

ИССЛЕДОВАНИЕ ДРЕВНЕРУССКОГО БРОНЗОВОГО КРЕСТА-ЭНКОЛПИОНА С ПОМОЩЬЮ КОМПЛЕКСА НЕРАЗРУШАЮЩИХ МЕТОДОВ

© 2019 г. Е. С. Коваленко¹, К. М. Подурец^{1,*}, Э. А. Грешников¹, И. Е. Зайцева²,
С. С. Агафонов¹, В. А. Соменков¹, Н. Н. Колобылина¹, А. А. Калоян¹, Л. И. Говор¹,
В. А. Куркин¹, Е. Б. Яцишина¹

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Институт археологии РАН, Москва, Россия

*E-mail: Podurets_KM@nrcki.ru

Поступила в редакцию 23.04.2018 г.

После доработки 15.01.2019 г.

Принята к публикации 15.01.2019 г.

С помощью комплекса неразрушающих методов исследован бронзовый древнерусский крест-энколпион с целью определения степени его сохранности и идентификации вещества, заполняющего его внутреннюю полость. Определен состав металла. Обнаружено, что материал креста претерпел пространственно-неоднородный коррозионный процесс, а полость заполнена грунтом. Показано, что применение взаимодополняющих неразрушающих методов позволяет получить наиболее достоверную информацию об объекте исторического наследия.

DOI: 10.1134/S0023476119050114

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Крест-энколпион представляет собой ковчег крестообразной формы для нагрудного ношения, состоящий из двух соединенных створок. Энколпионы используются для хранения и ношения реликвии, представляющей религиозную ценность. Возможные реликвии, вкладывавшиеся в кресты-энколпионы, относящиеся к разным историческим периодам, описаны в [1].

Объектом настоящей работы был бронзовый крест-энколпион (рис. 1), обнаруженный в перемешанном пахотном слое на селище Сорогужино 2 в Суздальском Ополье (Юрьев-Польский район Владимирской обл.) во время работ Суздальской археологической экспедиции Института археологии РАН в 2015 г. (руководитель акад. Н.А. Макаров). Размеры креста с оглавием составляют 54 × 25 × 5 мм. Створки креста имеют полукруглые завершения ветвей с выступами-слезками по бокам. В центр лицевой створки, имеющей по одной петле сверху и снизу, помещено выпуклое рельефное изображение Распятия (рис. 1а), в центр оборотной, имеющей по две петли сверху и снизу, — выпуклое рельефное изображение Богоматери с ладонями, раскрытыми перед грудью (рис. 1б, тип III.3.1 по А.А. Песковой [2]). Створки отлиты по оттиску готовых изделий, фигуры святых представлены схематично, детали не проработаны.

В своде крестов-энколпионов [2] учтено 76 находок крестов этого типа, известны места находок 52 из них. Большинство таких крестов происходит из памятников Южной Руси, однако изделия этого типа обнаружены и на севернорусской территории: в Новгороде (два) в слоях конца XI—начала XII в. и XII—первой половины XIII вв., в Твери, в Белоозере (два) в слое XII в., на селищах Воркоп и Потеряево на р. Шексне, в костромских курганах. По аналогиям тип исследованного в работе энколпиона датируется XII в., возможно, концом XI в. [2].

Крест-энколпион сохранился целиком. Он состоит из двух сомкнутых (закрытых) створок, скрепленных штифтом, продетым через петли в верхней части креста (нижний запорный штифт отсутствует), и оглавия. Поскольку при обнаружении креста створки были сомкнуты, можно было предположить сохранившееся вложение. На створках креста наблюдались как прилипший грунт, так и окисленные участки. Задачей работы было исследование особенностей строения креста, изучение степени его сохранности и, по возможности, идентификация его содержимого. Важно было сохранить целостность креста, применив только неразрушающие методы исследования.

