества. Водный раствор фильтровали и упаривали в фарфоровой чашке на водяной бане до со-



1. Фотограф:

стояния густого раствора. Сушили в термостате при температуре 100°C до постоянной массы. Сушили в термостате при температуре 100°C до постоянной массы. Сушили в термостате при температуре 100°C до постоянной массы.

ФР

Чтобы получить осадок в составе исследовали методом гравиметрии в растворе.

Водный раствор фильтров «Синпор-6» образцом получали вещества [9]. Фильтрованную по полиэтилену 400; 1500 и 5000 фракции объемом при длине вол-

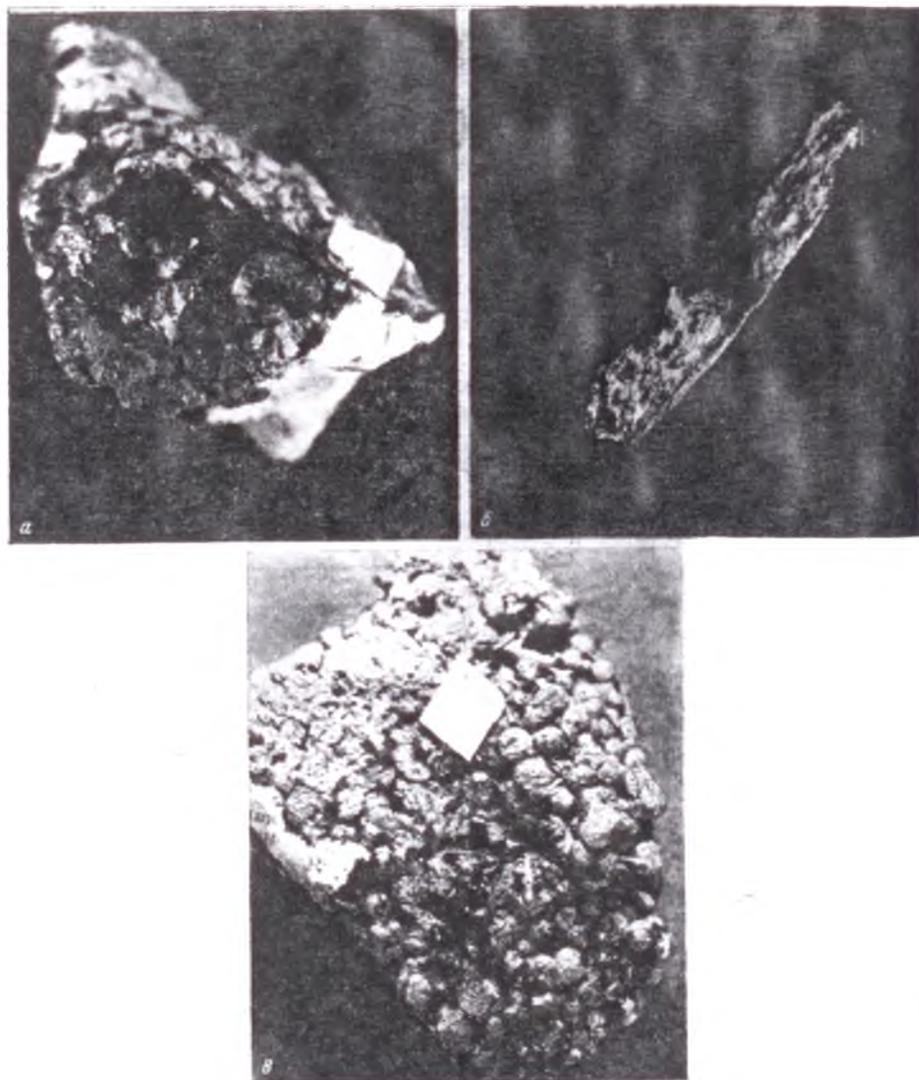


Рис. 1. Фотографии природных образцов мумиё: № 165 (а), № 64 (б), № 72 (в)

стояния густого сиропа, обладающего специфическим запахом, а затем высушивали в термостате при 40°C . Далее препарат мумиё фракционировали и подвергали изотопному и другим видам анализа.

ФРАКЦИИ РАЗНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Чтобы получить представление о преобладающих молекулярных массах в составе исследуемого органического вещества, мумиё фракционировали методом гель-фильтрации на сефадексах, принятым при исследовании растворенного органического вещества вод.

Водный раствор мумиё фильтровали через мембранный ультрафильтр «Сынпор-6» (Венгрия) с размером отверстий 400 мкм. Таким образом получали фильтрат, содержащий только истинно растворенные вещества [9]. Фильтрат наносили на колонку Сефадекса G-25, калиброванную по полиэтиленгликолям с молекулярной массой соответственно 400; 1500 и 5000. Элюирование проводили бидистиллятом, собрав фракции объемом 5 мл и измерена оптическая плотность каждой фракции при длине волны 420 нм. Полный комплекс работ по фракциониро-

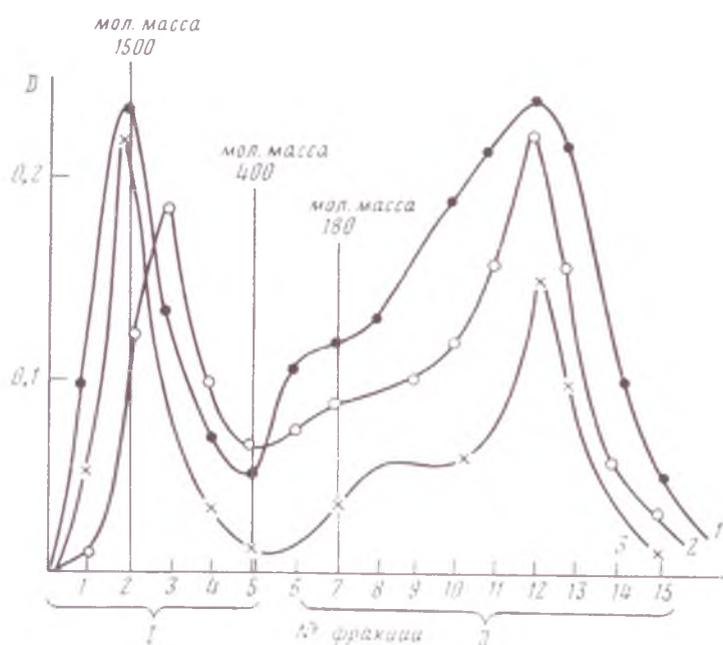


Рис. 2. Распределение оптической плотности во фракциях элюата при распределении на колонках Сефадекса G-25 водных растворов образцов № 72 (кривая 1), № 182 (кривая 2), № 165 (кривая 3)

