

ИССЛЕДОВАНИЯ КРЕСТА-ЭНКОЛПИОНА ИЗ НОВОДЕВИЧЬЕГО МОНАСТЫРЯ ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНЫМИ МЕТОДАМИ

© 2020 г. Э.А. Грешников*, В.М. Пожидаев**, С.Н. Малахов***,
К.М. Подурец****, Е.С. Коваленко*****, М.М. Мурашев*****, В.П. Глазков*****,
Л.И. Говор*****, Н.Н. Преснякова*****, Р.Д. Светогоров*****,
П.В. Дороватовский*****, И.Н. Трунькин*****

Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: levkon1963@yandex.ru

**E-mail: Pojidaev2006@yandex.ru

***E-mail: s.malakhov@mail.ru

****E-mail: Podurets_KM@nrcki.ru

*****E-mail: kovalenko_es@mail.ru

*****E-mail: mihail.mmm@inbox.ru

*****E-mail: Glazkov_VP@nrcki.ru

*****E-mail: l.govor@mail.ru

*****E-mail: kolobyлина@gmail.com

*****E-mail: rdsvetov@gmail.com

*****E-mail: paulgemini@mail.ru

*****E-mail: igor.trunckin@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.04.2020 г.

Крест-энколпион XVI–XVII вв., найденный экспедицией ИА РАН при охранных работах в Новодевичьем монастыре, исследован в Национальном исследовательском центре “Курчатовский институт”. Первоначально реликварий не вскрывался и для анализа использовались методы ядерно-физической диагностики: нейтронная томография, нейтронная дифракция, нейтронный радиационный (гамма) анализ (НРА). Дополнительно применялись методы рентгеновской синхротронной дифракции и рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (РЭМ). Створки мощевика были отлиты из оловянно-свинцовой бронзы. Под слоем окислов визуализированы литые надписи. С помощью нейтронной томографии и нейтронной дифракции внутри креста выявлены волокна органического происхождения. После раскрытия створок обнаружены (с помощью оптической микроскопии и инфракрасной спектроскопии) распавшиеся шерстяные волокна, окрашенные красным красителем, часть из которых подверглась минерализации. Применение газовой хроматографии позволило установить присутствие нефтяных углеводородов и животных жиров внутри створок. Высказано предположение, что для фиксации отдельных деталей энколпиона и его створок использовалась пайка.

Ключевые слова: Московская Русь, крест-энколпион, реликвии, нейтронная томография, нейтронно-радиационный анализ, инфракрасная спектроскопия, синхротронная рентгеновская дифракция, хроматография.

DOI: 10.31857/S086960630012633-5

В НИЦ “Курчатовский институт” изучен бронзовый рельефный энколпион XVI–XVII вв. (рис. 1, 1). Мощевик найден в 2017 г. экспедицией ИА РАН в Новодевичьем монастыре (подробное исследование традиционными методами, включая тематическую историографию, см. Беляев, 2020). Крест был закрыт штифтами (рис. 1, 2, 3).

Цель работы — получение с помощью естественнонаучных методов новой информации

о материале и технологии изготовления древнерусского реликвария (креста-энколпиона), его вложении. В качестве аналитического инструментария представлена комплексная методика исследования, основанная на достижениях высокотехнологичной, неразрушающей ядерной диагностики.

Приборы, методы и материалы. Исследования проводились в два этапа (первоначально крест-мощевик не открывался). Использовался

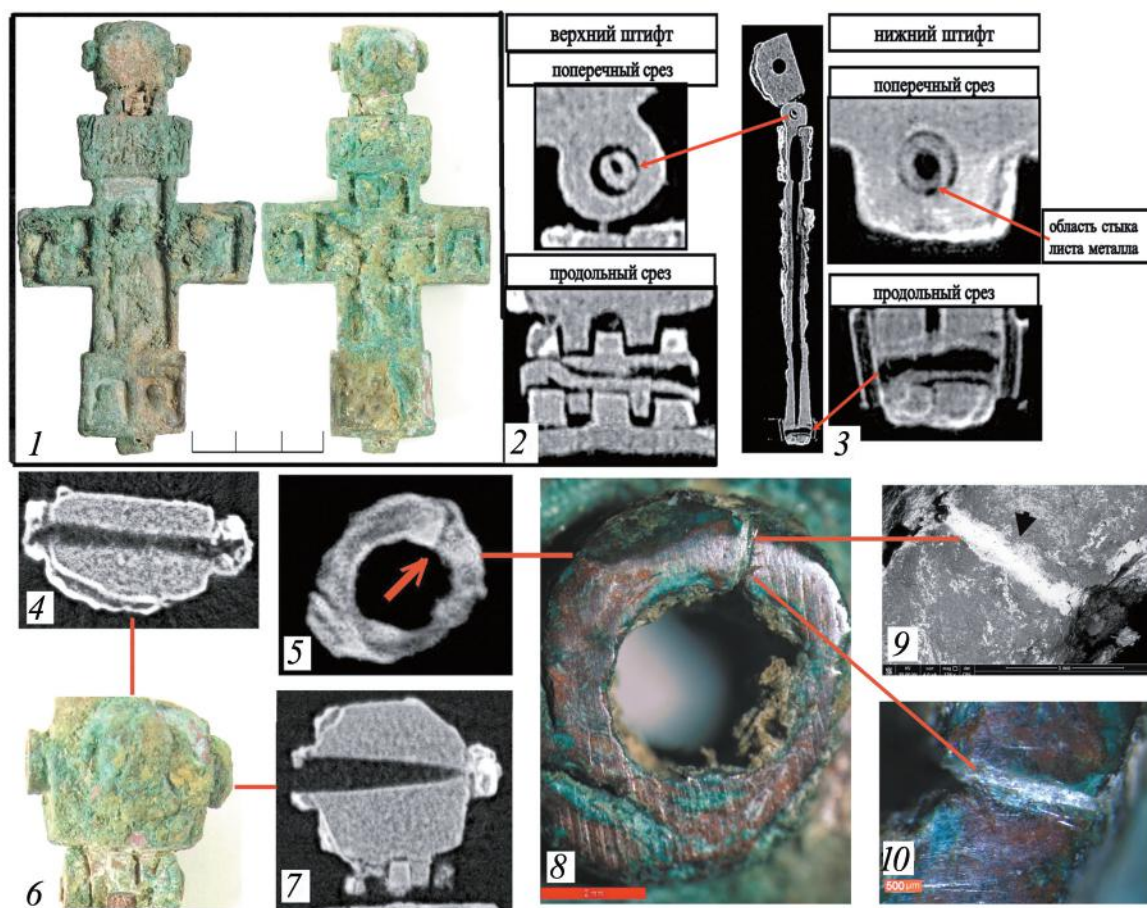


Рис. 1. Технологические особенности изготовления креста-энколпиона по данным нейтронной томографии, растровой и оптической микроскопии. 1 – макрофотография энколпиона; 2, 3 – схема устройства запорных штифтов (нейтронные томографические срезы); 4 – томографический срез оглавия (вид сверху); 5 – томографический срез полой втулки (уровень половины глубины); 6 – оглавие (деталь общей макрофотографии); 7 – томографический срез оглавия (фронтальный); 8 – оптическое изображение полой втулки оглавия (вид сверху); 9 – РЭМ – изображение материала, заполняющего стыковочный шов втулки, черной стрелкой отмечено место ЭРМ-анализа; 10 – оптическое изображение материала, заполняющего стыковочный шов втулки (отраженный свет).

Fig. 1. Peculiarities of manufacturing technology of the reliquary cross based on neutron tomography, scanning and optical microscopy data

комплекс ядерно-физических методов: нейтронная томография, нейтронная дифракция, нейтронно-радиационный анализ (НРА); дополнительные методы энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ), оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ) и синхротронной рентгеновской дифракции. После вскрытия предмета для изучения заполнения створок применялись оптическая микроскопия, инфракрасная спектрометрия и газовая хроматография (ГХ), газовая хроматография с масс-спектрометрией (ГХ-МС).

Указанные методы на протяжении нескольких десятилетий популярны в мировой исследовательской практике изучения археологических и исторических объектов, в том числе

изделий из металла и органических материалов (Ogilvie, 1970; Hilling, 1976; Low et al., 1977; Evershed et al., 1990; Derrick, Stulik, 1999; Deschler-Erb et al., 2004; Ingo et al., 2004; Siano et al., 2006; Friedman et al., 2008; Lehmann et al., 2010; Oudbashi et al., 2013; Bonaduce et al., 2017). В последнее время они все чаще используются и в работах отечественных ученых как неоднократно доказавшие свою эффективность (Ениосова, 2016; Пожидаев и др., 2016; Коваленко и др., 2019; Преснякова и др., 2019).

На нейтронной томографической установке ДРАКОН реактора ИР-8 НИЦ “Курчатовский институт” (КИ) были получены томографические срезы и построена 3D-модель креста-энколпиона из Новодевичьего монастыря, изучены его отдельные детали и внутренняя

полость. Исследована поверхность под окислами. Метод нейтронной дифракции использовался до вскрытия креста для уточнения природы вложений (минерал или органика). Исследования проводились на нейтронном дифрактометре ДИСК (ИР-8, НИЦ КИ). Размер нейтронного коллимированного пучка составлял 3 мм². Анализ охватывал всю толщину створок и их содержимое.