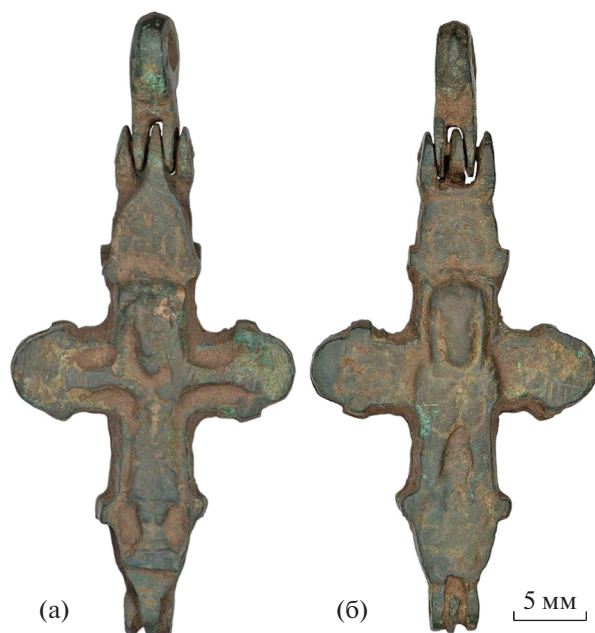


Рис. 1. Внешний вид креста-энколпиона, изображения распятия на лицевой створке (а), богоматери – на оборотной (б).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

В работе использованы экспериментальные ресурсы НИЦ “Курчатовский институт”. Для получения изображений внутреннего строения креста применяли методы нейтронной и синхротронной томографии. Эксперимент по нейтронной томографии проводили на установке [3] на реакторе ИР-8 [4]. Для получения монохроматического пучка нейтронов (основная длина волны 1.526 Å) он отражался от кристалла-монокристалла Cu(111). Объект вращался относительно вертикальной оси с шагом 0.5°. Проекция объекта регистрировали с помощью позиционно-чувствительного детектора, состоящего из сцинтиллятора ZnS(Ag) + ⁶LiF, объектива и ПЗС-матрицы (ПЗС – прибор с зарядовой связью). Время экспозиции одной проекции при мощности реактора 5.8 МВт составляло 480 с. Пространственное разрешение в нейтронной томографии 160 мкм.

Эксперимент по синхротронной томографии проводился на станции ЛИГА Курчатовского источника синхротронного излучения “КИСИ-Курчатов” [4]. Спектр пучка синхротронного излучения (СИ) из поворотного магнита формировался при помощи фильтра из меди толщиной 7.5 мм, максимум спектра соответствовал энергии ~83 кэВ. Объект вращался относительно вертикальной оси с шагом 0.5°. Проекция объекта регистрировали с помощью позиционно-чувствительного детектора, состоящего из сцинтилляционного экрана Gd₂O₂S(Tb), объектива и

ПЗС-матрицы. Время экспозиции одного изображения составляло 100 с. Поскольку по высоте сечение пучка СИ мало, проекции составляли из нескольких изображений, снятых со сдвигом по высоте с шагом 2 мм. Пространственное разрешение синхротронной томографии составило 130 мкм. Так как в некоторых направлениях просвечивания поглощение пучка в образце близко к 100%, восстановленные проекции содержат большое количество шумов.

Локальное исследование состава материала поверхности креста проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа в растровом электронно-ионном микроскопе при максимальном ускоряющем напряжении 30 кВ. Элементный состав креста по всему объему определяли с помощью метода нейтронно-радиационного анализа на быстрых нейтронах [5, 6] на ГЭК-2 реактора ИР-8 при регистрации характеристических линий гамма-излучения элементов. Отметим, что этот метод не обнаруживает водорода и бор, так как они входят в состав материалов биологической защиты установки, и в фоновом гамма-спектре присутствуют интенсивные характеристические линии этих элементов. Для исследования структуры металла и обнаружения водорода использовали методы дифракции и некогерентного рассеяния нейтронов на установке “ДИСК” [7] на ГЭК-6 реактора ИР-8 при длине волны 1.668 Å.

Методы, примененные в работе, являются взаимодополняющими. Основное различие рентгеновской и нейтронной томографии заключается в разных механизмах взаимодействия излучения с веществом. Материалы, неразличимые для рентгеновского излучения, могут быть различимы для нейтронов, и наоборот [8]. Нейтронную радиографию и томографию часто применяют для обнаружения коррозии металлов [9, 10], так как полное сечение взаимодействия тепловых нейтронов с водородом примерно на порядок превосходит сечение взаимодействия с большинством элементов. Эффективность такого комплексного подхода к исследованию объектов культурного наследия продемонстрирована в [11, 12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Элементный состав креста изучали с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) в нескольких характерных точках на лицевой створке в областях, потертых до металла, на слоях оксидов разного цвета, на загрязнении поверхности. В табл. 1 представлены результаты измерений, демонстрирующие большую неоднородность как металла, так и поверхностных загрязнений. В табл. 2 приводится содержание элементов, обнаруженных с помощью нейтронно-радиацион-