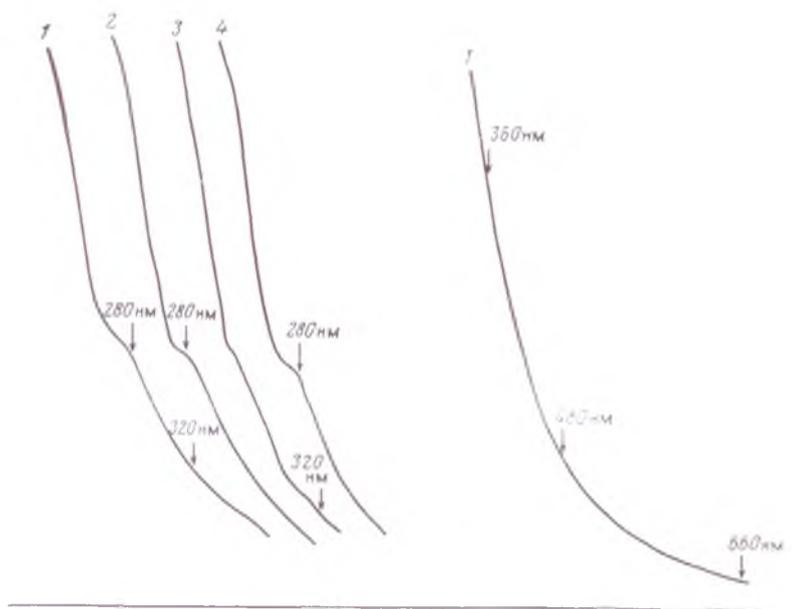


Рис. 3. Спектры поглощения водных растворов мумиё в видимой и УФ-областях
Образцы: 1 — № 72, 2 — № 64, 3 — № 165, 4 — № 182

важно был выполнен с образцом № 72. Разделению на Сефадексе G-25 были подвергнуты также препараты образцов № 165 и 182.

Распределение оптической плотности в элюатах трех образцов мумиё приведено на рис. 2. Видно, что в составе органического вещества изученных препаратов присутствуют компоненты широкого диапазона молекулярной массы — от значений выше 5000 до 180. Наблюдаются два четких пика: в области высокомолекулярных компонентов и низко-



Обра

молекулярных во 1—5) и низкомолекулярных по массе 1 : 15, т. е. низкомолекулярные молекулы существуют в области 4000 см⁻¹. В фотометрических измерениях парата, тогда как свидетельствует о том, что фракция I значит

Спектры поглощения фракций в видимой и УФ-области во многом совпадают. Максимум в области 280—320 нм в составе органического вещества коротковолновой области (рис. 4). Выделяется выраженное поглощение (2960—2840 см⁻¹, 1400—1600 нм. Э и 1400 см⁻¹). Спектры совпадают с спектрами г

Ф

Из нефракционированных растворов, имеющих осадок, отделяли полученного препарата. Поглощения, характерного для

Прозрачный препарат новых кислот фракционирован на угле [11]. Для анализа на колонку, заполненную тщательно

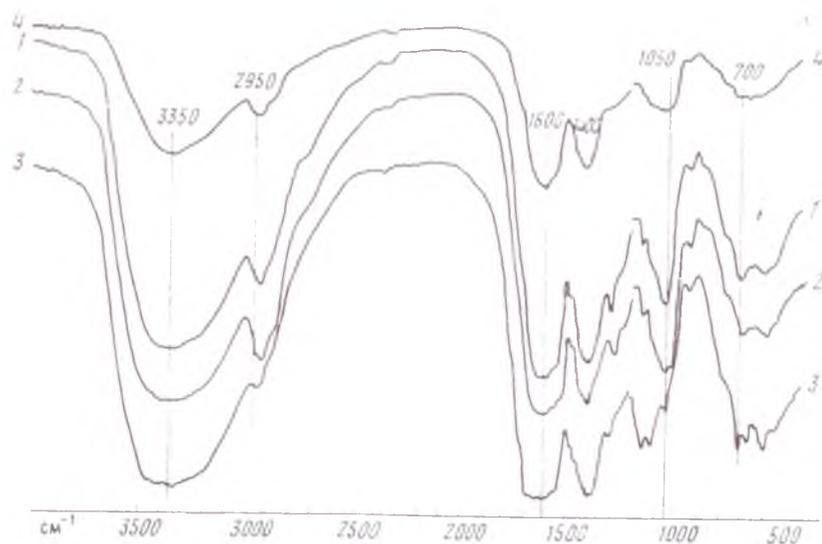


Рис. 4. ИК-спектры препаратов мумиё
Образец: 1 — № 182, 2 — № 64, 3 — № 165, 4 — № 72

молекулярных веществ. Соотношение высокомолекулярных (фракции 1—5) и низкомолекулярных соединений (фракции 6—15) составляют по массе 1 : 15, т. е. основная масса вещества представлена относительно низкомолекулярными соединениями. Верхняя граница молекулярных масс высокомолекулярной фракции (I) превосходит 1500, нижняя лежит в области 400. В составе низкомолекулярной фракции (II) присутствуют вещества с молекулярной массой ниже 400. По данным спектрофотометрических измерений, на долю I фракции приходится 30% препарата, тогда как по массе она составляет лишь 5%. Этот факт свидетельствует о том, что удельная оптическая плотность водных растворов фракции I значительно выше, чем для фракции II.

