

ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫЕ МЕТОДЫ В ИЗУЧЕНИИ ОБЪЕКТОВ
КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ

УДК 904, 739.5, 673.1, 903.05, 903.26, 620.187

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА
И МИКРОСТРУКТУРЫ ЧЕРНИ ПРЕДМЕТОВ ЛИЧНОГО БЛАГОЧЕСТИЯ
XI–XIII ВЕКОВ ИЗ СУЗДАЛЬСКОГО ОПОЛЬЯ

© 2022 г. А. Ю. Лобода^{1,2,*}, А. В. Мандрыкина^{1,2}, И. Е. Зайцева³,
Е. Ю. Терещенко^{1,2,4}, Е. Б. Яцишина^{1,2}

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

² Научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра НИЦ “Курчатовский институт” (НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА), Москва, Россия

³ Институт археологии РАН, Москва, Россия

⁴ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: lobodaau@mail.ru

Поступила в редакцию 23.04.2022 г.

После доработки 10.05.2022 г.

Принята к публикации 16.05.2022 г.

Представлены результаты исследования древнерусских крестов с черневым декором трех типов: энколпионов с рисунками в виде Распятия и Богоматери Оранты, энколпионов с простым крестом в центре и крестов-тельников. Все предметы являются находками в распахиваемом слое сельских поселений в окрестностях г. Суздаля. Вариации состава металла изделий коррелируют с разделением их на морфологические типы. По элементному составу черни выделена основная группа черневых масс (Cu–Pb–S), наблюдаемая в большинстве крестов, а также ее вариант с примесью цинка (Cu–Pb–S–Zn). В одном составе выявлен вариант подобного состава с добавлением олова и цинка (Cu–Pb–Sn–S–Zn), а один черневой состав оказался уникальным – в нем зафиксированы большое количество цинка и малое содержание свинца (Cu–S–Zn–Pb). Выявлены образцы черни, в которых содержание цинка, вероятно, обусловлено влиянием металла основы. Корреляции между типами крестов и составами черни не наблюдается. По данным о микроструктурах черневой массы определены образцы, которые испытали при чернении интенсивный кратковременный нагрев или, наоборот, долговременное воздействие недостаточно высоких температур.

DOI: 10.56304/S1992722322050120

ВВЕДЕНИЕ

Кресты-энколпионы и кресты-тельники – наиболее многочисленные и выразительные категории материальных древностей, связанных с распространением христианства в Восточной Европе в X–XIII вв. Из огромного массива этих предметов древнерусского времени выделяются экземпляры, украшенные черневым декором. Темная чернь эффектно смотрелась на золотистом металлическом фоне, привлекая к себе внимание. В настоящее время достаточно подробно исследованы типология и хронология крестов различных групп [1], выполнены серии анализов состава металла [2]. Темы состава и технологии нанесения черневого декора на древнерусские предметы личного благочестия начали разрабатываться только в последние годы [3–5]. Помимо важности изучения технологических аспектов исследования черни на этих объектах имеет боль-

шое историко-культурное значение. Кресты-энколпионы – это самые ранние древнерусские предметы из сплавов на основе меди, подвергшиеся чернению, а потому определение всех параметров этого процесса является большим вкладом в изучение как черневого дела Древней Руси в целом, так и в исследование общемировых исторических технологий.

Изученная ранее в Национальном исследовательском центре “Курчатовский институт” серия крестов-энколпионов и крестов-тельников из работ Суздальской археологической экспедиции Института археологии РАН (руководитель Н.А. Макаров) позволила установить, что для изготовления черни применялись многокомпонентные сплавы на основе меди, включающие в себя олово, свинец и почти во всех случаях небольшие количества цинка, и серы (измерения проводились методом растровой электронной микроско-

пии в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом РЭМ/ЭРМ). Серебро, обычно используемое при чернении археологических серебряных предметов, не входило в состав черневой массы. Содержание серы в декоре крестов-энколпионов варьирует от 11.5 до 21 мас. %. Методом рентгеновской дифракции на синхротронном источнике был проведен структурный анализ черни и зафиксирован фазовый состав 10 образцов. Выявлено, что чернь состояла в основном из медных (халькозин, джарлеит, анилит, ярровит, дигенит, ковеллин) и в небольшом количестве из свинцовых (галенит), оловянных (берндит) сульфидов с включениями образовавшихся со временем продуктов коррозии – карбоната свинца (церуссита) и оксидов меди (тенорита и куприта).

Были получены РЭМ-изображения во вторичных электронах от областей чернения из декоров нескольких энколпионов, которые свидетельствуют о наличии многочисленных пор, получившихся в результате выхода пузырьков газа. Методами РЭМ исследованы микрошлифы черни 13 створок энколпионов и проведен энергодисперсионный рентгеновский микроанализ включений. Результаты анализа показали, что чернь содержит большие области, обогащенные преимущественно медью и серой, небольшие участки с преобладанием свинца и олова с серой, отдельные вкрапления оксидов меди и цинка в виде немногочисленных обособленных микрозерен. В результате всех работ было определено, что древнерусские мастера изготавливали чернь, сплавляя с серой не отдельные чистые металлы, а употребляли готовые сплавы на основе меди с добавками олова и свинца без серебра [4].

Для точного установления технологии расплавления и нанесения черневого покрытия на створки крестов-энколпионов было выполнено моделирование процесса изготовления и нанесения черни состава, близкого к историческим образцам, на медный сплав для изучения структурных изменений в ходе плавления черни, в частности выявление последовательности формирования фаз черневой массы, наблюдаемых в готовом изделии. По итогам проведенных исследований было сделано предположение, что чернь на энколпионах создавалась расплавлением черневой массы. Температура плавления и текучесть черневых сплавов регулировались концентрацией олова, свинца и использованием флюсов [6]. Процесс экспериментального моделирования изготовления и нанесения черневого состава показал [6], что металл основы в большинстве случаев оказывает влияние на итоговый элементный состав черни, а режим расплавления черневой массы – на ее микроструктуру. Это обуславливает необходимость совместного анализа состава металла основы, состава и микроструктуры черни.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Первоначальной задачей настоящей работы было решение вопроса: есть ли различия в рецептуре и технологии нанесения черни на кресты с разными видами рисунка. Для ее выполнения из Суздальской коллекции ИА РАН отобрали три типа крестов (рис. 1): кресты-энколпионы с тонким, практически поверхностным, линейным рисунком Распятия и Богоматери Оранты (7 экз.), кресты-энколпионы с центральным рисунком креста, черневой декор на которых помещен в глубокие канавки (3 экз.), и кресты-тельники, на которых чернью заполнены достаточно глубокие площадные полости вокруг центрального выпуклого креста (3 экз.). Все кресты найдены в верхнем распахиваемом слое сельских поселений в округе г. Суздаля. В ходе эксперимента выявились новые обстоятельства, которые будут описаны ниже.