Для изучения минеральной части заполнения креста (до вскрытия) применялся метод НРА (Говор и др., 2017). Исследовался элементный состав отобранных (по результатам томографии) участков энколпиона по всей толщине створок и сопутствующих им пустот, а также состав оглавия. Измерения проводились по мгновенному гамма-излучению в реакции ($n, n'\gamma$, где n – падающий нейтрон, n' – рассеянный нейтрон, γ – гамма квант) на пучке быстрых нейтронов (ГЭК № 2) реактора ИР-8. В качестве данных по интенсивностям характеристического гамма-излучения в ($n, n'\gamma$) реакции использовались результаты работы (Демидов и др., 1978) и измерения эталонов. Диаметр нейтронного пучка составлял 30 мм.

Анализ элементного состава отдельных участков мощевика проводился на двухлучевом растровом электронном микроскопе Versa 3D (Thermo Fisher Scientific), оборудованном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDAX), позволяющим получать качественные и количественные данные химического состава как в заданной области, так и в точке с пространственным разрешением нанометрового уровня и энергетическим разрешением в 128 эВ (Колобылина и др., 2017; Kolobylyina et al., 2017; Преснякова и др., 2019). Измерения проводились в режиме вакуума (позволяющем фиксировать легкие элементы) при ускоряющем напряжении в 30 кэВ как на неочищенной поверхности (для определения состава коррозии), так и на срезах металла.

Для проведения фазового анализа вещества, заполняющего межстыковочные швы створок, и материала из шва полый втулки оглавия использовался метод синхротронной рентгеновской дифракции. Анализ проводился на пробах и позволял идентифицировать не отдельные химические элементы, а целое минеральное соединение или их группу (Светогоров, Сульянов, 2018).

После раскрытия энколпиона изучалось заполнение створок с помощью оптической

микроскопии, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье и газовой хроматографии. Методом оптической микроскопии исследовались объекты с разной морфологией, выявленные с помощью томографии. Работа с извлеченными из створок образцами проводилась в режиме “на отражение” на оптическом микроскопе Olympus SZX7 с камерой Leica DFC420C с увеличением в диапазоне $\times 8$ –56 и рабочим расстоянием до 90 мм (предварительный осмотр и отбор образцов) и прямом оптическом микроскопе Olympus BX51 с оптической системой UIS2 с увеличением в диапазоне $\times 12.5$ –2500 и рабочим расстоянием до 22 мм.

Для изучения микрообразцов (от 5 мм и менее) использовался метод инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Фрагменты, отобранные при оптическом исследовании, анализировались на ИК-Фурье спектрометре Thermo Scientific Nicolet iS5, оснащенный НПВО-приставкой iD5 ATR. Запись спектров проводили с разрешением 4 см⁻¹, количество сканов – 32.

Газовая хроматография (ГХ) и газовая хроматография с масс-спектрометрией (ГХ-МС) использовались для анализа смыслов створок, грунта и материала, предположительно герметизирующего створки. Экстракцию грунта из внутренней полости и смывы с поверхности креста-энколпиона проводили хлороформом в ультразвуковой ванне (60° С, 1 час). Экстракты центрифугировали (4000 об./мин, 15 мин). Надосадочную жидкость – органический слой – сливали в испарительную чашку и упаривали до сухого остатка. Остаток растворяли в 50 мкл хлороформа. Полученные экстракты анализировали методом ГХ-МС. Для исследования наличия жирных кислот в экстрактах их дериватизировали для получения летучих производных – метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК). МЭЖК получали кислотным гидролизом ацилглицеридов и анализировали методом ГХ. Идентификацию соединений в экстрактах осуществляли по масс-спектрам и индексам удерживания банка данных NIST 14 (NIST/EPA/NIH..., <http://www.sisweb.com/nist>), а также сравнением с масс-спектрами эталонов.

Смывы фрагмента “черного материала”, выявленного по данным оптической микроскопии внутри створок, исследовались методом хроматографического анализа. Экстракцию

Таблица 1. Элементный состав отдельных частей и отдельных областей энколпиона по результатам энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ)

Table 1. The elemental composition of individual parts and areas of the cross, wt %, based on energy dispersive X-ray microanalysis (EDX)

Области анализа	Химические элементы, содержание в весовых %								
	C	O	Si	Sn	Fe	Cu	Pb	Cl	P
Оглавие	—	—	—	6.5	1.0	90.5	2	—	—
Материал (припой?) шва верхней полый втулки	—	—	—	1.0	1.5	6.5	91	—	—
Коррозионный слой лицевой створки	7.0	12.5	0.5	9.0	—	49.0	12.0	10.0	—
Полая втулка в отверстии верхней запорной петли	—	—	—	14	—	66	19	—	—
Коррозионный слой оборотной створки	11.0	19.0	1.0	—	1.0	19.0	45.0	2.0	2.0
Штифт нижней петли	—	—	—	—	0.5	94.5	5	—	—
Лицевая створка	—	—	—	9.00	—	88	3.0	—	—
Оборотная створка	—	—	—	10	0.5	87	2.5	—	—
Материал (припой?) из межстворчатого шва	—	—	—	—	0.5	11.5	88	—	—

образца проводили хлороформом. Полученный экстракт анализировали методом ГХ.

Результаты и обсуждение. По томографическим данным запорные штифты оказались полыми, изготовленными из скрученных листов металла толщиной около 0.6–0.8 мм (рис. 1, 2, 3). На томографических срезах двух втулок (рис. 1, 4, 7), установленных по краям оглавия (рис. 1, 6, 8), просматривался материал с большим коэффициентом поглощения нейтронов (продукты коррозии). С помощью оптической (рис. 1, 8, 10) и растровой электронной микроскопии (ЭРМ) (рис. 1, 9) исследовано заполнение швов втулок, отличное по морфологии и цвету от их сплава. Аналогичный (по структуре и цвету) материал выявлен на отдельных участках стыков створок. По данным ЭРМ (табл. 1) выявленный материал состоял на 88–91% из свинца.

Согласно данным фазового анализа, проведенного методом синхротронной рентгеновской дифракции, заполнение межстыковочных швов створок и материал из шва полый втулки оглавия представлены продуктами коррозии свинца (табл. 2) в виде смеси церуссита ($PbCO_3$) с пироморфитом ($Pb_3(PO_4)_3Cl$).

Учитывая состав, локализацию анализируемого материала в местах стыковки составных деталей энколпиона и применение шлифовального диска при вскрытии створок (разъединение было затруднено), можно предположить использование точечной пайки (свинцом) втулок на оглавии и отдельных мест стыковочных швов створок.

Методом ЭРМ установлен химический элементный состав материала створок, коррозионного слоя, запорного штифта, оглавия и его боковых втулок (табл. 1). Соотношение основных химических элементов составных частей оглавия по Cu, Pb, Sn заметно различалось. Продукты коррозии створок включали углерод (C), кислород (O), хлор (Cl) и фосфор (P). Створки были изготовлены из сплава системы Cu–Sn–Pb (оловянно-свинцовая бронза), без цинковой лигатуры. Состав (в %) лицевой створки: Cu – 88, Sn – 9, Pb – 3; оборотной: Cu – 87, Sn – 10, Pb – 2.5, в качестве загрязнителя присутствовало железо (Fe) – 0.5. Состав (в %) верхнего запорного штифта: Cu – 94.5, Pb – 5, в качестве загрязнителя присутствовало железо (Fe) – 0.5.

С целью анализа минеральной составляющей содержимого створок для измерений методом

Таблица 2. Фазовый состав материала, заполняющего межстворчатый и стыковочный швы трубчатой втулки оглавия**Table 2.** Phase composition of the matter filling interleave and connecting seams of the tubular socket of the cross top

Фаза	Образец	
	Материал заполнения межстворчатого шва, %	Материал заполнения шва втулки оглавия, %
PbCO ₃ Церуссит	35.6	92.2
Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl Пироморфит	64.4	7.8

Таблица 3. Интегральный элементный состав створок, полостей и оглавия креста-энколпиона в массовых единицах**Table 3.** The integral elemental composition of the leaves, cavities and the top of the cross, in mass units relative to the sample total mass considered as 100%

Элемент	Энергия γ , keV	Позиция 1, %	Позиция 2, %	Позиция 3, %	Позиция 4, %
Cu	962	80.7 (4)	79.4 (4)	77.4 (4)	81.7 (4)
Sn	1171	9.08 (27)	9.20 (27)	9.13 (25)	7.69 (23)
Pb	8	7.54 (29)	8.05 (29)	9.00 (33)	7.90 (32)
Cl	1220	2.08 (16)	2.53 (16)	3.59 (17)	2.21 (19)
Si	1779	0.35 (4)	0.41 (4)	0.41 (4)	0.22 (4)
P	1266	0.13 (5)	0.19 (5)	0.16 (5)	0.08 (5)
S	2230	0.16 (6)	0.23 (6)	0.26 (7)	0.20 (6)

Примечание: погрешности (в скобках) соответствуют доверительному интервалу 95%.

НРА отобрано четыре области (рис. 2, 1). Измеренные участки включали металл оглавия (позиция 4) и обеих створок (позиции 1–3), с окислами и содержимым полости. Кислород и углерод не обнаружены из-за низкой эффективности НРА к этим элементам.