Спектры поглощения водных растворов мумиё и обеих полученных фракций в видимой области имеют характер плавно падающих кривых. В УФ-области во всех случаях наблюдается нерезко выраженный максимум в области 280 нм, свидетельствующий о наличии фенольных групп в составе органического вещества (рис. 3). В ИК-области, как и в более коротковолновой, спектры всех изученных образцов близки между собой (рис. 4). Выделяются две области. В области 3600—3300 см⁻¹ сильно выражено поглощение гидроксильных групп; алифатические группировки (2960—2840 см⁻¹) проявляются слабо. Вторая характерная область— 1400—1600 нм. Здесь доминирует поглощение карбоксилат-иона (1590 и 1400 см⁻¹). Спектры изученных препаратов мумиё имеют много общего со спектрами гумусовых веществ.

ФУЛЬВОКИСЛОТЫ И ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Из нефракционированных препаратов мумиё выделены фульвокислоты и гуминовые кислоты. Гуминовые кислоты осаждали из водных растворов, имеющих слабощелочную реакцию (рН~8) раствором HCl. Осадок отделяли центрифугированием. На рис. 5 приведен ИК-спектр полученного препарата. В спектре присутствуют основные полосы поглощения, характерные для спектров гуминовых кислот почв.

Прозрачный темноокрашенный центрифугат после отделения гуминовых кислот фракционировали методом адсорбционной хроматографии на угле [11]. Для этих целей аликвотную часть центрифугата наносили на колонку, заполненную активированным углем марки БАУ, предварительно тщательно промытым HF, а затем бидистиллятом. Через колонку

ку проходили часть неокрашенных низкомолекулярных веществ (фракция А по Форситу [12]). Окрашенные вещества и часть бесцветных сорбировались на угле. Колонку промывали водным ацетоном, водой, щелочью. Щелочной элюат имел светло-коричневую окраску, и по аналогии с почвами вещества, элюируемые с угля щелочью, были причислены к фульвокислотам. Действительно, полученная фракция обнаружила ряд свойств, характерных для фульвокислот.

При потенциометрическом титровании обессоленной фракции фульвокислот на дифференциальной кривой обнаружен четкий пик в области рН 6,5—8,0, обусловленный наличием карбоксильных групп. По спектрам поглощения в УФ-области установлено присутствие фенольных ОН-групп (рис. 6). При пропускании фракции фульвокислот через колонку Сефадекса G-25 установлено, что свыше 90% препарата (по опти-

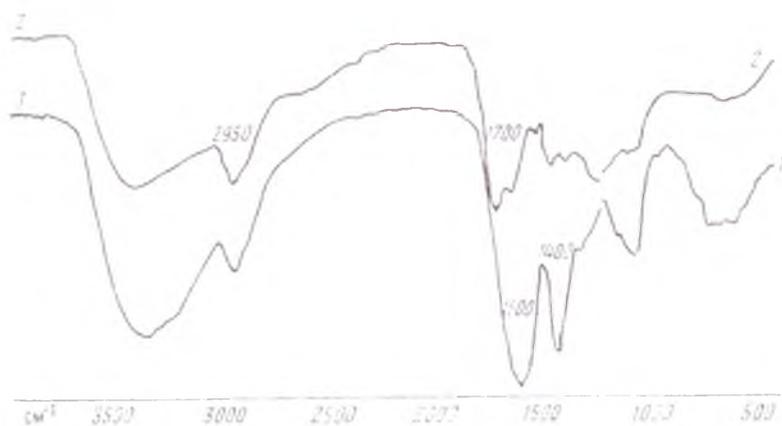


Рис. 5. ИК спектр препарата гуминовых кислот из образца № 72
1 — исходный образец мумиё, 2 — препарат гуминовых кислот

ческой плотности) представлено веществами с молекулярной массой ниже 200 и только незначительная часть препарата при рН 6—7 представляет собой высокомолекулярные соединения с молекулярной массой выше 1500. В препаратах гуминовых кислот, напротив, основное количество вещества выходит в составе высокомолекулярных фракций, имеющих молекулярную массу выше 1500. Гуминовые кислоты, таким образом, образуют класс веществ, составляющих мумиё. Однако они не являются преобладающими в количественном отношении. Содержание гуминовых кислот в разных препаратах мумиё не выходит за пределы 15—20%. Основная часть мумиё состоит из низкомолекулярных водорастворимых темноокрашенных соединений типа фульвокислот и продуктов биологической и химической деструкции растительной биомассы (фракции В+С), среди которых по спектрам поглощения проявляются фенольные вещества (рис. 7).

ЛИПИДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

При обработке сухого препарата мумиё смесью хлороформ—метанол (2:1), используемой для извлечения из растительной биомассы и осадков липидной фракции, получен темноокрашенный экстракт, в котором значительную долю вещества составляют полярные, водорастворимые, в том числе и низкомолекулярные, соединения гумусовой природы. Измерение изотопного состава углерода этой фракции дало величину $\delta^{13}\text{C} \text{‰} = -24.2 \text{‰}$, не характерную для липидов, которые обычно заметно обогащены легким изотопом ^{12}C по сравнению с общим углеродом биомассы. В данном случае изотопный состав хлороформ-метанольной фракции практически неотличим от изотопного состава общего углерода мумиё и идентичен углероду фракции гуминовых кислот. После из-

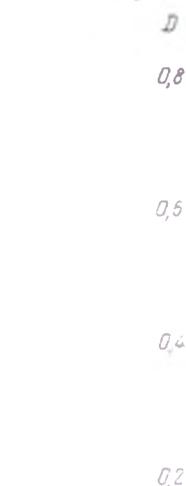


Рис. 6. Спектр
1 — ф

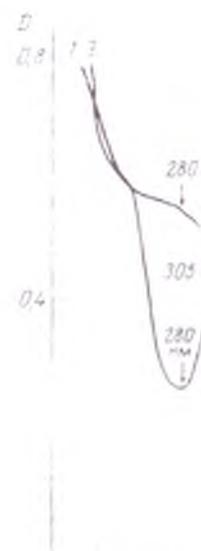


Рис. 7. Спектр
1 — фракция
спектр фракции
фракция В+С,

влечения водорастворимой фракции содлее обогащенной фракции, очевидно спектрах (рис. 8) 2840 см, соответ-

веществ (фракции бесцветных сорбатов, водой, щелочью и по аналогии были причислены). Исследования обнаружила

фракции фульвокислотный пик в облачных группах. По отношению фенольных кислот через копарата (по опти-

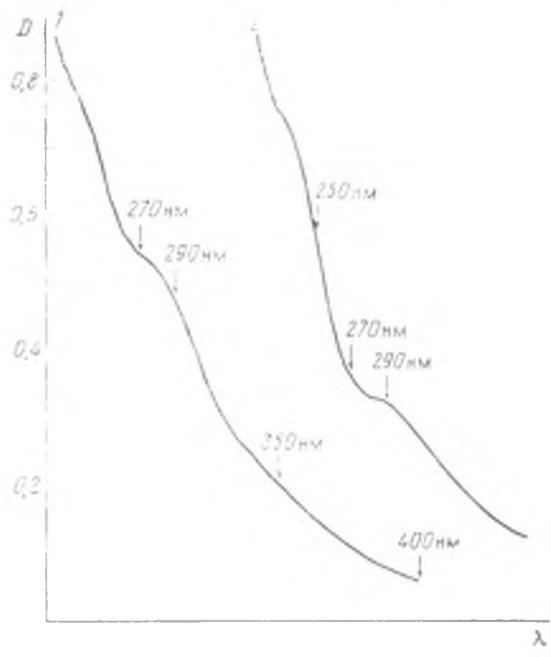


Рис. 6. Спектры поглощения фульвокислот и гуминовых кислот из образца № 72
1 — фульвокислоты, 2 — гуминовые кислоты, pH > 9

500
образца № 72
кислот

кулярной массой и pH 6—7 предкулярной массой. Основное количество фракций, имело, таким образом. Однако они не. Содержание. Сдвиг за пределы кулярных водородных кислот и пролиальной биомассы проявляются

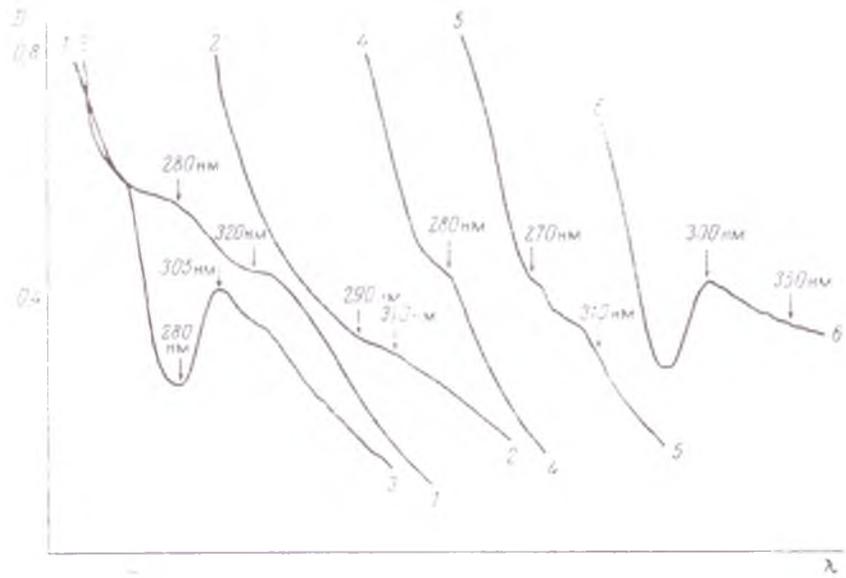


Рис. 7. Спектры поглощения фракций A и B+C из образца № 72
1 — фракция A, pH 6; 2 — фракция A, pH > 9; 3 — дифференциальный спектр фракции A ($\Delta\epsilon = \epsilon_{щел} - \epsilon_{нейтр}$); 4 — фракция B+C, pH 6; 5 — фракция B+C, pH > 9; 6 — дифференциальный спектр фракции B+C ($\Delta\epsilon = \epsilon_{щел} - \epsilon_{нейтр}$)

роформ — метановой биомассы и экстракт, в воде, водорастворимой природной биомассе дало великие обычно за общим углеродом метанольной общего углеродных. После из-

влечения водорастворимых компонентов остаток хлороформ-метанольной фракции содержит небольшое количество вещества, несколько более обогащенного легким изотопом ($\delta^{13}C = -24,9\text{‰}$). В этой части фракции, очевидно, содержатся вещества липидной природы. В ИК-спектрах (рис. 8) проявляются характерные полосы в области 2960—2840 см, соответствующие CH_2 - и CH_3 -группам алифатических цепочек.

чек. В то же время слабо выражены линии в области 1700 см^{-1} , обусловленные присутствием карбоксильных групп. Последние очень четко проявляются в спектрах водорастворимой части хлороформ-метанольного экстракта, откуда были выделены фульво- и гуминовые кислоты.