Шесть исследованных створок крестов принадлежат к типу миниатюрных гладких энколпионов, прямоконечных с прямыми или с немного расширяющимися к концам ветвями, с изображением Распятия на лицевой створке и Богоматери Оранты на оборотной: 1 – Суворотское 8, 2013, № 451/15; 2 – Суворотское 8, 2015, № 491/10; 3 – Поганое озеро, 2006, № 206; 4 – Клешино, 2016 № 205/40; 5 – Федосьино 1, 2018, № 867/6; 6 – Карельская слободка 5, 2011, № 14/12. Створки крестов отлиты по выплавляемым моделям качественно, без газовых пор и других дефектов, на боковых сторонах видны следы шлифовки. Лицевые поверхности створок плотные и гладкие. Они имеют неглубокий прореченный рисунок, полученный при литье. Декор на створках энколпионов представлен в двух вариантах. На одном фигуры Христа в повязке и Богоматери исполнены в несколько грубоватой манере. Они подчеркнуты тонкими полосами черни (рис. 1, 2, 4–6), тип IV.6.1 согласно [1, С. 165–170]. На втором рисунки более тонкие и детальные, краевые зоны створок украшены рубчатым орнаментом, чернь заполняет небольшие площадные участки поверхности (рис. 1, 1, 3), тип IV.5.5 [1, С. 171–173]. Энколпионы этих вариантов являются стандартными изделиями, обнаруженными практически по всей древнерусской территории, но преимущественно в ее северной части. Они являются одними из самых ранних в Древней Руси. Их появление фиксируется в комплексах конца XI в. Кресты существуют до конца XII в. [3].

Одним экземпляром представлен энколпион с прямыми ветвями и округлыми концами, со “слезками”: 7 – Черниж 2, 2014, № 7/6, 9/8, 12/11. Створки украшались фигурами Христа и Богоматери Оранты с предстоящими (рис. 1, 7), тип IV.2.1 или IV.2.2 [1]. Тонкие линии рисунка проречивались по еще не остывшему металлу (при

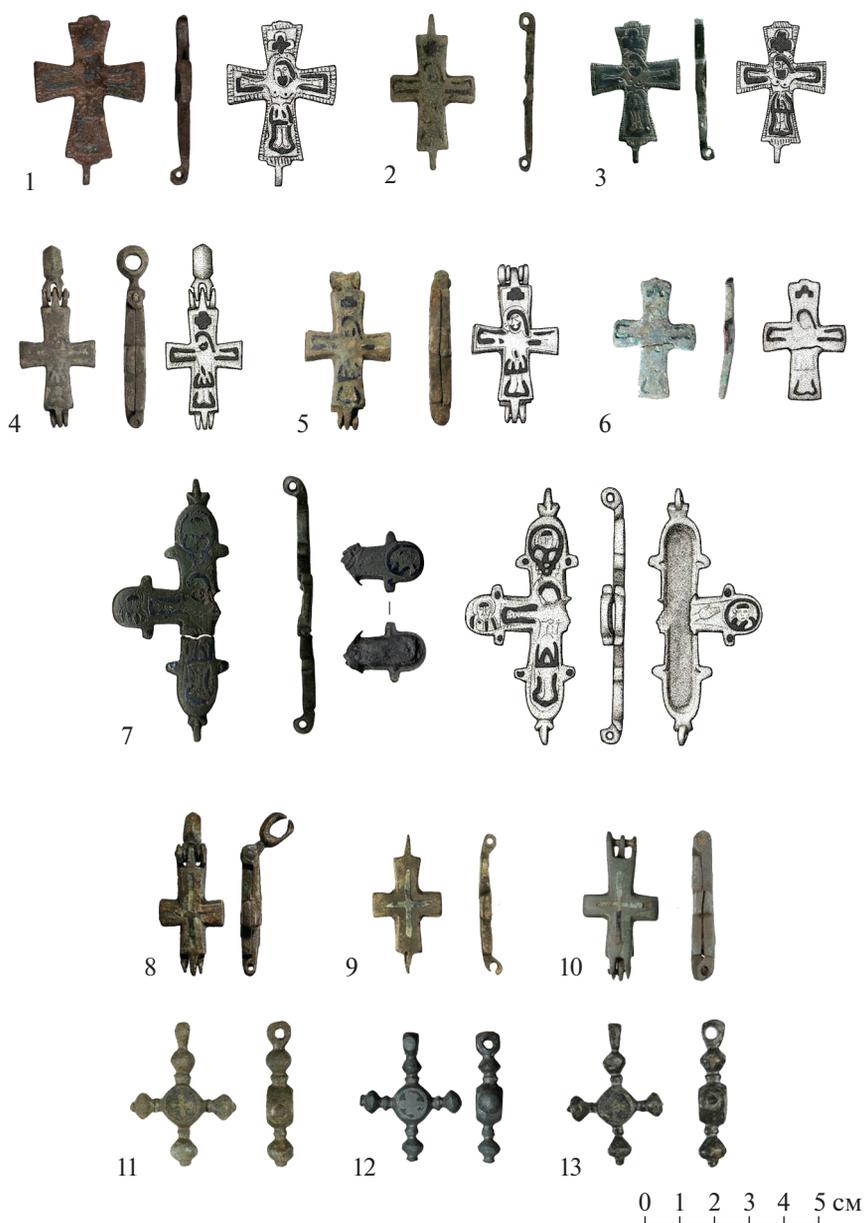


Рис. 1. Кресты с селищ Суздальского Ополя. Тип 1: 1 – Суворотское 8, 2013, № 451/15; 2 – Суворотское 8, 2015, № 491/10; 3 – Поганое озеро, 2006, № 206; 4 – Клешино, 2016 № 205/40; 5 – Федосьино 1, 2018, № 867/6; 6 – Карельская слободка 5, 2011, № 14/12; 7 – Черниж 2, 2014, № 7/6, 9/8, 12/11. Тип 2: 8 – Григорово 2, 2018, № 12/12; 9 – Григорово 1, 2015, № 13/2, 74/63; 10 – Суворотское 8, 2016, № 380/48. Тип 3: 11 – Суворотское 8, 2015, № 589/107; 12 – Васильково 4, 2012, № 168/25; 13 – Веска 2, 2016, № 54/2.