В результате обработки γ -спектров всех позиций обнаружено семь химических элементов: медь, олово, свинец, хлор, кремний, фосфор и сера (табл. 3). Зафиксированы бронзовый сплав системы Cu–Sn–Pb, грунт (Si) и продукты коррозии (Cl, P, S).

Следует добавить данные НРА о наличии серы в коррозионном слое, так как ЭРМ, который не выявил серу, представляет собой локальный метод, анализирующий приповерхностный слой на ограниченном участке. Известно, что некоторые виды коррозии имеют форму локальных пятен и/или слоистую структуру (один вид коррозии может скрывать другой), поэтому иногда требуются послойный анализ по глубине и сплошное картирование поверхности образца для установления полной

картины коррозии. Метод НРА благодаря высокой проникающей способности нейтронов и гамма-излучения способен охватывать большие площади и глубину, включая содержание внутренних полостей.

Как следует из полученных результатов, содержание олова в оглавии креста было ниже, чем в других частях энколпиона. Подтвердились сведения ЭРМ (табл. 1) о том, что в оглавии имеются вставки (медный запорный полый штырь и трубчатые втулки). Изменение содержания свинца от позиции к позиции выходило за пределы погрешностей. Это поддерживало данные ЭРМ о наличии свинцового припоя, фиксирующего половинки креста. Присутствие в анализе 5% (атомных) хлора означало коррозию не менее 2.5% сплава креста.

Повышенное содержание кремния предполагало присутствие грунта в полости мощевика (табл. 3). Таким образом, использование НРА позволило обнаружить внутри энколпиона (до его раскрытия) только грунт и следы коррозии.

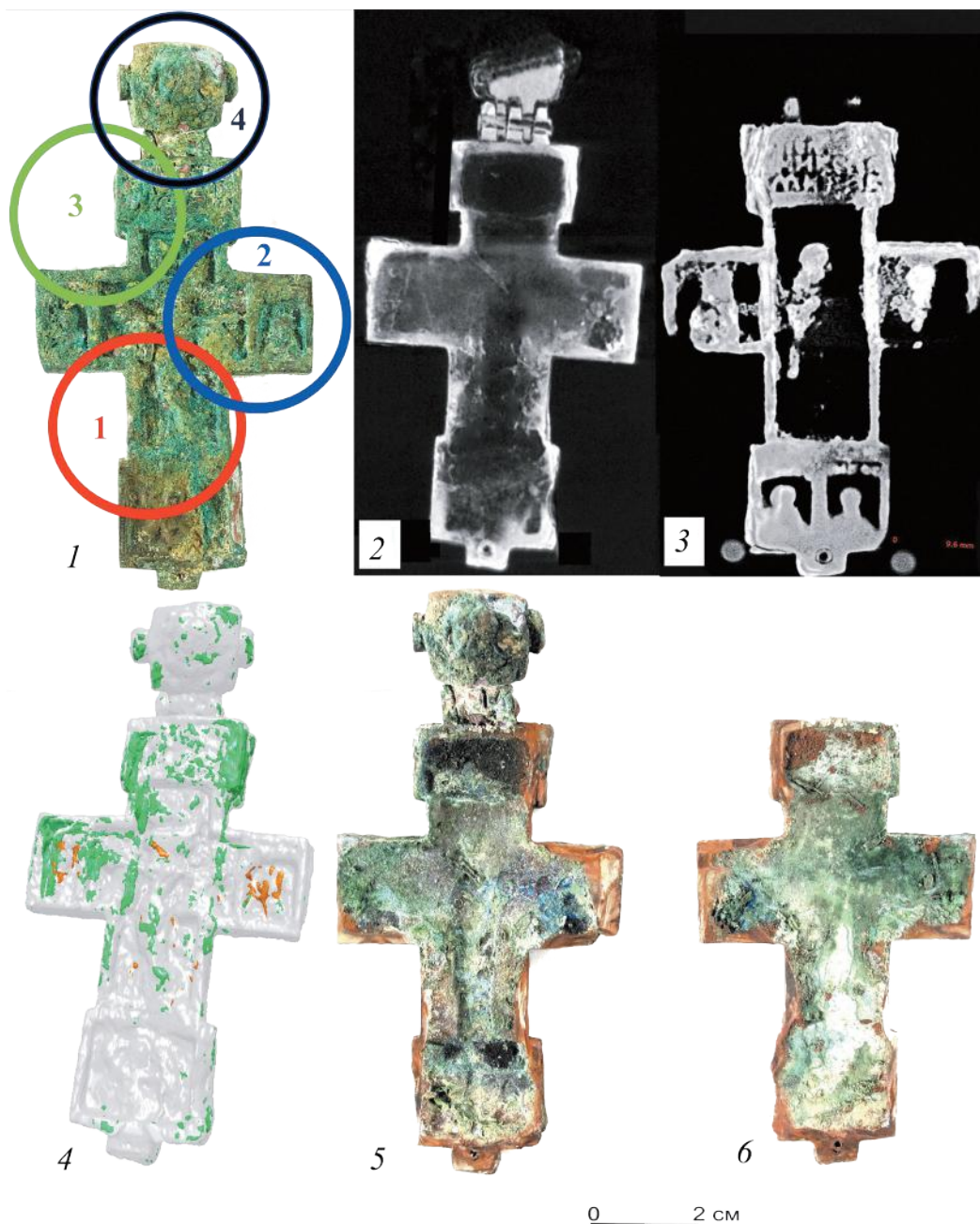


Рис. 2. Исследования креста-энколпиона с применением нейтронной томографии и нейтронно-радиационного анализа. 1 — схема анализа участков креста методом НРА (порядковые номера в окружностях обозначают позицию и размеры нейтронного пучка); 2 — фронтальный томографический срез внутристворчатой полости, 3 — томографический срез трехстрочной надписи (верхняя часть створки) и однострочной (низ створки); 4 — 3D-модель энколпиона (по данным нейтронной томографии), зеленым цветом выделены области с максимальной коррозией, оранжевым — наиболее крупные возможные вложения; 5, 6 — макрофотографии раскрытых створок.

Fig. 2. Studying the reliquary cross with neutron tomography and analysis by prompt gamma-ray induced by fast-neutron beam

На томографических срезах под окислами обнаружены литые надписи — в верхних частях обеих створок трехстрочные, а в нижних однострочные (рис. 2, 3). Немногочисленные комковидные и нитевидные структуры располагались по краям полости. Скопление мелких

“крупинок” (средние размеры 300×300 мкм), поглощающая способность которых превышала аналогичный показатель сплава, фиксировалось в нижней части энколпиона, представляя, вероятно, мелкозернистый грунт (рис. 2, 2, 4). “Нитевидные” волокна, возможно, от стеблей

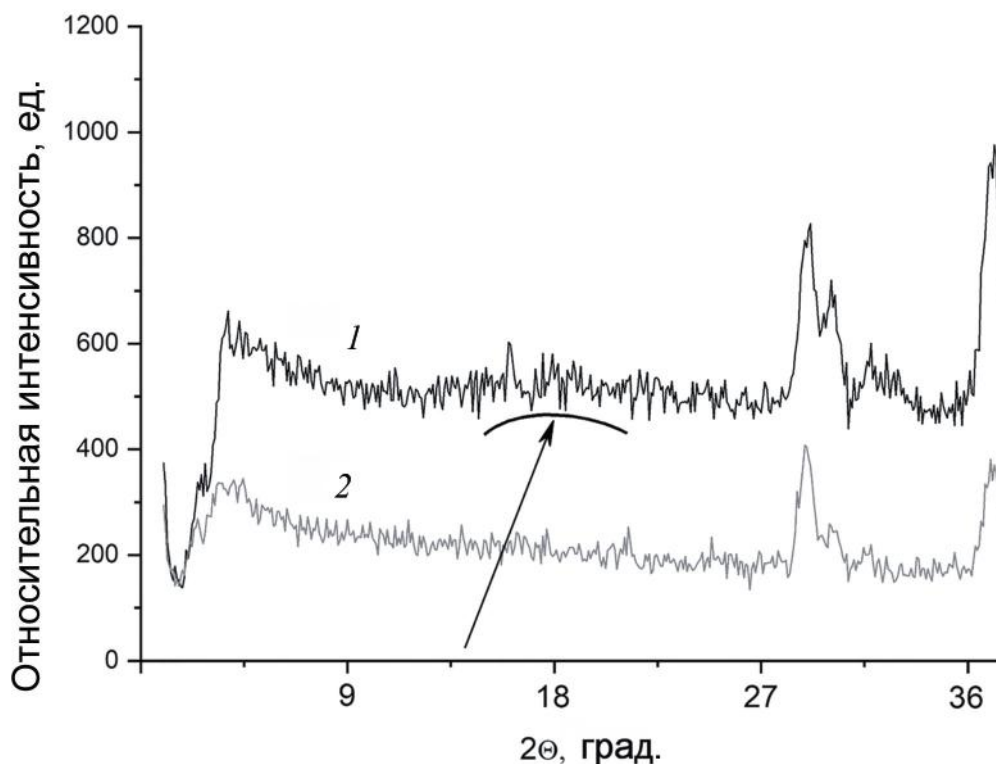


Рис. 3. Нейтронные дифрактограммы, полученные от областей энколпиона: содержащей нитевидное вложение (1) и без вложения (2). “Аморфное гало” выделено выпуклой линией на графике.