Неполярная — углеводородная фракция, экстрагируемая из водного раствора гексаном, отсутствует. Методом ГЖХ нормальные алканы ряда C_{15+} в составе мумиё не обнаружены. В ИК-спектре отсутствуют характерные линии длинных парафиновых цепей. Известны данные о вы-

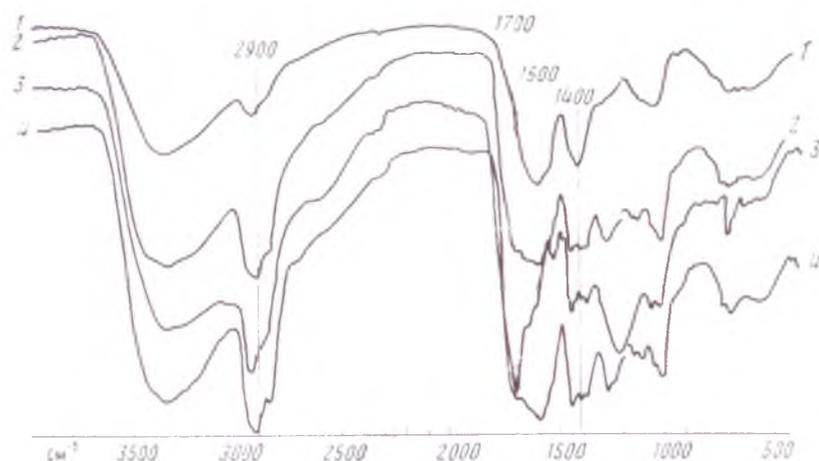


Рис. 8. ИК-спектры хлороформ-метанольного экстракта и его компонентов (образец № 72)

1 — препарат мумиё исходный; 2 — хлороформ-метанольный экстракт; 3 — водорастворимая часть экстракта; 4 — неполярная часть экстракта

делении из образцов мумиё воска в количестве $<1\%$ [5]. Таким образом, соединения алифатического характера, как и вообще вещества липидной природы, не характерны для мумиё.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА

Для определения изотопного состава углерода препарат (2—3 мг) переводили в форму CO_2 в вакуумной циркуляционной установке в токе O_2 над окисью меди при $800^\circ C$. Измерения проводили на масс-спектрометре ВАРИАН-МАТ-230. Результаты анализов выражены в величинах $\delta^{13}C$, представляющих собой выраженное в промилле отклонение отношения $^{13}C/^{12}C$ исследуемого образца от $^{13}C/^{12}C$ стандарта PDB, для которого это отношение равно 0,0112372. Воспроизводимость результатов, включая полный цикл подготовки проб, находится в пределах $\pm 0,2 \div \pm 0,3\%$.

Изотопный состав определяли как для углерода образца в целом, так и отдельных выделенных фракций. Результаты анализов общего углерода мумиё представлены в (табл. 1). Измеренные величины находятся в пределах значений $\delta^{13}C$ от $-21,0$ до $-26,0\%$. Это согласуется с данными, полученными ранее [7]. Прежде всего следует подчеркнуть, что установленный диапазон не характерен для нафтидов. Мумиё по изотопному составу углерода и молекулярному составу явно не имеет генетической связи с нафтидами.

Величины $\delta^{13}C$, найденные для мумиё, близки к величинам $\delta^{13}C$, характеризующим углерод высших наземных растений C_3 -типа. Более точно — они соответствуют изотопному составу органических кислот и углеводных компонентов растений.

Изотопный состав углерода мумиё до и после обработки HCl оказался заметно различным. Образцы, обработанные соляной кислотой, обогащены ^{13}C на $2-4\%$ по сравнению с исходным мумиё. Исключение

№ образца	С
1696	Натекности м.
270	Натек известня
165	Натек поверхн.жилками
182A	Натек поверхн.кварца
64: № 1*	Смоли на пове
№ 2	нистого пищухи
72: № 1	Конгли
№ 2	хи и ли. остатков массой 7

* Пробы для изотопно: взяты с разных кусков од

Изотопи

№ ос

Изо и фу:

№ ос

1
1

составляет обр. 2. лерода. Причина это обусловлено 1 ненной, удаляемых

Пробы, взятые имеют, как видно тельствует об опре

Исследовался с ной и высокомолекулярная фракция во всех. Подобное распределение и высокомолекулярные ряд, в котором те

Таблица 1

Изотопный состав углерода мумиё

№ образца	Описание природного образца	Выход водорастворимого препарата, г	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	
			до обработки HCl	после обработки HCl
1696	Натеки черного цвета на поверхности массивного аргиллита	1,2	-22,4	-21,0
270	Натек желтого цвета на поверхности известняка	0,37	-24,4	-26,5
165	Натек темно-коричневого цвета на поверхности плотного аргиллита с прожилками гипса	5,90	-24,7	-21,5
182A	Натек темно-коричневого цвета на поверхности аргиллита с прожилками кварца	11,7	-24,8	-24,5
64: № 1*	Смолистый натек коричневого цвета на поверхности тонкоплитчатого глинистого сланца. Следы экскрементов пищеухи	5,18	-24,0	-24,1
№ 2			-24,6	-22,5
72: № 1	Конгломерат из экскрементов пищеухи и лигнифицированных растительных остатков, сцементированный смолистой массой темно-коричневого цвета	45,0	-23,7	-22,8
№ 2			-26,0	-22,1
			-26,0	-22,9

* Пробы для изотопного анализа отобраны из разных мест поверхности одного куска образца (№ 72) или взяты с разных кусков одного и того же образца (№ 64).