увеличении видны бортики из сдвинутого металла) и частично подчеркивались полосами черни, положенными на поверхность створок. Энколпионы этого типа датируются А.А. Песковой XII в. [1, С. 142–145].

Второй тип крестов – три миниатюрных гладких энколпиона с несколько расширяющимися к концам ветвями, обе створки которых украшены центральным черневым рисунком простого креста: 8 – Григорово 2, 2018, № 12/12; 9 – Григорово 1, 2015, № 13/2, 74/63; 10 – Суворотское 8, 2016,

№ 380/48. Чернь помещена в глубокие канавки, полученные при литье или продавленные в еще не остывшем металле (рис. 1, 8–10), тип IV.6.2 [1]. Тип имел широкое распространение по всей древнерусской территории в XII–XIII веках [1, С. 136]. Как и энколпионы с Распятием и Орантой, эти кресты имеют высокую степень стандартизации.

К третьему типу крестов относятся три двусторонних креста-тельника со средокрестием округлой формы и фигурными ветвями с шариками на

Таблица 1. Элементный состав образцов черни по данным РЭМ/ЭРМ (мас. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
C	2.1	1.9	0.1	1.7	2	0.2	2.8	2	1.6	4.1	1.2	0.2	1.3
O	0.1	0.2	0.1	0	1.2	0.1	0.6	2.8	1.5	2.2	0.3	0.6	0.2
Al	0.3	0.3	0.4	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.5	0.4	0.3
Si	0.1	0.2	0	0.1	0.1	0.1	0.2	1.4	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
S	9.2	10.5	15.4	12.5	15.2	14.2	7.3	6.2	12.5	12.7	14.8	10.5	7.8
Sn	0.6	1.7	2.7	0.7	0.1	2	2	16.4	2.1	1.8	0.1	1.7	0.8
Fe	0.3	0.4	0.5	0.5	0.5	0.7	0.5	2.1	0.6	0.6	0.4	0.4	0.5
Ni	0.2	0.1	0.3	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.1
Cu	65.5	67.6	57.8	59.1	57.5	55.5	58.4	32.5	48.5	46.5	66.9	69.5	62.4
Zn	4.6	1.1	2.2	0.9	0.4	7	2	4.8	6.9	0.7	10.5	1.3	2.9
Pb	17	16.1	20.6	24.4	22.9	20	26	31	26	31.1	5.2	15.2	23.8
P								0.4					

Примечание. Номера соответствуют рис. 1.

концах (рис. 1, 11–13): 11 – Суворотское 8, 2015, № 589/107; 12 – Васильково 4, 2012, № 168/25; 13 – Веска 2, 2016, № 54/2. В средокрестии каждого тельника с обеих сторон креста имеется выпуклый рельефный рисунок небольшого креста с расширяющимися ветвями. Круг средокрестия оконтурен выпуклым гладким бортиком. Оставшееся углубленное пространство заполнено чернью. Так же как энколпионы, кресты этого типа имеют высокую степень стандартизации. Они обнаружены по всей древнерусской территории и датируются XII–XIII веками [7, С. 413].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование элементного состава металла крестов выполняли методом РЭМ/ЭРМ с помощью растрового двухлучевого электронно-ионного микроскопа Helios Nanolab 600i (Thermo Fisher Scientific, США), оборудованного системой ЭРМ (EDAX, США), при ускоряющем напряжении 30 кВ в режиме высокого вакуума (10^{-4} Па).

Морфологию (микроструктура) и элементный состав образцов черни изучали с помощью двухлучевого растрового электронно-ионного микроскопа с фокусированным ионным пучком Versa 3D (Thermo Fisher Scientific, США) с системой ЭРМ (EDAX, США) при ускоряющем напряжении 30 кВ в режиме низкого вакуума (30 Па). РЭМ-изображения, демонстрирующие элементный контраст, были получены с использованием кольцевого детектора обратно рассеянных электронов (CBS).

Обработку спектров ЭРМ и карт распределения элементов осуществляли с помощью программы TEAM (EDAX, США). Все данные о составе приведены в массовых процентах. Данные о содержании элементов приведены к 100%.

Для проведения электронно-микроскопических исследований от областей чернения на крестах были отобраны микрофрагменты черневой массы. Их заливали эпоксидной смолой методом холодной заливки и шлифовали. Металл крестов исследовали без отбора образцов на зачищенных поверхностях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав черневой массы

Все черневые составы содержат в себе серу, медь и свинец (табл. 1). Олово и цинк присутствуют только в некоторых случаях. Отметим, что согласно [4] примеси попадают в состав черни при ее изготовлении из медных сплавов различного состава.

Составы черни крестов первого типа схожи между собой (рис. 2а). Содержание меди во всех случаях колеблется от 55 до 67%, серы – от 7 до 15%, свинца – от 16 до 26%. Олово не превышает 2.7%. В пяти образцах содержание цинка колеблется от 0.4 до 2.2%, выделяются два изделия – образцы 1 и 6 (цинк – 4.6 и 7.0% соответственно) (рис. 2а).

Черневые массы трех крестов, принадлежащих к типу 2 (образцы 8–10), очень различны по составу (рис. 2а). Во всех трех образцах не очень высокое содержание меди, в образце 8 оно опускается до 32.5% (в образцах 9 и 10 – 48.5 и 46.5 соответственно). Образцы 9 и 10 по элементному составу близки к изделиям первой группы (9 – к составам изделий 1 и 6 с повышенным цинком, 10 – к изделиям 2, 3, 4, 5, 7), однако с несколько более высоким содержанием свинца – 26% в образце 9 и 31% в образце 10. Черневая масса образца 8 выделяется среди всех изученных составов