Fig. 3. Neutron diffraction patterns for certain areas of the cross: an area containing a filamentous filling (1) and that without any filling (2). An “amorphous halo” is indicated by a convex line in the graph

растений, текстильные нити или волосы могли быть остатками вложения.

Методом нейтронной дифракции получены нейтронограммы (рис. 3) двух областей энколпиона (с “вложением” и без, по данным томографии). Различие в фазовых составах анализируемых участков указывало на характер заполнения. Области анализа (для определения природы вложения) подбирались таким образом, чтобы толщина металлических створок креста на пути нейтронного пучка была одинаковой, а отличие заключалось в присутствии или отсутствии нитевидного фрагмента.

На графиках наблюдалось повышение фона на малых углах в области с “вложением” (интенсивность фона составляла ~ 600 ед.), относительно фона в области без “вложения” (интенсивность не выше 300 ед.), т.е. в “волокне” содержался элемент с большим сечением сильно некогерентного рассеяния нейтронов (возможно, водород). На дифрактограмме области с “нитевидным фрагментом” наблюдалось “аморфное гало” (рис. 3). Учитывая данные нейтронной дифракции и форму вложений, напоминающую волокна, можно утверждать,

что представленные на томографических срезах “нитевидные” включения с большой вероятностью имели органическую природу. Методом нейтронной дифракции также определены фазы куприта (CuO) в коррозионном слое створок.

Суммируя результаты, полученные до вскрытия энколпиона, можно говорить о присутствии частиц волокон органического происхождения, окислов и грунта. Зафиксирована коррозия деталей с образованием куприта, церуссита и пироморфита. Запорные штифты оказались скрученными из листа металла. Возможно створки и маленькие втулки, закрепленные на противоположных сторонах верхнего отверстия подвесной петли, были припаяны свинцом. Части энколпиона были отлиты из одинакового бронзового сплава системы Cu-Sn-Pb . Исключение составляли практически полностью медный нижний штифт (рис. 1, 3; табл. 1) и бронзовая полая втулка в оглавии (рис. 1, 8–10; табл. 1) — ее качественный состав был идентичен сплаву створок, но соотношение основных химических элементов отличалось (табл. 1). Под слоем

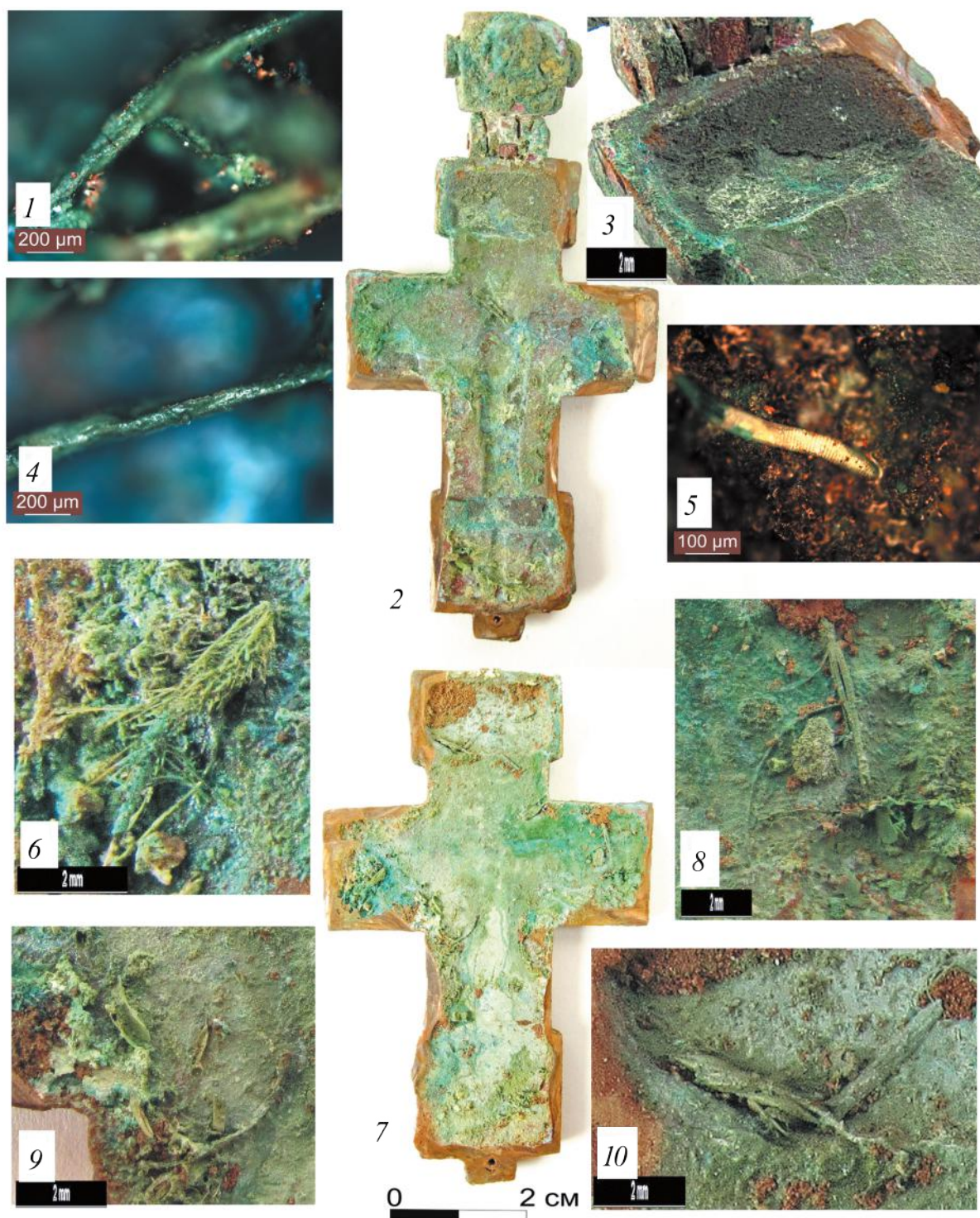


Рис. 4. Макрофотографии остатков вложения после раскрытия энколпиона. 1, 4 – минерализованные волокна (отраженный свет); 2, 7 – макрофотографии внутренних полостей створок; 3 – макрофотография фрагмента “темного грунта”; 5 – оптическое изображение личинки (отраженный свет); 6, 8–10 – фрагменты тканевых волокон.

Fig. 4. Macrophotograph of the remains of the filling taken after opening the cross

коррозии с помощью нейтронной томографии выявлены литые надписи (рис. 2, 3).

Исследования после раскрытия энколпиона. В процессе осмотра содержимого створок

обнаружены волокна, часть из которых подверглась минерализации (рис. 4, 1, 4) и окислению (рис. 4, 8–10). Подобные природные процессы отмечены исследователями