Таблица 2

Изотопный состав углерода различных по молекулярной массе фракций органического вещества мумиё

№ образца	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	
	высокомолекулярная фракция	низкомолекулярная фракция
72	-25,0	-24,5
165	-25,5	-25,0
182	-25,8	-25,1

Таблица 3

Изотопный состав углерода препаратов гуминовых и фульвокислот, выделенных из водных растворов мумиё

№ образца	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	
	гуминовые кислоты	фульвокислоты
72	-24,2	-22,0
165	-26,6	-25,1
182	-24,8	-22,8

составляет обр. 270, в котором возможно присутствие карбонатного углерода. Причина такого изменения не совсем ясна. Не исключено, что это обусловлено присутствием в мумиё изотопно-легких летучих соединений, удаляемых из препарата при выпаривании HCl с парами воды.

Пробы, взятые в разных местах одного и того же куска, не всегда имеют, как видно из табл. 1, одинаковый изотопный состав, что свидетельствует об определенной гетерогенности образцов.

Исследовался отдельно изотопный состав углерода низкомолекулярной и высокомолекулярной фракций (табл. 2). Высокомолекулярная фракция во всех случаях обогащена легким изотопом на 0,5—0,7‰. Подобное распределение изотопов имеет место, когда низкомолекулярные и высокомолекулярные соединения образуют единый генетический ряд, в котором те и другие являются продуктами разной степени поли-

меризации исходного мономера. Наблюдаемое фракционирование изотопов в этом случае есть результат кинетического изотопного эффекта, сопровождающего процесс полимеризации. Было показано, в частности, что изотопный состав гуминовых кислот и фульвокислот в осадках подчиняется подобной зависимости [10, 13].

Исследование изотопного состава углерода фульво- и гуминовых кислот, выделенных из мумиё, показало, что и в этом случае имеет место отчетливое обогащение легким изотопом более высокомолекулярных (точнее — более высокополимерных) гуминовых кислот. Из табл. 3, видно, что изотопное смещение составляет $1,5-2\text{‰}$.

РАДИОУГЛЕРОД ^{14}C

Методом радиоуглеродного датирования определялся возраст мумиё¹. Во всех трех исследованных образцах получен современный возраст: 530 ± 120 лет (обр. 72); 270 ± 90 лет (обр. 165) и 490 ± 110 лет (обр. 182а). Установленные величины нельзя рассматривать как собственно возраст образования мумиё. В составе мумиё содержатся минеральные и ископаемые органические вещества, лишенные ^{14}C и потому завышающие возраст образца в целом. Однако, во всяком случае, полученные данные свидетельствуют о том, что мумиё является современным образованием, состоящим из биогенного углерода, не включавшегося в сколько-нибудь длительный круговорот веществ.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ И МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ

Методом атомной абсорбции и рентгенофлуоресцентного анализа в образце № 72 определили ряд элементов, содержание которых приведено в табл. 4. Обращает на себя внимание высокое содержание К, пре-

Таблица 4
Содержание основных элементов в образце мумиё № 72

Элемент	Метод анализа		
	атомно-абсорбционный		рентгенофлуоресцентный
	%	$\mu \cdot 10^{-4}$ %	%
K ₂ O	7		10,01
Na ₂ O	0,1		0,0
CaO	3,2		4,47
MgO	3,5		4,27
Cu		3,2	
Co		0,6	0,1*
Ni		1,6	0,12*
Pb		1,3	
Cr		0,8	0,01
Zn		9,5	
Fe		65	0,04
Al ₂ O ₃			0,09
SiO ₂			0,63
P ₂ O ₅			0,114
Cl			0,3*
TiO ₂			0,04
V			0,035
MnO			0,010
Rb			0,1*
Sr			0,1*
Zr			0,15*
Nb			0,11*
Ba			0,13*

* Полуколичественные данные.

¹ Определения производились в ИГФМ АН УССР под руководством Э. В. Соболевича.

Состав 1

Элемент	160
	K
Ca	12,2
Na	140
Cr	2,1
Fe	60
Sc	0,0
Co	0,0
Cu	2
Rb	3
Sr	360
Cs	1
Ba	7,3
Hf	0,0
Ta	0,0
Au	0,0
Th	0,0
La	0,0
Eu	0,0
Br *	1
Sb *	1
Hg *	1

Примечание. К, Са

* Относительно сод

вышающее в 3... принята попытка веществам. С получаемых при рез колонку Со что с высоким (>1500) связан составе низком титрования бы вило ~0,1%.

Наряду с вы циионного анали менты Ва и Sr. элементы семей Cu, Hg, Sb, зол

Проведенны отношении прир

Закономерне лекулярной к в вещество мумиё относительно н ханизму этот п как известно, об т. е. соединений ланоидиновая р коричневого цве ществах типа ф делировании ме и фульво- и гум

Таблица 5

Состав неорганической части образцов мумиё по данным нейтронно-активационного анализа

Элемент	№ образца					
	160	270	165	64	182	72
K	0,09	0,45	5,59	0,93	3,31	0,81
Ca	12,2	17,3	5,6	1,4	2,8	0,44
N	140	640	8500	1330	4730	1160
Cr	2,1	5,1	1,4	0,6	1,3	1,0
Fe	60	250	60	30	15	10
Sc	0,03	0,04	0,04	0,01	0,02	0,002
Co	0,04	1,1	7,4	2,9	2,4	0,03
Cs	2	2	3	4	5	4
Rb	3	4	4	6	16	3
Sr	360	590	80	280	230	50
Ce	1	2	3	1	3	1
Ba	7,3	20	10	7	4	3
Ni	0,04	0,03	0,03	0,02	0,01	0,02
Ta	0,02	0,02	0,01	0,003	0,003	0,002
Ar	0,003					
Th	0,08	0,03	0,04	0,03	0,02	0,01
La	0,02	0,05	0,04	0,06	0,03	0,04
Er	0,006	0,006	0,010	0,041	0,007	0,005
Br*	1	1,6	0,98	0,30	1,76	0,24
Sb*	1	2	0,95	0,30	1,6	0,30
Hg*	1	1,6	0,83	0,66	0,3	0,2

Примечание. K, Ca — в %, остальные элементы — в 10^{-4} %.