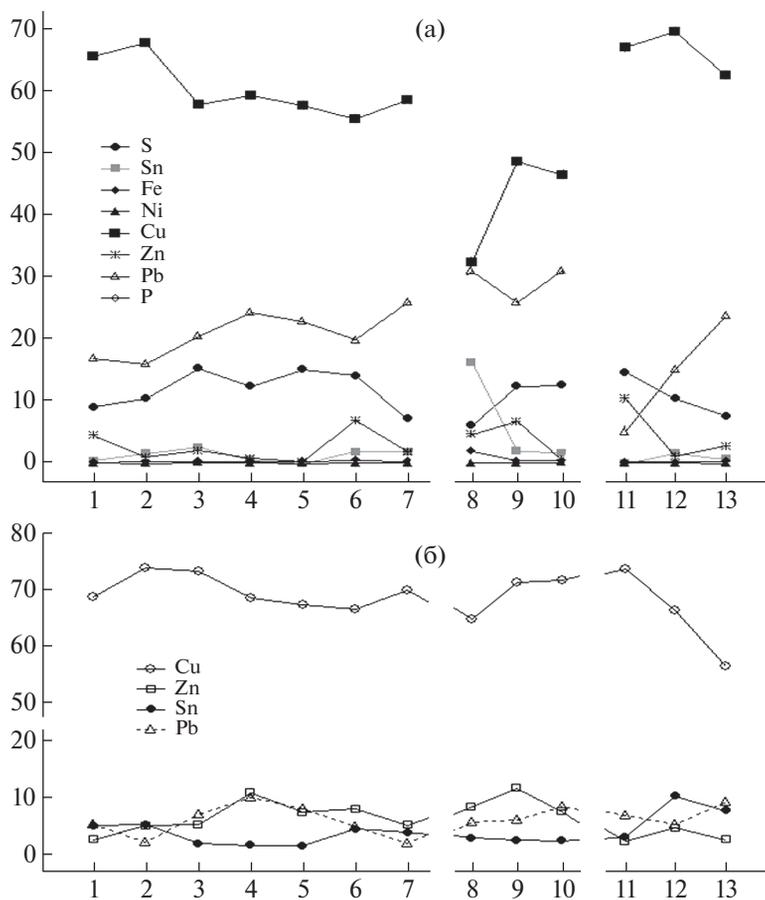


Рис. 2. Элементный состав по данным РЭМ/ЭРМ: а – черневых масс крестов, б – металла крестов.

большим количеством олова (16.4%) на фоне высокого содержания свинца (31%) и присутствия небольшого количества серы (6.2%) и цинка (4.8%). Кроме того, в образце 8 присутствует микропримесь фосфора (0.4%).

Черневая масса двух крестов третьего типа (рис. 2а) также близка по составу к самому многочисленному среди изученных типу составов: в черневой массе образцов 12 и 13 преобладает медь (62.4 и 69.5% соответственно), присутствуют примеси свинца (15.2 и 23.8% соответственно) и серы (10.5 и 7.8% соответственно). Третий крест данной группы – образец 11 – уникален по составу своей черневой массы – в нем значительно понижается содержание свинца (5.2%) и повышается содержание цинка (10.5%) (рис. 2а).

Таким образом, анализ элементного состава черневой массы позволил выделить основной тип состава черневой массы среди изученных крестов (группа 1: Cu–Pb–S), к которому отнесены восемь образцов (2, 3, 4, 5, 7, 10, 12, 13) и его вариант с более высоким содержанием цинка (группа 2: Cu–Pb–S–Zn), к которому отнесены три образца (1, 6, 9). Выделяются два образца – 8 и 11. В составе черни образца 8 значительно повышено содер-

жание олова, присутствует цинк (Cu–Pb–Sn–S–Zn). В составе образца 11 снижается содержание свинца и увеличивается количество цинка (Cu–S–Zn–Pb).

РЭМ/ЭРМ-исследования морфологии шлифов образцов

Проведенные ранее эксперименты по созданию черни позволили сделать вывод, что на морфологию, обнаруживаемую в шлифах микропроб черни, влияет целый ряд факторов: температура и время нагрева, степень расплавления черневой массы и, в первую очередь, элементный состав [6].

Поэтому морфологию шлифов микрообразцов черни крестов из Суздальского Ополя анализировали в рамках групп, на которые образцы были распределены при изучении элементного состава черневых масс: группа 1 составов Cu–Pb–S (образцы 2, 3, 4, 5, 7, 10, 12, 13, рис. 4), группа 2 составов Cu–Pb–S–Zn (образцы 1, 6, 9, рис. 5) и два выделившихся уникальных состава черневой массы – Cu–Pb–Sn–S–Zn и Cu–S–Zn–Pb (образцы 8 и 11 соответственно, рис. 5).