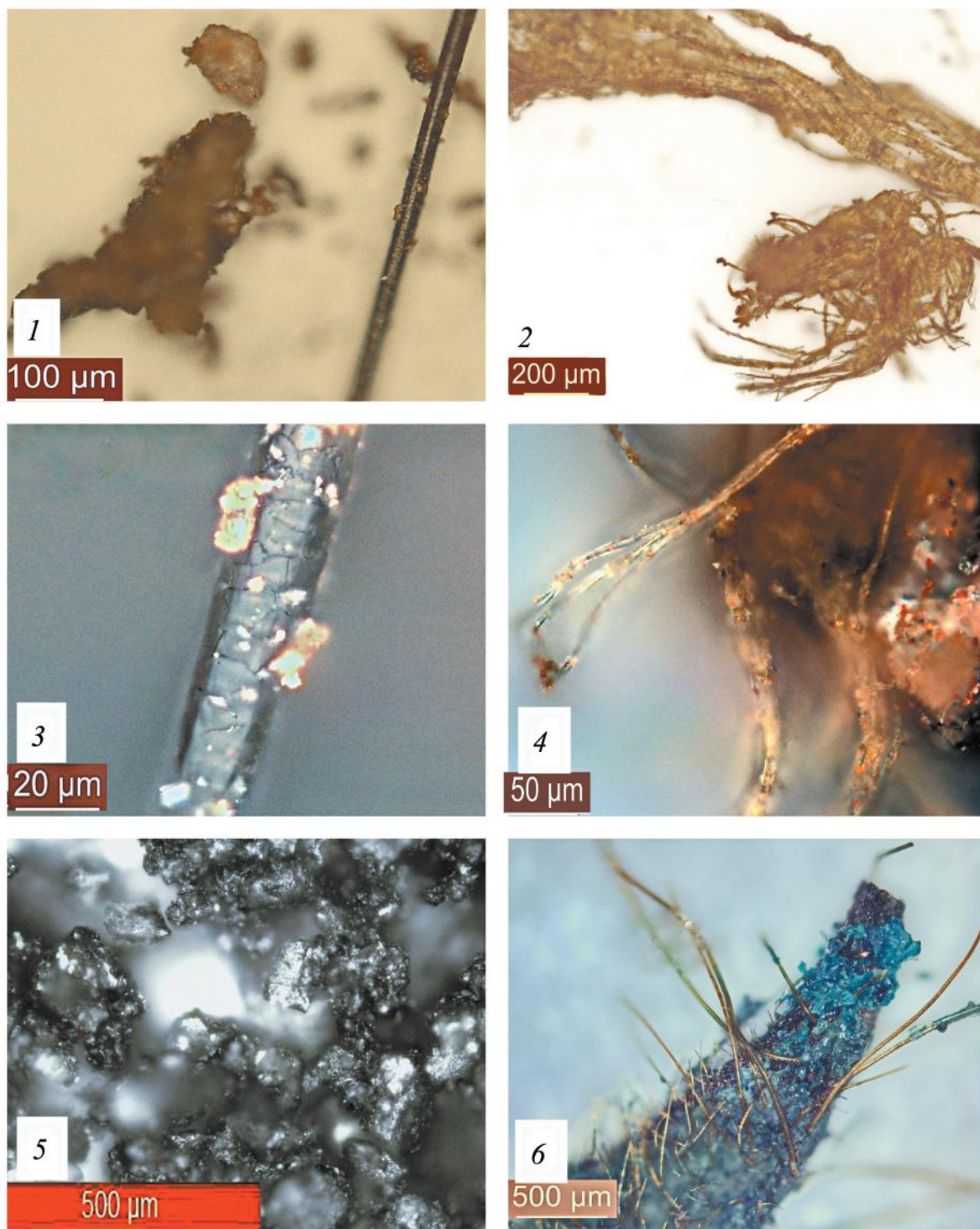


Рис. 5. Образцы содержимого внутренней полости креста-энколпиона, отобранные для исследования. 1–5 – оптические изображения волокон окрашенной шерсти, выполненные с различным увеличением (“отраженный свет”); 6 – увеличенное оптическое изображение “черного материала”, покрывающего отдельные участки полостей створок (“отраженный свет”).

Fig. 5. Samples of the filling from the cross cavity selected for examination

археологических органических объектов (Chen et al., 1996).

Фрагменты волокон, изученные методом оптической микроскопии в режиме “на

отражение”, определены как окрашенная красноватым красителем шерсть (рис. 5, 1–4, 6). По морфологическим признакам (толщина волокна, рисунок и размеры кутикул) наиболее

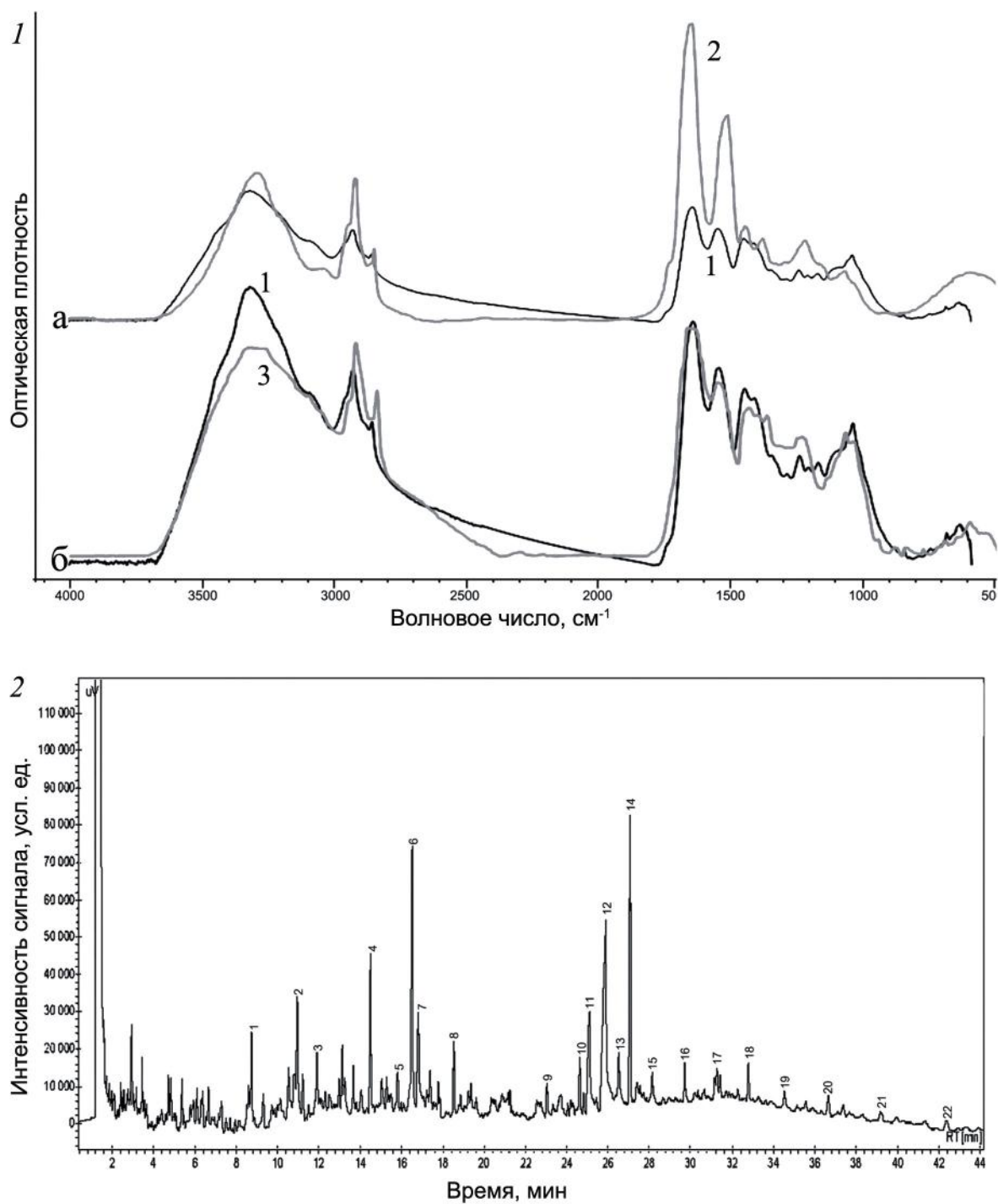


Рис. 6. ИК-спектры (1) образца окрашенного шерстяного волокна из полости креста-энколпиона: образец (a1) и эталон шерсти овцы (a2); образец (b1) и эталон кошенили (b3); хроматограмма (2) смыва с поверхности створок.

Fig. 6. IR spectra (1) of a sample of stained wool fiber from the reliquary cross: sample (a1) and sheep wool standard (a2); sample (b1) and cochineal standard (b3); chromatogram (2) of a residue of the flushing from the surface of the leaves

вероятно использование овечьей шерсти (Чернова, Целикова, 2004; Zhang et al., 2010; Broda et al., 2016). Система крутки и плетения нитей не прослеживалась.

В ИК-спектре нитевидного образца можно выделить ряд характеристических полос (рис. 6, 1a, б): валентные колебания связей N–H (3316 cm^{-1}), полоса Амид I (валентное