* Относительно содержания в обр. № 169.

вышающее в 3 раза кларковое. Этот факт отмечен ранее [4]. Была предпринята попытка определить связь некоторых элементов с органическим веществом. С этой целью определяли содержание Ca во фракциях, получаемых при пропускании водных растворов мумиё (обр. № 72) через колонку Сефадекса G-25. Предварительные результаты показали, что с высокомолекулярной фракцией органического вещества (м.м. > 1500) связано не более 5% Ca. Основное количество Ca получено в составе низкомолекулярных фракций органического вещества. Методом титрования была определена сера (сульфатная). Содержание ее составило ~0,1%.

Наряду с высоким содержанием K и Ca методом нейтронно-активационного анализа открыты Rb, Cs. Обнаружены щелочноземельные элементы Ba и Sr, редкие земли — La, Sc в концентрации $n \cdot 10^{-4}$ %, Ta и Ni, элементы семейства железа — Fe, Cr, Co, группа тяжелых металлов — Cu, Hg, Sb, золото, торий (табл. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют сделать некоторые выводы в отношении природы мумиё.

Закономерное изменение изотопного состава углерода от низкомолекулярной к высокомолекулярной фракции свидетельствует о том, что вещество мумиё является продуктом начальной стадии полимеризации относительно низкомолекулярных соединений. Возможно, по своему механизму этот процесс близок к меланоидиновой реакции. Последняя, как известно, обусловлена взаимодействием альдегидных и аминогрупп, т. е. соединений преимущественно углеводной и белковой природы. Меланоидиновая реакция приводит к образованию полимерных продуктов коричневого цвета. Наблюдавшееся нами распределение изотопов в веществах типа фульво- и гуминовых кислот при экспериментальном моделировании меланоидинообразования [13] было точно таким же, как и фульво- и гуминовых кислотах, выделенных из мумиё.

Общая обедненность мумиё легким изотопом углерода, отмечавшаяся ранее [8] и подтвержденная в данной работе, исключает их генетическую связь с нафтидами, в частности предполагавшуюся некоторыми исследователями (Н. Бескровный, 1964) возможность образования мумиё за счет окисления углеводородов. Она свидетельствует также о том, что липидные вещества, обычно обогащенные легким изотопом, не играли заметной роли в формировании состава мумиё. Это непосредственно следует также из результатов вышеприведенного анализа состава и структуры мумиё.

Исходными биогенными соединениями, судя по изотопному составу мумиё, могли быть органические кислоты, сахара, аминокислоты. Обычно в почвах и осадках эти соединения быстро разрушаются микроорганизмами и полностью элиминируются, либо реполимеризуются. В последнем случае, что чаще имеет место в анаэробных обстановках, происходит декарбоксилирование органических кислот, утрата функциональных групп, превращение органического вещества по пути его углефикации. Особенность обстановки образования мумиё состоит в том, что в высокогорных условиях интенсивность микробной жизни низка. В этих стерильных условиях лабильные, обычно легко разрушаемые соединения обладают достаточно большим временем жизни, в течение которого успевает сформироваться устойчивое полимерное вещество типа мумиё. Это обстоятельство, возможно, является причиной специфически высокогорного ареала распространенности мумиё.

Биогенными предшественниками мумиё, вероятно, являются продукты жизнедеятельности мелких животных, некоторые компоненты вышедших растений, вовлекаемых этими животными в биогеохимический цикл. Конкретное происхождение исходного субстрата, по-видимому, может быть разнообразным и не играет столь решающей роли, как геохимическая обстановка его преобразования. Существенно важными предпосылками формирования мумиё представляются окислительная обстановка и низкий фон микрофлоры.

Другой важный аспект формирования мумиё связан с так называемой минеральной частью. В наших исследованиях подтверждается характерное высокое содержание калия в мумиё [4]. В образце № 72, как отмечалось выше, содержится $>7\%$ калия. Высокими являются также содержание Са и Mg: 3,2 и 3,6% соответственно. Предполагается, что это связано с присутствием в составе мумиё тонкодисперсных глинистых частиц. Однако химический состав гетероэлементов не отвечает составу алюмосиликатов. Весьма вероятно, что указанные элементы образуют соли карбоксильных кислот. Действительно, анализ ИК-спектров обнаруживает обильное присутствие в структуре мумиё именно карбоксилат-ионов (COO^-), а не карбоксильных групп (COOH).

Не исключено в этой связи, что положительное действие, которое оказывает мумиё на регенерацию костной ткани, профилактику и лечение сердечно-сосудистых и других заболеваний связано с тем, что полярные, хорошо растворимые в воде и относительно низкомолекулярные органические соединения, образующие мумиё, являются прекрасными носителями таких физиологически важных элементов, как К, Са, Mg, находящихся в этом случае в миграционноспособной, хорошо усвояемой форме.

Возникает вопрос об источнике калия и других элементов, обнаруживаемых в мумиё, и механизме их вхождения в его структуру. Если эти элементы присутствуют в растворе в ионной форме, они могут образовывать соли карбоксильных кислот в щелочной среде. Таким образом, относительно высокое значение рН наряду с окислительной обстановкой и низким уровнем микрофлоры, по-видимому, следует рассматривать в качестве фактора формирования мумиё. Ионы Са и Mg типичны для поверхностных гидрокарбонатно-кальциевых вод. Более загадочна высокая концентрация К. Возможно, она обусловлена сернокислым выщелачиванием полевых шпатов. Выветривание калиевых полевых шпатов сернокислыми водами приводит к образованию квасцов. В гор-

ных районах час
($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)
действием: дубяц
хорошо растворим
Следует отметить
лее распространен
обратить внимани
цов.