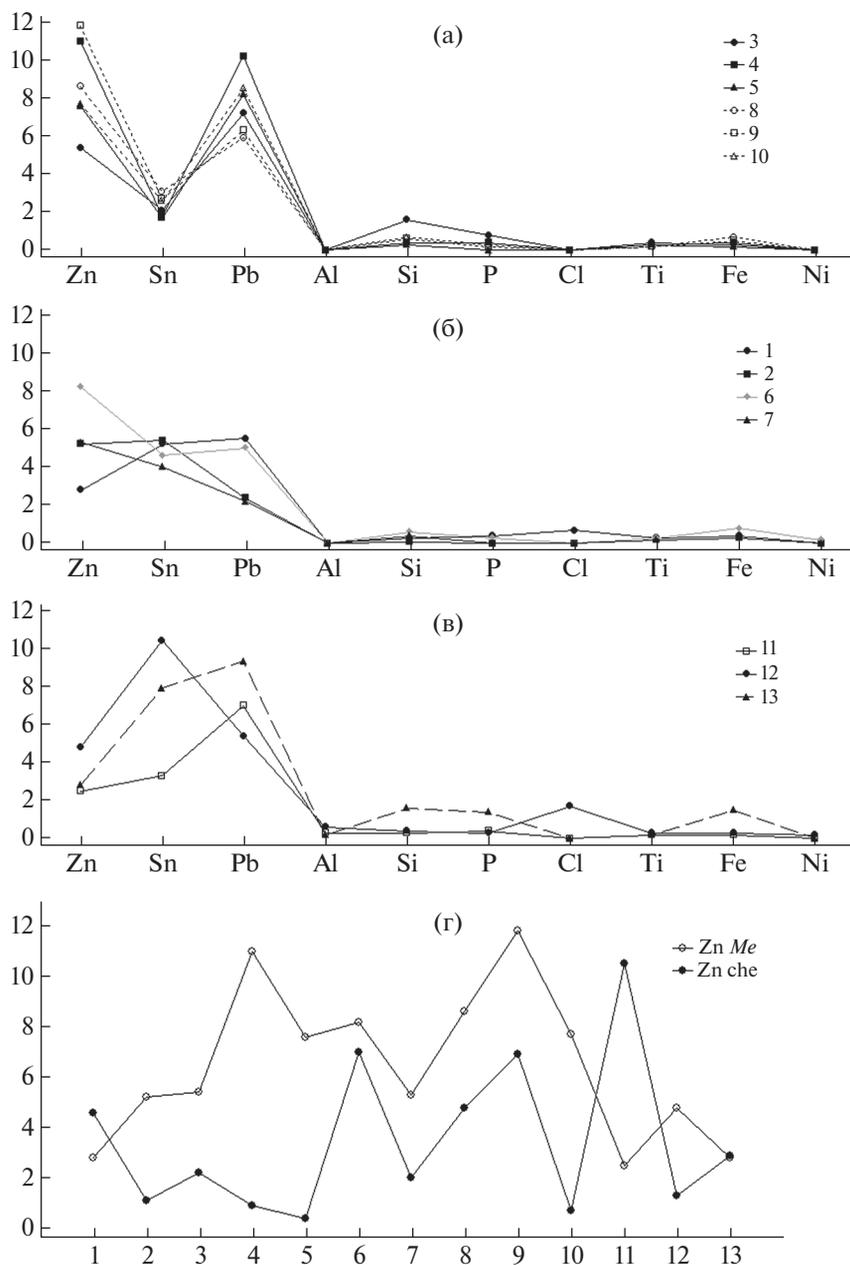


Рис. 3. Элементный состав по данным РЭМ/ЭРМ: а – металл крестов группы 1, б – металлы крестов группы 2, в – металл крестов группы 3, г – содержание цинка в металле (Zn Me) и черни крестов (Zn che).

Карты распределения химических элементов, полученные методами РЭМ/ЭРМ (рис. 6), использовали для изучения элементного состава областей черневой массы совместно с анализом морфологических особенностей шлифов образцов. Морфологию шлифов исследуемых крестов сопоставляли с данными экспериментального моделирования [6].

Черневая масса образцов самой многочисленной группы черневых составов – Cu–Pb–S – довольно разнообразна по морфологии. Среди всех выделяется образец 13, черневая масса которого

слабо расплавлена. В ней видны (рис. 6а) свинцовые преципитаты, однако отсутствуют дендритные структуры. Образцы 2, 3 и 4 объединяет большое количество сформировавшихся фаз (рис. 6б). Экспериментальное моделирование показывало аналогичные результаты при достаточно быстром, интенсивном расплавлении черневых масс. Для образца 3, вероятно, этот процесс шел несколько дольше, так как успели сформироваться мелкие дендритные структуры (рис. 6б), однако крайне высокая неоднородность морфологии образца также указывает на краткосрочный интен-

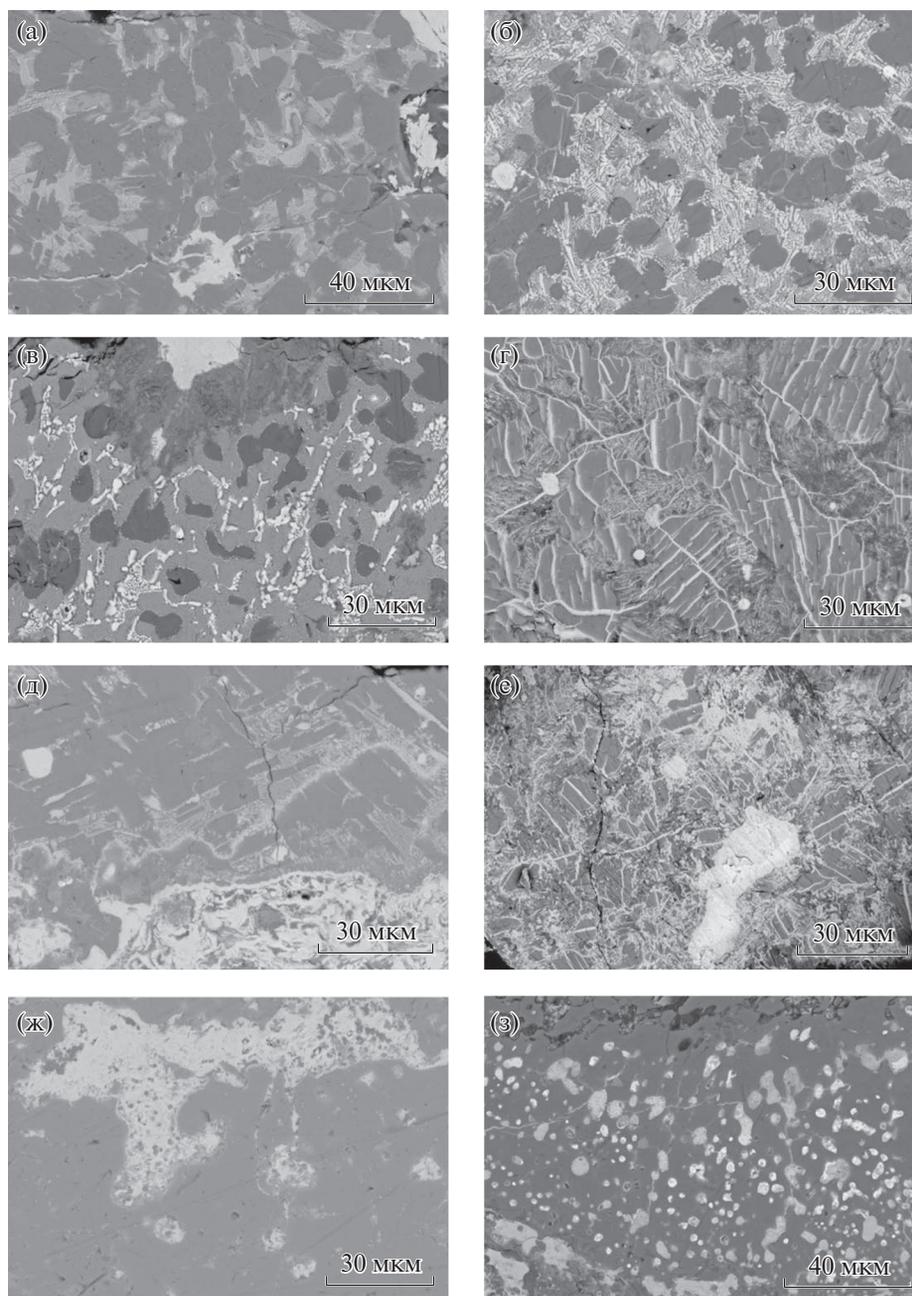


Рис. 4. РЭМ-изображения в обратно рассеянных электронах морфологии черневых составов группы Cu–Pb–S образцов 2 (а), 3 (б), 4 (в), 5 (г), 7 (д), 10 (е), 12 (ж), 13 (з).