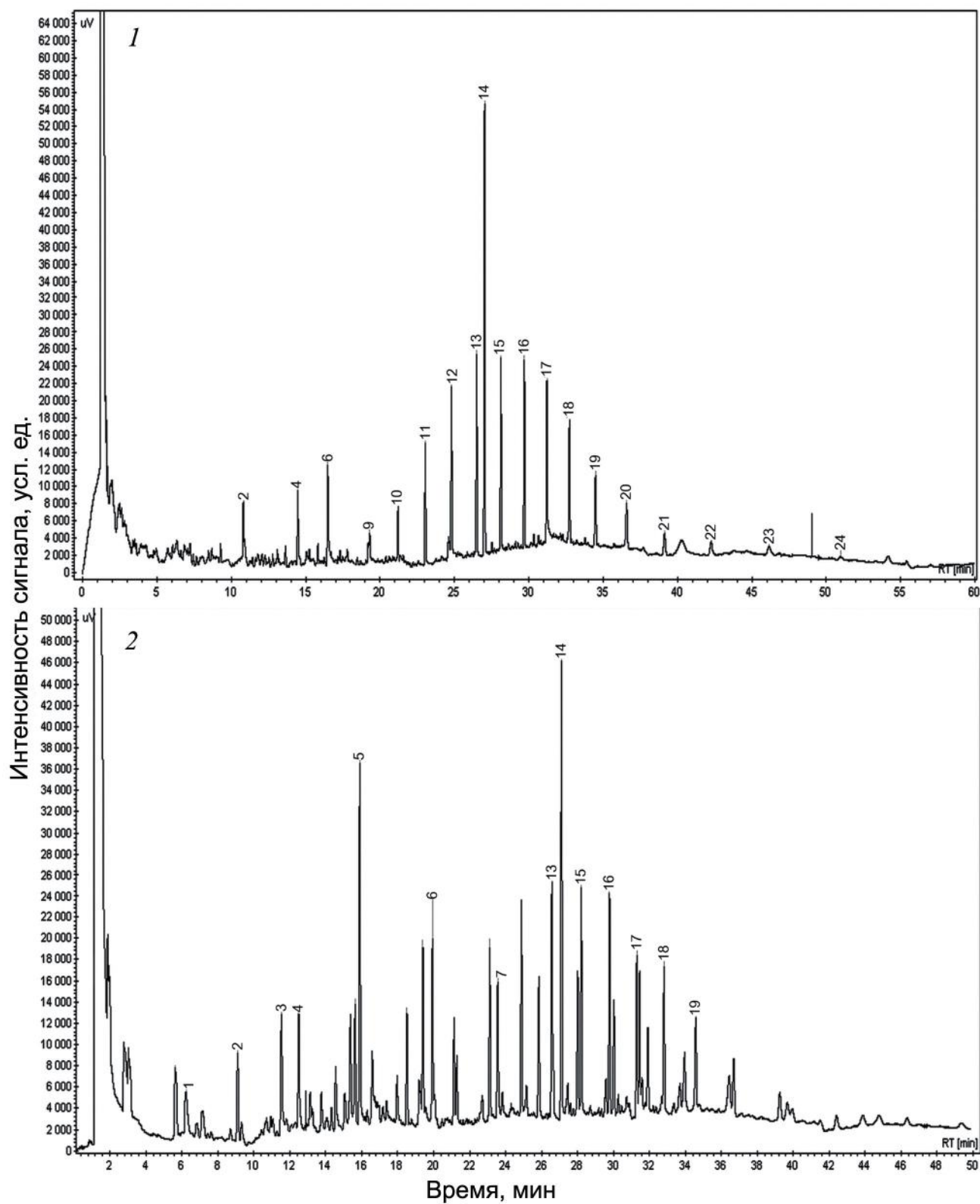


Рис. 7. Хроматограммы экстракта грунта из внутренней полости энколпиона (1) и метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) экстракта грунта (2).

Fig. 7. Chromatograms of soil extract from the cross cavity (1) and fatty acid methyl esters — soil extract (2)

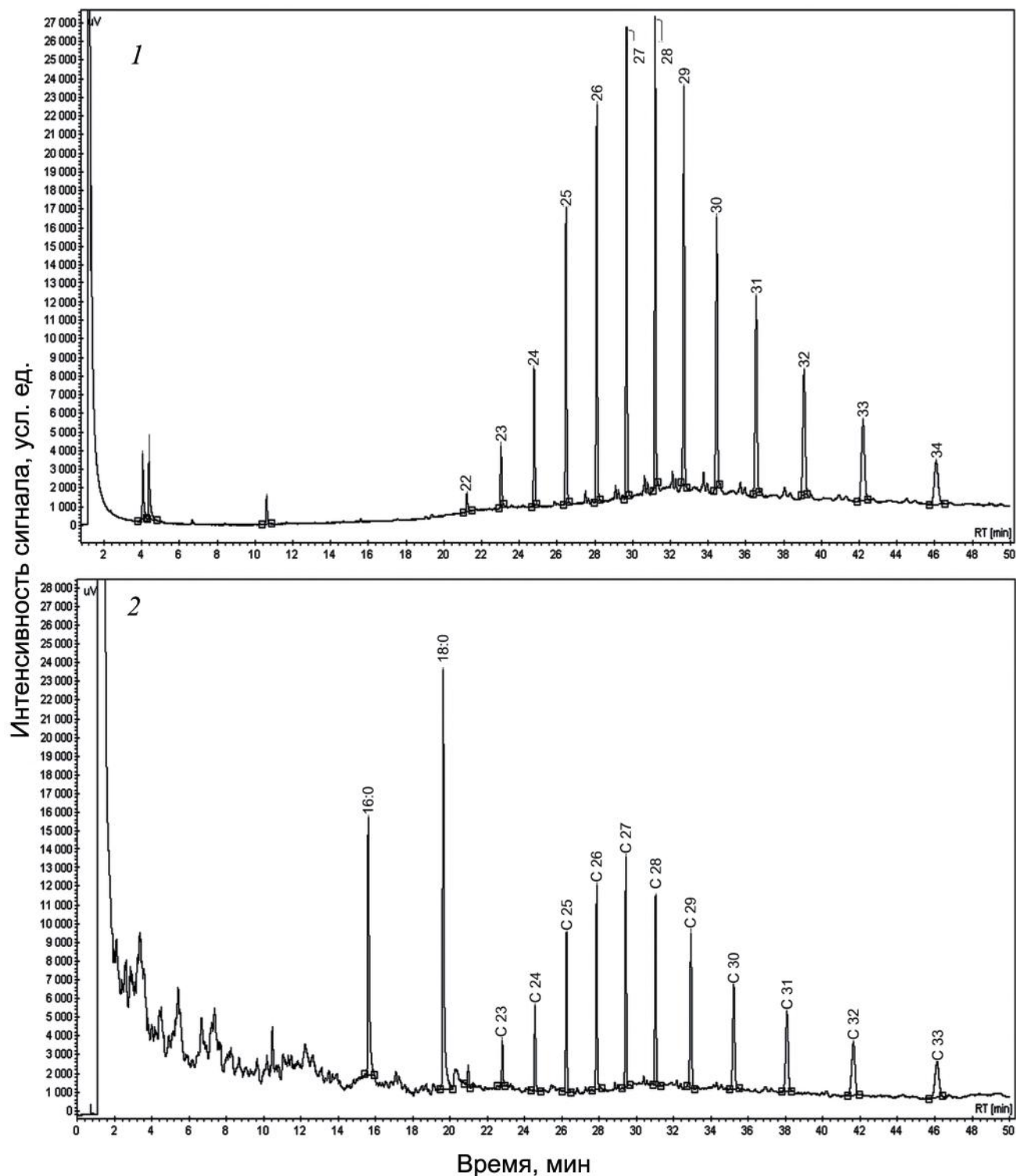


Рис. 8. Хроматограммы исследуемого образца черного цвета – “битума” (1) и метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) “битума” (2).

Fig. 8. Chromatograms of the studied sample of black colour – “bitumen” (1) and fatty acid methyl esters – “bitumen” (2)

колебание $\text{C}=\text{O}$, 1637 см^{-1}), полоса Амид II Амид III (деформационные колебания $\text{N}-\text{H}$ + (деформационные колебания $\text{N}-\text{H}$ и валентные $\text{C}=\text{O}$ + валентные $\text{C}-\text{C}$, 1537 см^{-1}) и ее обертоны при 3085 см^{-1} , 1233 см^{-1}) (Cardamone, 2010). Подобные полосы

Таблица 4. Результаты идентификации соединений в экстрактах грунта и смывах с поверхности креста-энколпиона**Table 4.** The results of the identification of compounds in soil extracts and flushing residue from the surface of the cross

№ пика	Время удерживания, мин	Индекс удерживания	Соединение
1	8.8	1610	Пимелиновая кислота
2	11.0	1710	Азелаиновая кислота
3	11.9	1765	Циклододекан
4	14.5	1860	Диэтилфталат
5	15.8	1920	—
6	16.5	1950	Дибутилфталат
7	16.8	1970	—
8	18.5	2050	—
9	23.1	2300	C23*
10	24.6	2400	C24
11	25.1	2410	—
12	25.9	2458	—
13	26.5	2500	C25
14	27.1	2525	Диоктилфталат
15	28.2	2600	C26
16	29.7	2700	C27
17	31.3	2800	C28
18	32.8	2900	C29
19	34.5	3000	C30
20	36.7	3100	C31
21	39.2	3200	C32
22	42.4	3300	C33
23	46.2	3400	C34
24	51.0	3500	C35

* — здесь и далее в таблицах нормальный углеводород нормального строения (н), где цифра — число атомов углерода в молекуле, соответственно C23 — трикозан (н — C23H25).

поглощения характерны для азотсодержащих соединений, включая кератин — белок, являющийся основным компонентом шерсти и волос (Mirnezhad et al., 2017; Sajed et al., 2018). Кроме того, наблюдались типичные для органических соединений полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям связей C—H: (2926, 2852 и 1442, 1404 см⁻¹ соответственно). Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтвердили факт присутствия в полости энколпиона шерстяных волокон (рис. 6, 1а), ранее установленный с помощью оптической микроскопии (рис. 5, 1—4, б).

В то же время в ИК-спектре образца можно выделить полосы 1080 см⁻¹, 1442 см⁻¹, 1338 см⁻¹, 1281 см⁻¹, которые могли быть предположительно отнесены к поглощению карминовой

кислоты (Salvadó et al., 2005; Sajed et al., 2018), являющейся красным красителем натурального происхождения, получаемым из насекомых (кошенили). Известны случаи окраски им одежды состоятельных жителей средневековой Москвы (Голиков и др., 2005). Сверка ИК-спектра пигмента с библиотекой данных Bio-Rad (Bio-Rad Spectral Databases..., 2019) показала максимальную корреляцию с образцами кошенили (рис. 6, 1б).