Таблица 1. Элементный состав креста по данным энергодисперсионного микроанализа

Элемент	Концентрация, ат. %				
	Металл (потертость поверхности)	Металл (потертость поверхности)	Изумрудно-зеленая патина	Бледно-зеленая патина	Загрязнения поверхности
Cu	65.31	38.07	37.65	59.86	10.07
Sn	15.72	12.50			
Pb		02.26	00.64		
Si	07.49	14.37	34.94	10.07	62.67
Al		08.67	09.74	24.36	19.05
Fe		06.28	02.92	02.55	05.45
K			02.08		04.89
Mg					02.53
P	07.66	11.45	03.88		
Ca	03.81	06.39	06.63	01.19	02.22
Ti				01.97	00.73
Cl			01.52		

Таблица 2. Элементный состав креста по данным нейтронно-радиационного анализа

Элемент	Cu	Sn	Pb	Si	Al	Fe	Mg	P	K	C
Содержание, ат. %	89.2(3)	5.8(5)	0.35(6)	2.8(5)	0.84(12)	0.25(3)	0.23(5)	0.49(9)	менее 1	менее 3

Примечание. В скобках указаны стандартные отклонения.

ного анализа. Из табл. 1, 2 следует, что материалом креста является оловянно-свинцовая бронза.

Картина дифракции тепловых нейтронов от верхней части креста, не содержащей полости, была получена при вращении образца, сечение пучка составило $7 \times 10 \text{ мм}^2$. Ранее [13] дифракцию нейтронов применяли для исследования состава литой бронзы, в том числе для объектов культурного наследия. Дифрактограмма (рис. 2) в основном представляет собой сильные пики, соответствующие твердому раствору олова в меди, имеющего ГЦК-решетку с периодом $a = 3.665 \text{ \AA}$, а также слабые пики интерметаллического соединения меди и олова (дельта-фаза), свинца, оксида меди и кварца. Отсутствие уширения сильнейших пиков свидетельствует о том, что содержание олова в составе всех деталей креста (двух створок и оглавия) одно и то же, поэтому велика вероятность, что они отлиты из одного и того же металла.

Таким образом, материал энколпиона представляет собой оловянную бронзу, состоящую из меди, олова (10 мас. %) и свинца (менее 1 мас. %). Результаты дифракционного эксперимента и нейтронно-радиационного анализа соответствуют друг другу, а состав, определенный с помощью ЭДА, характеризуется большим разбросом, так как сильно зависит от состава загрязнений и продуктов коррозии. Сравнение результатов локаль-

ного и интегрального элементного анализа не позволило выявить наличие вложения. Свинец в малой концентрации могли не добавлять в сплав специально, он попал туда в качестве примеси к меди [14]. Фосфор, по-видимому, является примесью к бронзе. Присутствие оксида меди говорит об окислении бронзы. Кремний, железо, маг-

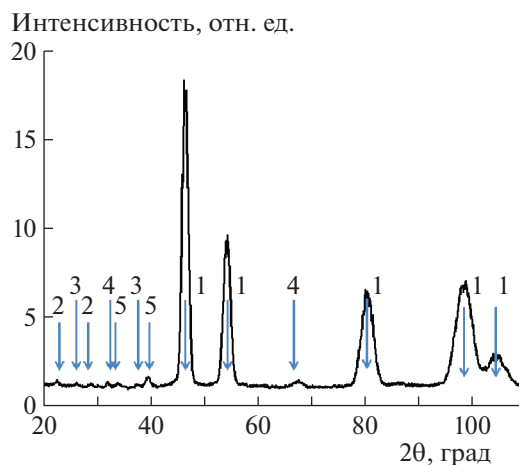


Рис. 2. Дифрактограмма тепловых нейтронов: 1 — твердый раствор Cu–Sn, 2 — SiO_2 , 3 — $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$, 4 — Cu_2O , 5 — Pb.

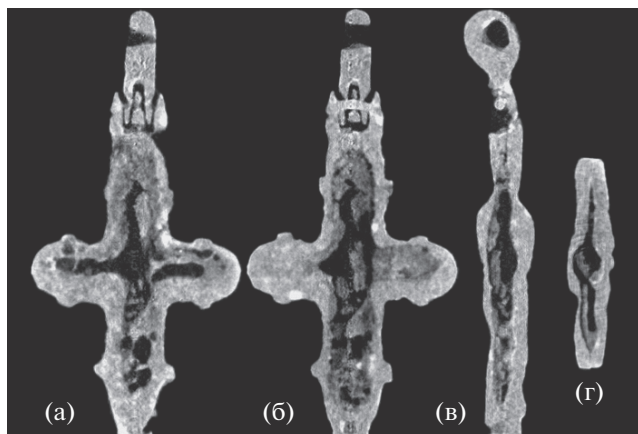


Рис. 3. Нейтронные томографические сечения креста: а, б – лицевая и оборотная створки вблизи границы их раздела; в, г – вертикальное и горизонтальное сечения креста вблизи его центра.