сивный нагрев. Образцы 7 и 12, в свою очередь, напротив, обладают меньшим разнообразием сформировавшихся фаз. Слабое растворение крупных свинцовых и свинцово-оловянных преципитатов и малое количество преимущественно крупных дендритных структур указывают на медленное плавление этих черневых масс при недостаточно интенсивных температурных режимах. Образцы 5 и 10 выделяются крайне высоким количеством неоднородных по размеру дендритных структур, а также малым разнообразием фаз. В

обоих образцах зафиксировано наличие сохранивших свою округлую форму преципитатов свинца (рис. бв). Таким образом, несмотря на то что большое количество дендритных структур указывает на достаточно длительное расплавление черневых составов, не утратившие округлую форму свинцовые преципитаты позволяют предположить, что температура переплавления черни была недостаточной.

Среди образцов, относящихся к группе составов Cu–Pb–S–Zn, выделяются два очень схожих

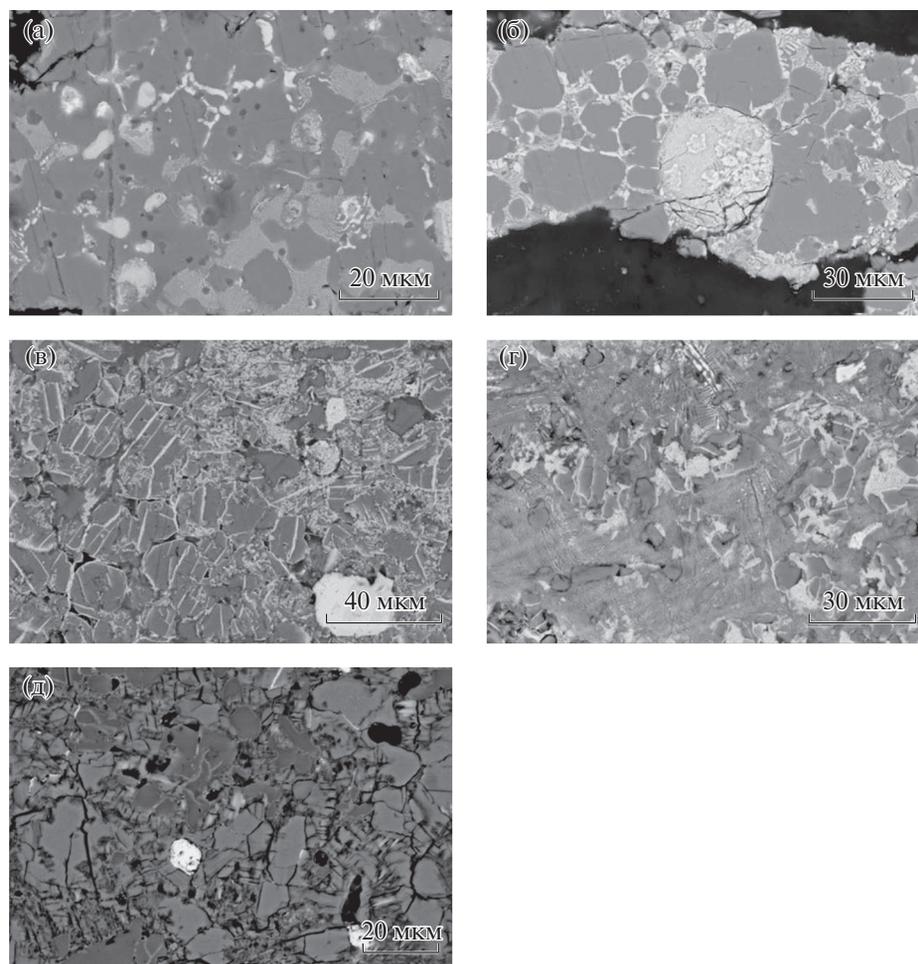


Рис. 5. РЭМ-изображения в обратно рассеянных электронах морфологии черневых составов образцов группы черни Cu–Pb–S–Zn и уникальных образцов 8 и 11: а – 1, б – 6, в – 9, г – 8, д – 11.

по морфологическим особенностям. Малое разнообразие зафиксированных фаз, слабое образование дендритных структур, а также присутствие сохранивших округлую форму не до конца расплавленных преципитатов свинца указывают на недостаточную температуру расплавления при достаточно длительном нагреве черневых масс в образцах 1 и 6 (рис. бг). Образец 9 очень схож по морфологическим особенностям с образцами 5 и 10 и изготовлен, вероятно, в аналогичных условиях.

Уникальные по составу черневой массы образцы 8 и 11 анализировали отдельно. Морфология образца 8 с составом Cu–Pb–Sn–S–Zn оказалась достаточно близка к морфологии образцов 5, 9 и 10, вероятно, он был изготовлен в аналогичных условиях, однако преципитаты образца 8 были еще менее расплавлены. Морфология образца 11 (рис. бд) ввиду уникально высокого содержания цинка, а также крайне малого количества свинца в составе (состав Cu–S–Zn–Pb) не позволяет сопоставить ее с данными экспериментальных иссле-

дований и потому выдвинуть предположения об условиях расплавления данной черневой массы.

Состав металла крестов

Поскольку металл основы может оказывать влияние на состав черневых масс, полученные результаты по составу черни сопоставляли с данными о сплавах основы. Все изученные предметы личного благочестия изготовлены из медных сплавов. По содержанию примесей эти сплавы различны (рис. 2б). Значительное количество составов металла выделили в крупную группу с некоторой вариативностью компонентов составов в изделиях внутри группы (рис. 3а). В группу вошли образцы 3, 4, 5, 8, 9, 10. Для сплавов данной крупной группы характерно содержание меди от 65 до 73.3%, олова от 1.7 до 3.1%, свинца от 5.9 до 10.2%. Содержание цинка колеблется от 5.4 до 11.8%. Все эти составы представляют собой четырехкомпонентные медные сплавы со значительным содержанием свинца, меньшим количеством олова и