1. Алтымышев А. А. 75 с.
2. Маджидов Н. М. тивных процессов
3. Петров Н. П., Б сырьё Средней Аз
4. Юсупов Р. Г. Д
5. Хакимов З. Н. М тореф. дис. на со верситета, 1974.
6. Порошин К. М., № 7, с. 18.
7. Давидянц С. Б., 1966, т. 9, № 5, с
8. Юсупов Р. Г., Ге в геохимии. Тез.
9. Варшал Г. М., К
10. Кодина Л. А., Га
11. Варшал Г. М., В риалы, 1973, т. 59
12. Орлов Д. С., Грп. Изд-во МГУ, 1964
13. Galimov E. M. I

Институт геохимии и им. В. И. Вернадско

GALIMOV

A composition mummyo has be study UV, visible been determined mined by atomic techniques. The s elusion has been of polymerization position of a pla tope excludes a sider organic aci pounds for the n vity of microflor bution seem to l of mummyo. Lo riers of many pl relation of mumi

рода, отмечавшая-
ючает их генетиче-
ся некоторыми ис-
образования мумиё
т также о том, что
отопом, не играли
о непосредственно
анализа состава и

отопному составу
инокислоты. Обыч-
аются микроорга-
еризуются. В по-
обстановках, про-
утрата функцио-
по пути его угле-
иё состоит в том,
альной жизни низ-
егко разрушаемые
жизни, в течение
рпое вещество ти-
риционной специфи-

являются продук-
компоненты выс-
химический цикл.
видимому, может
ин, как геохимиче-
важными предпо-
тельная обстанов-

ан с так называем-
одтверждается ха-
образце № 72, как
являются также
едполагается, что
ерсных глинистых
отвечает составу
емента образуют
ИК-спектров обна-
нно карбоксилат-

ействие, которое
ивлактику и лече-
но с тем, что по-
изкомолекулярные
ются прекрасными
как К, Са, Mg,
орошо усвояемой

ментов, обнару-
структуру. Если
они могут обра-
де. Таким обра-
лительной обста-
следует рассмат-
и Са и Mg типич-
д. Более загадоч-
ена сернокислым
алиевых полевых
о квасцов. В гор-

ных районах часто встречается квасцевый камень — алуни́т. Квасцы ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), как известно, сами обладают физиологическим действием: дубящим, кровоостанавливающим, подсушивающим. Они хорошо растворимы в воде. При диссоциации дают ионы K^+ , Al^{3+} , SO_4^{2-} . Следует отметить, что Al^{3+} и SO_4^{2-} содержатся в мумиё в числе наиболее распространенных примесей. В дальнейших исследованиях следует обратить внимание на возможный парагенезис мумиё и природных квасцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алтымышев А. А., Корчибеков Б. К. Что мы знаем о мумиё. Фрунзе: Мектеп, 1980, 75 с.
2. Маджидов Н. М., Шакиров А. Ш., Юлдашев К. Ю. Мумиё — стимулятор регенеративных процессов. Ташкент: ФАН, 1980, 119 с.
3. Петров Н. П., Барашев М. И. В кн.: Геология месторождений горнохимического сырья Средней Азии. Ташкент, 1975 (1976), с. 73.
4. Юсупов Р. Г., Дженцираев Д. Д., Хатамов Ш. Геохимия, 1979, № 10, с. 1534.
5. Хакимов З. Н. Мумиё как вид природных ресурсов и его поисковые признаки: Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. геогр. наук. Ташкент: Изд. Ташкентского университета, 1974.
6. Порошин К. М., Довидяни С. Б., Кизиченко Л. Н. Докл. АН ТаджССР, 1964, т. 7, № 7, с. 18.
7. Давидяни С. Б., Кириченко Л. Н., Мельникова Л. В. и др. Докл. АН ТаджССР, 1966, т. 9, № 5, с. 15.
8. Юсупов Р. Г., Галимов Э. М. В кн.: VII Всесоюз. симпоз. по стабильным изотопам в геохимии. Тез. докл. М.: Изд. ГЕОХИ АН СССР, 1978, с. 104.
9. Варшал Г. М., Коцеева И. Я., Сироткина И. Я. и др. Геохимия, 1979, № 4, с. 598.
10. Кодина Л. А., Галимов Э. М. Геохимия, 1984, № 11, с. 1742.
11. Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Сироткина И. С., Ярцева Р. Д. Гидрохим. материалы, 1973, т. 59, с. 143.
12. Орлов Д. С., Гришicina Л. А., Ерошичева Н. Л. Практикум по биохимии гумуса, М.: Изд-во МГУ, 1969, 155 с.
13. Galimov E. M. In: Kerogen/Ed Durand B. Paris, Edition Technip, 1980, p. 271.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского АН СССР, Москва

Поступила в редакцию
19.IX.1985

ON GEOCHEMISTRY OF MUMMIYO

GALIMOV E. M., KODINA L. A., VLASOVA L. N., VELYUKHANOVA T. K.,
BAZILEVSKAJA O. L.

A composition of organic matter of 6 samples of the Middle-Asia mummiyo has been studied by methods of gel-chromatography, chemical study UV, visible and IR spectroscopy. Carbon isotope composition has been determined as well. A broad spectrum of elements has been determined by atomic absorption, X-ray fluorescence and neutron-activation techniques. The samples were dated by the radiocarbon technique. A conclusion has been made that the mummiyo is a product of the initial stages of polymerization of low-molecular compounds being the result of decomposition of a plant Biomass. A depletion of mummiyo in light carbon isotope excludes a genetic relation of it with naptides and permits to consider organic acids, sugars, amino acids of plants as initial biogene compounds for the mummiyo formation. Oxidizing environment and low activity of microflora typical for the high-mountain area of mummiyo distribution seem to be the essentially important conditions for the formation of mummiyo. Low-molecular organic compounds of mummiyo are the carriers of many physiologically important elements. A possible paragenetic relation of mummiyo and natural alum is supposed.