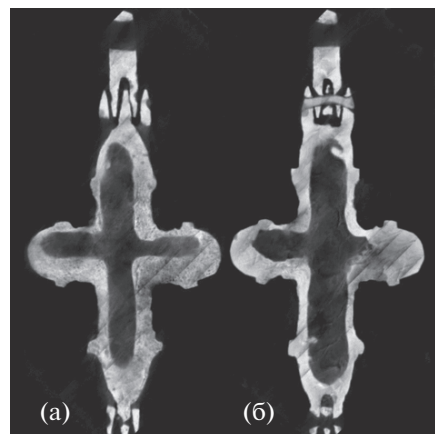


Рис. 4. Синхротронные томографические сечения креста: а, б – лицевая и оборотная створки вблизи границы их раздела.

ний и алюминий, вероятно, входят в состав грунта, находящегося на поверхности креста.

С помощью томографических методов были получены трехмерные изображения внутреннего строения креста. На рис. 3 и 4 представлено несколько характерных нейтронных и синхротронных томографических сечений креста. На нейтронных томографических изображениях видно, что внутренняя полость креста-энколпиона примерно на 50% заполнена твердым веществом. В основном оно распределено по стенкам полости, однако в центре креста обнаруживаются фрагменты, не закрепленные на стенках. Вещество дает практически однородный контраст с небольшими вариациями по всей полости, такой же как и грунт, налипший на внешнюю поверхность креста (рис. 5а). На срезах видно, что вещество, наполняющее полость, примыкает к зазорам между створками (рис. 5б) и прозрачно для рентгеновского излучения с энергией 80 кэВ (рис. 5в). Все это дает возможность предположить, что полость креста заполнена грунтом. Обнаружены отдельные включения в веществе, заполняющем полость, сильно ослабляющие нейтронный пучок. Размер этих включений сопоставим с величиной пространственного разрешения, что не позволяет их идентифицировать. Вещество, наполняющее полость креста, в некоторых местах образует округлые поры размером около 1 мм. В некоторых местах на нейтронных изображениях не наблюдается четкой границы между материалом креста и наполнением полости. Границу полости позволяет выявить синхротронная томография. Таким образом, полость креста не содержит в значительных количествах ни металлических предметов, ни костных либо органических остатков и заполнена грунтом.

На томографических изображениях обнаруживается неоднородность бронзы. На нейтронных изображениях она проявляется в виде областей, значительно ослабляющих нейтронный пучок. Изображение на рис. 6а представляет собой объемную модель, в которой показано распределение ослабляющих областей в объеме металла. Видно, что эти области имеют размеры 1–5 мм, практически не выходят на поверхность креста и распределены по изделию более или менее равномерно (за исключением концов перекладины креста). Сравнение нейтронных и рентгеновских изображений показывает, что данные области имеют противоположную контрастность – для рентгеновского излучения они более прозрачны, чем металл (рис. 6б–6г).

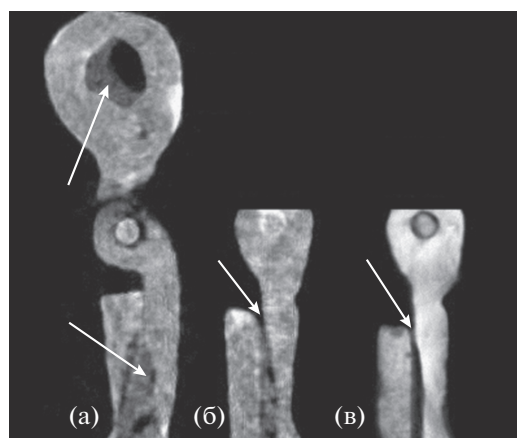


Рис. 5. Фрагменты томографических сечений креста: сравнение нейтронных изображений налипшего на поверхность грунта и внутреннего содержимого (а), изображение щели между створками, полученное с использованием нейтронов (б) и СИ (в).