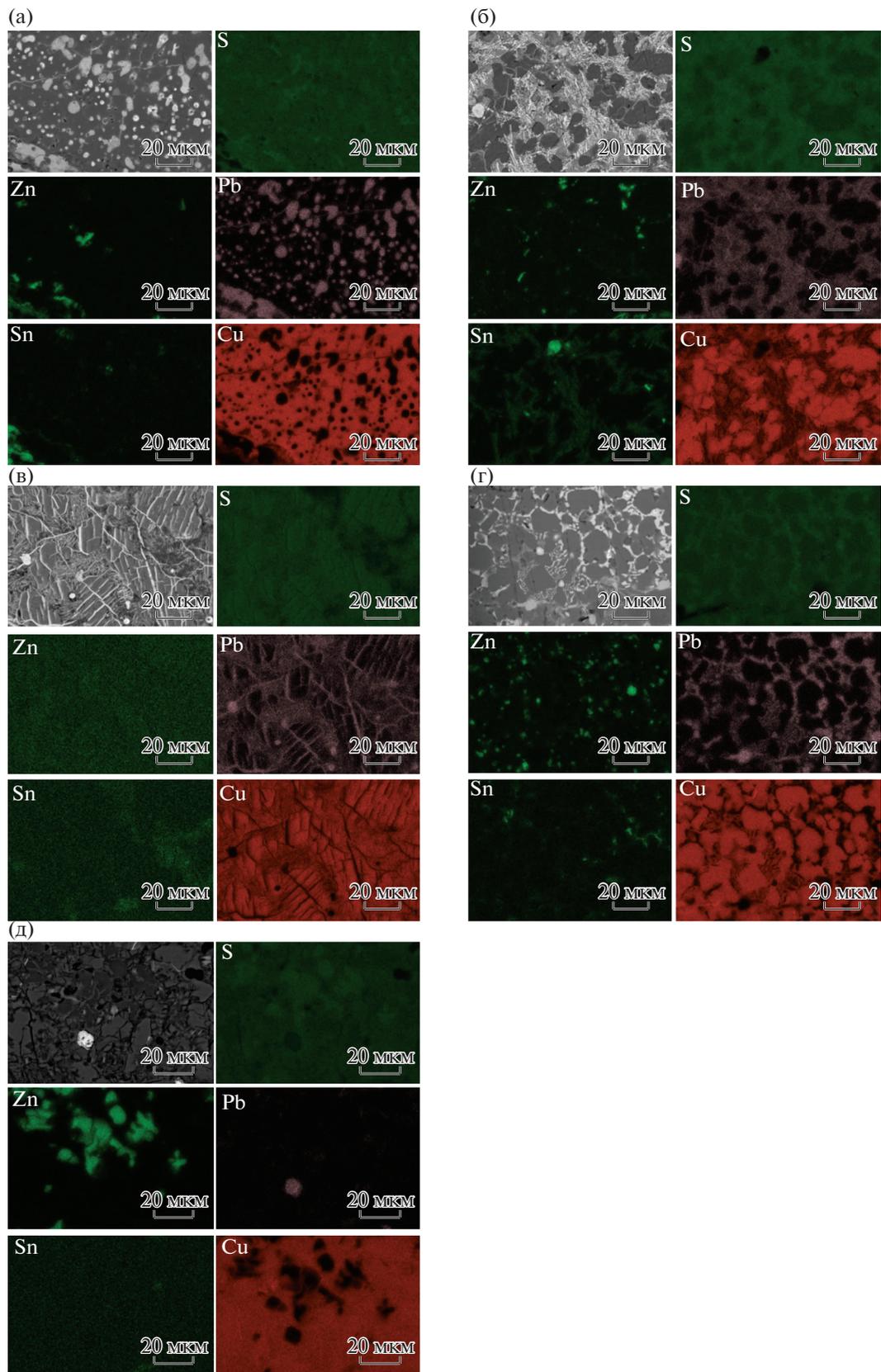


Рис. 6. Карта распределения элементов в образцах по данным РЭМ/ЭРМ для образцов из различных групп черни: а – 13, б – 3, в – 5, г – 1, д – 11.

Таблица 2. Элементный состав металла энколпионов по данным РЭМ/ЭРМ (мас. %)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Cu	68.8	73.9	73.3	68.7	67.5	66.7	70	65	71.3	71.8	73.7	66.5	56.6
Zn	2.8	5.2	5.4	11	7.6	8.2	5.3	8.6	11.8	7.7	2.5	4.8	2.8
Sn	5.2	5.4	2.1	1.8	1.7	4.6	4	3.1	2.7	2.6	3.3	10.4	7.9
Pb	5.5	2.4	7.2	10.2	8.2	5	2.2	5.9	6.3	8.5	7	5.4	9.3
Al											0.3	0.6	0.2
Si	0.3	0.1	1.6	0.4	0.3	0.6	0.4	0.4	0.6	0.7	0.3	0.4	1.6
P	0.4		0.8	0.4		0.3		0.4	0.2	0.3	0.4	0.3	1.4
Cl	0.7											1.7	
Ti	0.3	0.2	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2
Fe	0.4	0.3	0.3	0.4	0.2	0.8	0.3	0.7	0.5	0.4	0.2	0.3	1.5
Ni						0.2						0.2	

Примечание. Номера соответствуют рис. 1.

высокой вариативностью содержания цинка. В данную группу вошли все кресты второй группы – три миниатюрных гладких энколпиона с черневым рисунком простого креста – их элементный состав достаточно единообразен (табл. 2, рис. 3а, образцы 8, 9, 10). Помимо того, к данной группе отнесены три изделия первой группы крестов, которые также имеют очень близкий элементный состав (табл. 2, рис. 3а, образцы 3, 4, 5).

Два из оставшихся трех крестов первой группы имеют схожий состав – образцы 2 и 7. В их сплавах близкое содержание цинка (от 5.2 до 5.7%) и свинца (от 2.2 до 2.4%), схожее содержание олова (от 4 до 5.4%) (табл. 2, рис. 3б, образцы 2, 7). Еще один крест первой группы выделяется более низким количеством цинка (2.8%) при несколько более высоком содержании свинца (5.5%), а сплав образца 6 при аналогичном содержании олова и свинца содержит большее количество цинка (8.2%) (табл. 2, рис. 3б, образцы 1, 6).

Содержание свинца в медных сплавах крестов-тельников (третья группа) различно – от 5.4 до 9.3%. Образцы 12 и 13 выделяются, в первую очередь, более высоким содержанием олова (от 7.9 до 10.4%). Образец 11 содержит меньшее количество олова в сплаве (3.3%) (табл. 2, рис. 3в). Достаточно низкое содержание цинка в металле объединяет составы всех исследованных в данной работе крестов-тельников – от 2.5 до 4.8%.