Данные результатов хроматографического анализа экстрагированного грунта (рис. 6, 2; 7, 1) и ГХ-анализа его летучих производных — метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) (рис. 7, 2) представлены в виде хроматограмм (рис. 6, 2; 7, 8) и идентификационных таблиц (табл. 4—6). Результаты идентификации соединений в экстрактах грунта и смывах

Таблица 5. Результаты идентификации соединений в образцах из креста-энколпиона после дериватизации**Table 5.** The results of the identification of compounds in samples from the cross after derivatization

№ пика	Шифр ЖК	Индекс удерживания	Содержание, %	Соединение
	P	1450	2.6	МЭ Пимелиновой кислоты
1	12:0	1480	2.2	МЭ Додекановой кислоты
2	Az	1555	2.3	МЭ Азелаиновой кислоты
3	14:0	1720	2.9	МЭ Миристиновой кислоты
4	15:0	1770	2.7	МЭ Пентадекановой кислоты
5	—	1910	5.4	Диэтилфталат
	16:0	1925	7.1	МЭ пальмитиновой кислоты
6	—	1950	1.1	Дибутилфталат
	17:0	2025	1.0	МЭ Маргариновой кислоты
7	—	2050	2.3	—
8	—	2100	3.0	C21
	18:0	2130	4.7	МЭ Стеариновой кислоты
9	—	2300	3.7	C23*
	20:0	2330	3.3	МЭ Эйкозановой кислоты
13	—	2500	5.5	C25
14	—	2525	8.6	Диоктилфталат
15	—	2600	7.5	C26
16	—	2700	6.6	C27
17	—	2800	5.0	C28
18	—	2900	3.3	C29
19	—	3000	2.3	C30
20	—	3100	1.5	C31
21	—	3200	1.1	C32
22	—	3300	0.7	C33

с поверхности креста-энколпиона приведены в табл. 4. На хроматограммах идентифицированы пики парафинов C20–C28. Максимум около C24–C25 (н-алкановые углеводороды с нечетным числом атомов углерода, являющиеся маркерами пчелиного воска, не обнаружены). Это позволило сделать вывод о наличии в экстрактах парафинов нефтяного происхождения.

На хроматограммах (табл. 5) идентифицированы насыщенные 12:0, 14:0, 15:0, 16:0, 17:0, 18:0, 19:0 и 20:0 жирные кислоты (ЖК). Отношение содержания пальмитиновой и стеариновой кислот — 1.5. Такой жирно-кислотный состав характерен для жиров животного происхождения. В экстракте смывов створок энколпиона содержание жира и нефтяного парафина оказалось значительно меньше, чем в экстракте грунта. Соотношение жира и нефтяного парафина в экстрактах образцов креста-энколпиона примерно одинаковое — 3:7. Таким образом, полученные результаты

позволили предположить, что во внутриворочатой полости присутствовали животный жир и вещества нефтяного происхождения.

Анализ образца “вещества черного цвета” (рис. 4, 3; 5, 5), обнаруженного внутри створок, выявил присутствие нормальных парафиновых углеводородов (рис. 8, 1; табл. 6). После дериватизации экстракта “черного вещества”, получения его летучих производных — метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК), а также после их ГХ-анализа (рис. 8, 2) идентифицированы насыщенные 16:0 и 18:0 жирные кислоты (табл. 6). Отношение содержания пальмитиновой и стеариновой кислот — 0.6. Соотношение жира и нефтяного парафина — 33:67. Таким образом, полученные результаты достоверно регистрировали животный жир и вещества нефтяного происхождения.

Выводы. В результате исследования содержимого полости энколпиона определено вложение, представляющее собой части волокон

Таблица 6. Результаты идентификации соединений в образцах “битума” из креста-энколпиона после дериватизации**Table 6.** The results of the identification of compounds in samples of “bitumen” from the cross after derivatization

Шифр ЖК/№ пика	Индекс удерживания	Содержание, %	Соединение
16:0	1925	12.7	МЭ Пальмитиновой кислоты
18:0	2130	20.1	МЭ Стеариновой кислоты
—	2200	1.0	C22
—	2300	1.6	C23*
—	2400	3.1	C24
—	2500	6.0	C25
—	2600	7.5	C26
—	2700	8.3	C27
—	2800	8.1	C28
—	2900	8.1	C29
—	3000	6.9	C30
—	3100	6.6	C31
—	3200	5.7	C32
—	3300	4.5	C33

шерстяной ткани или нити, окрашенной красным пигментом (рис. 5, 1–4), предположительно кошенилью (рис. 6, 1б). Некоторые волокна подверглись минерализации (рис. 4, 1, 4). Внутри створок обнаружены жирные кислоты (табл. 5, 6; рис. 7, 8), представляющие остатки материала органического происхождения. Выявлены остатки личинки, возможно, паразитировавшей на органическом заполнении полости (рис. 4, 5). Зафиксировано вещество, состоящее из нефтепродуктов (рис. 4, 3; 5, 5; 8, 1, 2; табл. 6). Это мог быть битум, который был известен в Московской Руси, или добавка в составе горючего для церковного (?) светильника.

В связи с присутствием внутри энколпиона окрашенных волокон отметим, что тема использования тканей в качестве “священных вложений” заслуживает отдельной публикации и поэтому авторы статьи сочли возможным ограничиться ссылкой на ранее установленные ими факты присутствия текстильных волокон в древнерусских энколпионах домонгольского времени (Макаров и др., 2020).

Представленный комплекс методов неразрушающей ядерно-физической диагностики (нейтронная томография, нейтронная и синхротронная дифракция, НРА и ЭРМ) показал высокую эффективность при изучении состава и структуры деталей средневекового креста-энколпиона, технологии его изготовления, визуализации внутренних полостей

и скрытых коррозией надписей, а также для выяснения природы вложений. При наличии органических вложений данную часть методов целесообразно использовать на этапе предварительного анализа (до раскрытия створок). Для финальной идентификации наиболее эффективными оказались методы, предложенные для работы с органическими материалами (оптическая микроскопия, хроматография, инфракрасная спектроскопия). Особенность анализируемого энколпиона — визуально неопределимое (из-за деструкции) вложение, поэтому использование новых подходов представляется обоснованным.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-29-04129.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Беляев Л.А. Крест из Новодевичьего монастыря: археологический контекст и типология энколпионов XVI–XVII вв. // РА. 2020. № 4. С. 149–164.
- Говор Л.И., Грешиков Э.А., Зайцева И.Е., Коваленко Е.С., Куркин В.А., Мурашов М.М., Подурец К.М., Соменков В.А., Глазков В.П., Благов А.Е., Яцишина Е.Б. Исследование закрытых древнерусских крестов-энколпионов с применением ядерно-физических методов // КСИА. 2017. № 249, ч. II. С. 348–365.
- Голиков В.П., Лантратова О.Б., Сеницына Н.П. Химико-технологическое исследование материалов,

- найденных в погребениях некрополя Вознесенского монастыря Московского Кремля // Исследования в консервации культурного наследия: материалы конф. Вып. 1. М.: Индрик, 2005. С. 51–63.
- Демидов А.М., Говор Л.И., Черепанцев Ю.К., Ахмед М.Р., аль-Наджар С., аль-Амили М.А., аль-Ассафи Н., Раммо Н. Атлас спектров гамма-излучения от неупругого рассеяния быстрых нейтронов реактора. М.: Атомиздат, 1978. 328 с.
- Ениосова Н.В. Химический состав цветного металла из Гнёздова // Исторический журнал: научные исследования. 2016. № 6. С. 724–733.
- Коваленко Е.С., Подурец К.М., Грешников Э.А., Зайцева И.Е., Агафонов С.С., Колобылина Н.Н., Калоян А.А., Говор Л.И., Куркин В.А., Яцишина Е.Б. Исследование древнерусского бронзового креста-энколпиона с помощью комплекса неразрушающих методов // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 826–831.
- Колобылина Н.Н., Грешников Э.А., Васильев А.Л., Терещенко Е.Ю., Зайцева И.Е., Макаров Н.А., Кашкаров П.К., Яцишина Е.Б., Ковальчук М.В. Электронно-микроскопические исследования древнерусского декорированного чернью креста-энколпиона XII века // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 4. С. 543–550.
- Макаров Н.А., Грешников Э.А., Зайцева И.Е., Подурец К.М., Коваленко Е.С., Мурашов М.М. Невидимые святыни. Вложения в средневековых крестах-энколпионах по данным комплексных аналитических исследований // КСИА. 2020. Вып. 258. С. 25–45.
- Пожидаев В.М., Камаев А.В., Дэвлет Е.Г., Грешников Э.А., Нуретдинова А.Р., Сивицкий М.В. Газохроматографическое исследование остатков содержимого средневекового сфероконического сосуда // Журнал аналитической химии. 2016. Т. 71. № 11. С. 1209–1212.
- Преснякова Н.Н., Васильев А.Л., Терещенко Е.Ю., Яцишина Е.Б. Особенности применения электронно-микроскопических методов в историческом металловедении // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2019. Т. 12. № 3. С. 92–100.
- Светогоров Р.Д., Сульянов С.Н. Порошковая дифракция высокого разрешения на станции “РСА” Курчатовского источника синхротронного излучения // IX Национальная кристаллохимическая конференция, 4–8 июня 2018 г.: тез. Суздаль, 2018. С. 81.
- Чернова О.Ф., Целикова Т.Н. Атлас волос млекопитающих. Тонкая структура остевых волос и игл в сканирующем электронном микроскопе. М.: Товарищество науч. изд. КМК, 2004. 430 с.
- Bio-Rad. IR Spectral Databases [Electronic resource]. URL: <https://www.bio-rad.com/ru-ru/product/ir-spectral-databases?ID=N0ZXNZE8Z> (дата обращения: 17.06.2020).
- Bonaduce I., Ribechini E., Modugno F., Colombini M.P. Analytical approaches based on gas chromatography mass spectrometry (GC/MS) to study organic materials in artworks and archaeological objects // Analytical Chemistry for Cultural Heritage. Cham: Springer, 2017. P. 291–327.
- Broda J., Przybyło S., Kobiela-Mendrek K., Binia D., Rom M., Grzybowska-Pietras J., Laszczak R. Biodegradation of sheep wool geotextiles // International Biodeterioration & Biodegradation. 2016. V. 115. P. 31–38.
- Cardamone J.M. Investigating the microstructure of keratin extracted from wool: Peptide sequence (MALDI-TOF/TOF) and protein conformation (FTIR) // Journal of molecular structure. 2010. V. 969, № 1–3. P. 97–105.
- Chen H.L., Jakes K.A., Foreman D.W. SEM, EDS, and FTIR examination of archaeological mineralized plant fibers // Textile research journal. 1996. V. 66. № 4. P. 219–224.
- Derrick M.R., Stulik D.C. Infrared Spectroscopy in conservation science // Scientific tools for conservation. Los Angeles: Getty Conservation Instit., 1999. 235 p.
- Deschler-Erb E., Lehmann E.H., Perinet L., Vontobel P., Hartmann S. The complementary use of neutrons and x-rays for the non-destructive investigation of archaeological objects from Swiss collections // Archaeometry. 2004. V. 46. № 4. P. 647–661.
- Evershed R.P., Heron C., Goad L.J. Analysis of organic residues of archaeological origin by high-temperature gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry // Analyst. 1990. V. 115. № 10. P. 1339–1342.
- Friedman E.S., Brody A.J., Young M.L., Almer J.D., Segre C.U., Mini S.M. Synchrotron radiation-based x-ray analysis of bronze artifacts from an Iron Age site in the Judean Hills // Journal of Archaeological Science. 2008. V. 35. № 7. P. 1951–1960.
- Hilling O.R. Neutron Radiographic Enhancement Using Doping Materials and Neutron Radiography Applied to Museum Art Objects // Practical Applications of Neutron Radiography and Gaging / Ed. H. Berger. West Conshohocken: Amer. Soc. for Testing and Materials Intern., 1976. P. 268–276.
- Ingo G.M., Angelini E., De Caro T., Bultrini G., Mezzi A. Combined use of XPS and SEM+EDS for the study of surface microchemical structure of archaeological bronze Roman mirrors // Surface and Interface Analysis. 2004. V. 36. № 8. P. 871–875.
- Kolobylyna N.N., Greshnikov E.A., Vasiliev A.L., Tereshchenko E.Yu., Zaytseva I.E., Makarov N.A., Kashkarov P.K., Yatsishina E.B., Kovalchuk M.V.