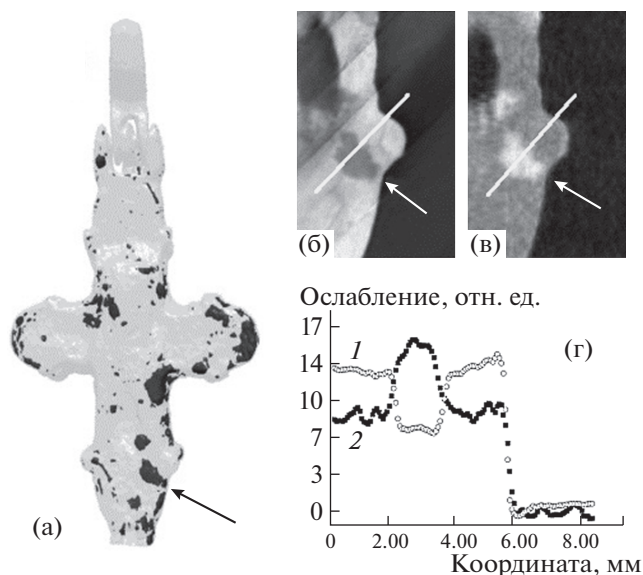


Рис. 6. Объемная модель креста, построенная по нейтронным данным, на которой контрастированы ослабляющие области (а); изображения участка креста с такой областью, полученные с использованием синхротронного излучения (б) и нейтронов (в); профили изображений вдоль белой линии (г): 1 – синхротронные данные, 2 – нейтронные данные. Стрелки указывают на ослабляющую область.

Можно предположить, что эти неоднородности являются областями коррозии. Продукты коррозии, содержащие гидроксильную группу, характеризуются повышенной концентрацией водорода и поэтому значительно ослабляют нейтронный пучок. Но плотность продуктов коррозии меньше плотности металла, следовательно, ослабление рентгеновского излучения в них меньше. По величине контраста на рентгеновских и нейтронных изображениях можно грубо оценить соотношение атомов меди и водорода как 4 : 1. Значительно ослабить нейтронный пучок могли бы вещества, характеризующиеся большим сечением поглощения нейтронов (В, Li, Cd и другие), однако элементный анализ подобных веществ не выявил.

Эксперимент по локальной дифракции нейтронов подтверждает предположение о том, что наблюдаемые неоднородности металла являются областями коррозии. По томографическому изображению была изготовлена маска с отверстиями диаметром 3 мм, совпадающими с областями высокого и низкого пропускания нейтронов. Соответствующие дифрактограммы приведены на рис. 7. Наблюдается значительное превышение интенсивности фонового некогерентного рассеяния при съемке области низкого пропускания по сравнению с областью высокого пропускания. Некогерентное рассеяние является прямым индикатором значительного содержания водорода в веществе [15]. Однако продукты коррозии по ди-

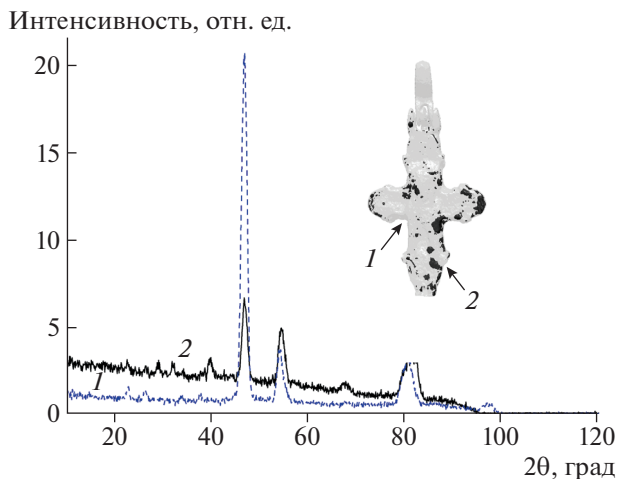


Рис. 7. Локальные дифрактограммы при рассеянии нейтронов для областей с высоким (1) и низким (2) пропусканием.

фракционным данным не идентифицированы, возможно, вследствие их аморфизации. Соотношения интенсивностей основных отражений на рис. 7 отличаются от соотношений на рис. 2 из-за крупнозернистой структуры бронзы. Для определения продуктов коррозии также могли бы быть полезны данные о химическом составе почвы, в которой был обнаружен крест [16], однако ее состав изменялся в течение длительного времени.