Таким образом, элементный состав металла крестов позволил выявить крупную группу предметов, близких по типу сплава. В эту группу выделили все кресты второго типа – миниатюрные гладкие энколпионы с черневым рисунком простого креста, а также несколько энколпионов первого типа. Кресты-тельники также выделили в отдельную группу с некоторыми вариациями в содержании основных компонентов сплавов, од-

нако с общей тенденцией к снижению количества цинка в металле.

Анализ составов черневых масс (рис. 3г) не выявил корреляций используемого типа черни с морфологическим типом крестов. Вероятно, использовался черневой состав некой стандартной рецептуры с некоторыми изменениями состава и количества примесей. Среди исследованных изделий обнаружен лишь один состав черневой массы, значительно отличный от прочих – образец 11.

В работе по экспериментальному моделированию чернения [6] было установлено, что при нанесении черни на металл происходит захват черневым составом цинковых паров, выходящих из металла при нагреве. На рис. 3г представлено сравнение данных о содержании цинка в металле изученных в представленной работе крестов и в составах черневых масс, нанесенных на эти кресты. Сопоставление полученных данных показывает, что в этой выборке присутствуют три вида сочетания составов по содержанию цинка. В двух случаях содержание цинка значительно и в металле, и в черни, но для первого – больше в металле основы (рис. 3г, образцы 6, 8, 9), а для второго – цинк преобладает в черневой массе (рис. 3г, образцы 1, 11, 13). В третьем случае присутствие цинка в черневой массе незначительно при достаточно высоком его содержании в составе металла (на рис. 3г показано прямоугольниками, образцы 4, 5, 10). Именно в третьем случае можно предположить, что цинк был привнесен в состав черневой массы “захватом” в процессе расплавления на металле основы. Для некоторых образцов сложно определить, был ли цинк содержащий сплав использован в черневом составе (на рис. 3г выделено овалами, образцы 2, 3, 7, 12).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ элементного состава черневой массы крестов трех типов позволил выделить основной вариант черни среди изученных крестов — Cu—Pb—S. Чернь такого состава с некоторыми вариациями в количестве примесей была выявлена на восьми образцах — большинстве крестов с изображением Распятия (образцы 2, 3, 4, 5, 7), одном кресте с рисунком креста (10) и двух крестов-тельников (12 и 13). Для трех образцов — 1, 6, 9 — был определен вариант черневого состава с содержанием цинка (Cu—Pb—S—Zn). Близким к нему был состав черни образца 8 с добавлением олова (Cu—Pb—Sn—S—Zn). Черневой состав образца 11 оказался уникальным — в нем зафиксированы большое количество цинка и малое содержание свинца (Cu—S—Zn—Pb). Корреляции между типами крестов и составами черни не наблюдается.

Элементный состав металла крестов позволил выявить крупную группу предметов, близких по типу сплава. В эту группу выделены все кресты второго типа — миниатюрные гладкие энколпионы с черневым рисунком простого креста, а также несколько энколпионов с изображением (образцы 3, 4, 5, 8, 9, 10). Кресты-тельники выделены в отдельную группу с некоторыми вариациями в содержании основных компонентов сплавов, однако с общей тенденцией к снижению количества цинка в металле (образцы 11, 12, 13).

Исследование морфологии шлифов образцов черни и сопоставление результатов с данными экспериментального моделирования позволили сделать ряд выводов о температурных режимах расплавления черневых масс. На одних образцах выявлена морфология, образование которой характерно для интенсивного кратковременного нагрева, на других — результат длительного воздействия недостаточно высоких температур.

Сопоставление полученных данных об элементном составе металла основы и черневых масс позволило выявить образцы (4, 5, 10), в которых цинк попал в чернь, предположительно, вследствие “захвата” из основы.

Представленные результаты дают основание заключить, что, несмотря на некоторые вариации в составах черневых масс, древнерусскими мастерами применялся, как правило, некий унифицированный черневой состав, в который входили медь, свинец и сера. Примеси олова и цинка, в разном количестве присутствующие в черни и со-

здающие многообразие вариантов этого рецепта, вероятно, связаны с составами исходных материалов. Разница в составах сплавов металла, выявленная в ходе исследования, хорошо коррелирует с разделением изделий на морфологические типы. Однако исследованная выборка на данный момент не достаточно показательна, поэтому определение сплавов металлов, характерных для определенных типологических групп крестов, требует дальнейшего изучения.

Ранее на основе морфологии энколпионов была выдвинута гипотеза о возможном наличии нескольких крупных производственных мастерских при христианских центрах, которые производили стандартизированную продукцию для широкого распространения по всей территории Древней Руси [3]. Выявленный в настоящей работе единый основной рецепт черни, а также наличие корреляций между типологией крестов и использованным составом металла косвенно подтверждают предположение о производстве стандартизированных предметов личного благочестия.

Работа выполнена по теме НИОТКР 122011200266-3 в части систематизации предметов личного благочестия и Тематического плана НИЦ “Курчатовский институт” в части выполнения естественно-научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корзухина Г.Ф., Пескова А.А. Древнерусские энколпионы. Нагрудные кресты-реликварии X—XIII вв. СПб.: Петербургское Востоковедение, 2003. 432 с.
2. Асташова Н.И., Петрова Л.А., Сарачева Т.Г. Кресты-энколпионы. Из собрания Государственного исторического музея. М.: РИП-Холдинг, 2013. 320 с.
3. Макаров Н.А., Зайцева И.Е., Грешников Э.А. // Археологические вести. 2017. Вып. 23. С. 291.
4. Zaytseva I., Greshnikov E., Kovalenko E., Podurets K. // Proceedings of the 5th International Conference “Archaeometallurgy in Europe” 19–21 June 2019 Miskolc, Hungary. Monographies Instrumentum. 73. 2021. Mergoil, P. 355.
5. Зайцева И.Е., Грешников Э.А., Велижанин А.А. и др. // Российская археология. 2019. № 3. С. 50.
6. Лобода А.Ю., Мандрыкина А.Н., Зайцева И.Е. и др. // Российские нанотехнологии. 2021. Т. 16. № 5. С. 635.
7. Кайль В.А., Нечитайло В.В. Каталог нательных христианских крестов, подвесок и накладок с изображением креста периода Киевской Руси X—XIII вв. Луганск: ПЦ “Максим” 2006. 190 с.