Томографическое исследование выявило некоторые особенности литья. Они заметны на внутренних поверхностях створок. Во-первых, в оборотной створке практически отсутствует полость в правом луче перекадины креста (рис. 4). Во-вторых, в некоторых местах на внутренней поверхности наблюдаются выступы бронзы (например, на рис. 4б в верхней части креста). Являются ли они следами литников либо следствием износа литейной формы, неясно. Внешняя поверхность креста дефектов литья не имеет, возможно, они были удалены при обработке изделия. Качество литья створок различно. Дефекты литья (выступы, неравномерно сформированная полость) и наиболее масштабные коррозионные поражения, вплоть до сквозной коррозии стенки, наблюдаются в оборотной створке. На лицевой створке отсутствуют существенные дефекты литья, но в толще металла стенок имеется множество пор диаметром ~250–550 мкм, что хорошо видно на срезах, полученных методом синхротронной томографии. Более пористая створка оказалась устойчивее к коррозии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование закрытого древнерусского бронзового креста-энколпиона с помощью нейтронной и синхротронной то-

мографии, методов элементного анализа и дифракции нейтронов. Определен состав металла креста, сравниваются результаты, полученные разными методами. Обнаружены его неоднородности, связанные с коррозией, получена картина распределения корродировавших участков в объеме металла, выявлены особенности литья. Получены изображения, на которых выявляются как внутренняя полость креста, так и ее заполнение. Крест, по-видимому, заполнен в основном грунтом, и ни томография, ни элементный анализ не позволили идентифицировать возможное вложение. Проведенное исследование демонстрирует эффективность комплексного подхода к изучению сложных объектов, какими являются, как правило, объекты культурно-исторического наследия, при котором возможности томографии с использованием разных типов излучения сочетаются с данными элементного анализа и дифракции.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант ОФИ-м № 17-29-04129), а также при частичной поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (соглашение № 14.619.21.0007, проект RFMEFI61917X0007), с использованием уникальной научной установки Курчатовский источник синхротронного излучения в НИЦ «Курчатовский институт».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Липатов А.А., Медникова Е.Ю., Мусин А.Е., Пескова А.А.* // Христианская иконография Востока и Запада в памятниках материальной культуры древней Руси и Византии: Памяти Т. Чуковой. СПб.: Петербургское Востоковедение, 2006. С. 291.
2. *Корзухина Г.Ф., Пескова А.А.* // Древнерусские энколпионы. Нагрудные кресты-реликварии X–XIII вв. СПб.: Петербургское Востоковедение, 2003. С. 132.
3. *Глазков В.П., Калоян А.А., Коваленко Е.С. и др.* // Приборы и техника эксперимента. 2014. № 5. С. 18.
4. <http://www.kcsni.nrcki.ru/index.shtml>, 15.01.2019
5. *Гума В.И., Демидов А.М., Иванов В.А., Миллер В.В.* Нейтронно-радиационный анализ. М.: Энергоатомиздат, 1984. 64 с.
6. *Демидов А.М., Говор Л.И., Черепанцев Ю.К. и др.* Атлас спектров гамма-излучения от неупругого рассеяния быстрых нейтронов реактора. М.: Атомиздат, 1978. 328 с.
7. *Glazkov V.P., Naumov I.V., Somenkov V.A., Shil'shtein S.Sh.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1988. V. 264. № 2–3. P. 367.
8. *Калоян А.А., Коваленко Е.С., Пахневич А.В., Подурец К.М.* // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 11. С. 1805.
9. *Rant J., Ilić R., Pregl G. et al.* Second World Conf. on Neutron Radiography. Paris, 1986. P. 455.
10. *Shilstein S.Sh.* Proc. Int. School of Physics “Enrico Fermi”. Lerici, June 19–29, 1990. P. 456.
11. *Глазков В.П., Коваленко Е.С., Мурашев М.М. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 4. С. 670.
12. *Говор Л.И., Грешиников Э.А., Зайцева И.Е. и др.* // Краткие сообщения Института археологии. 2017. Вып. 249. Ч. II. С. 348.
13. *Siano S., Bartoli L., Zoppi M. et al.* // Proc. Archaeometallurgy in Europe. 2003. V. 2. P. 319.
14. *Зайцева И.Е., Сарачева Т.Г.* Ювелирное дело “Земли вятичей” второй половины XI–XIII в. М.: Индрик, 2011. 404 с.
15. *Kvardakov V.V., Chen-Mayer H.H., Mildner D.F.R., Somenkov V.A.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. P. 3876.
16. *Herold K.* Konservierung von Archäologischen Bodenfunden. Wien: Verlag der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, 1990. 234 p.