- Electron microscopy study of an Old Russian (XII century) encolpion cross with black inlay // Crystallography Report. 2017. V. 62. № 4. P. 529–536.
- Lehmann E.H., Deschler-Erb E., Ford A. Neutron Tomography as a valuable tool for the non-destructive analysis of historical bronze sculptures // Archaeometry. 2010. V. 52. № 2. P. 272–285.
- Low M.D., Baer N.S. Application of Infrared Fourier Transform Spectroscopy to Problems in Conservation: General Principles // Studies in Conservation. 1977. V. 22. № 3. P. 116–128.
- Mirnezhad S., Safapour S., Sadeghi-Kiakhani M. Dual-mode adsorption of cochineal natural dye on wool fibers: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies // Fibers and Polymers. 2017. V. 18. № 6. P. 1134–1145.
- NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (NIST 14) [Electronic resource]. URL: <http://www.sisweb.com/nist> (дата обращения: 17.06.2020).
- Ogilvie R.E. Applications of the solid state x-ray detector to the study of art objects // Application of science in examination of works of art: proceedings of the seminar. Boston: Museum of Fine Arts, 1970. P. 84–87.
- Oudbashi O., Emami S.M., Ahmadi H., Davami P. Microstratigraphical investigation on corrosion layers in ancient Bronze artefacts by scanning electron microscopy energy dispersive spectrometry and optical microscopy // Heritage Science. 2013. V. 1. № 1. P. 1–10.
- Sajed T., Haji A., Mehrizi M.K., Boroumand M.N. Modification of wool protein fiber with plasma and dendrimer: Effects on dyeing with cochineal // International journal of biological macromolecules. 2018. V. 107. P. 642–653.
- Salvadó N., Butí S., Tobin M.J., Pantos E., Prag A.N., Pradell T. Advantages of the use of SR-FT-IR microspectroscopy: applications to cultural heritage // Analytical Chemistry. 2005. V. 77. № 11. P. 3444–3451.
- Siano S., Bartoli L., Santisteban J.R., Kockelmann W., Daymond M.R., Miccio M., De Marinis G. Non-destructive investigation of bronze artefacts from the Marches National Museum of Archaeology using neutron diffraction // Archaeometry. 2006. V. 48. № 1. P. 77–96.
- Zhang J., Palmer S., Wang X. Identification of animal fibers with wavelet texture analysis // WCE 2010: Proceed. of the World Congress on Engineering. Hong Kong: Intern. Assoc. of Engineers, Newswood Ltd, 2010. P. 742–747.

STUDY OF A RELIQUARY CROSS FROM THE NOVODEVICHY CONVENT WITH NATURAL SCIENCE TECHNIQUES

Eduard A. Greshnikov*, Viktor M. Pozhidaev**, Sergey N. Malakhov***, Konstantin M. Podurets****, Ekaterina S. Kovalenko*****, Mikhail M. Murashev*****, Viktor P. Glazkov*****, Lev I. Govor*****, Natalia N. Presnyakova*****, Roman D. Svetogorov*****, Pavel V. Dorovatovskiy***** , Igor N. Trunkin*****

National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia

*E-mail: levkon1963@yandex.ru

**E-mail: Pojidaev2006@yandex.ru

***E-mail: s.malakhov@mail.ru

****E-mail: Podurets_KM@nrcki.ru

*****E-mail: kovalenko_es@mail.ru

*****E-mail: mihail.mmm@inbox.ru

*****E-mail: Glazkov_VP@nrcki.ru

*****E-mail: l.govor@mail.ru

*****E-mail: kolobyлина@gmail.com

*****E-mail: rdsvetov@gmail.com

*****E-mail: paulgemin@mail.ru

*****E-mail: igor.trunkin@yandex.ru

16th–17th century reliquary cross found during salvage activities of the Institute of Archaeology RAS in the Novodevichy Convent was studied in National Research Centre “Kurchatov Institute”. The research process included 2 stages. Initially, several radiation diagnostic techniques of nuclear physics were applied: neutron tomography, neutron diffraction, neutron gamma-ray analysis (prompt gamma-ray induced by fast-neutron beam). Moreover, the X-ray synchrotron diffraction and energy dispersive X-ray microanalysis (EDX) were used to refine the data obtained. At the first stage of the study the reliquary cross was not opened. Most of the research techniques used were of non-destructive nature.

Leaves of the cross were cast from copper-based alloy (Cu–Sn–Pb lead tin bronze). Under an oxide layer, cast inscriptions were revealed by means of neutron tomography. Gas chromatography analysis showed fat acids, possibly representing the remains of organic fibers, and petroleum hydrocarbons (bitumen?) in the filling of the cavity. Upon opening the leaves, partly mineralized remains of cochineal stained wool fibers were examined with light microscopy and FTIR. The authors suggest that individual parts of the cross and its leaves were joined by soldering.

Keywords: Moscow Rus, medieval reliquary cross (encolpion), holy relic, neutron tomography, neutron gamma-ray analysis, infrared spectroscopy, X-ray synchrotron diffraction, chromatography.

REFERENCES

- Belyayev L.A., 2020. Cross from the Novodevichy Convent: archaeological context and typology of reliquary crosses of the 16th–17th centuries. *RA [Russian archaeology]*, 4, pp. 151–166. (In Russ.)
- Bio-Rad. IR Spectral Databases (Electronic resource). URL: <https://www.bio-rad.com/ru-ru/product/ir-spectral-databases?ID=N0ZXNZE8Z>.
- Bonaduce I., Ribechini E., Modugno F., Colombini M.P., 2017. Analytical approaches based on gas chromatography mass spectrometry (GC/MS) to study organic materials in artworks and archaeological objects. *Analytical Chemistry for Cultural Heritage*. Cham: Springer, pp. 291–327.
- Broda J., Przybyło S., Kobiela-Mendrek K., Binia D., Rom M., Grzybowska-Pietras J., Laszczak R., 2016. Biodegradation of sheep wool geotextiles. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 115, pp. 31–38.
- Cardamone J.M., 2010. Investigating the microstructure of keratin extracted from wool: Peptide sequence (MALDI-TOF/TOF) and protein conformation (FTIR). *Journal of molecular structure*, vol. 969, no. 1–3, pp. 97–105.
- Chen H.L., Jakes K.A., Foreman D.W., 1996. SEM, EDS, and FTIR examination of archaeological mineralized plant fibers. *Textile research journal*, vol. 66, no. 4, pp. 219–224.
- Chernova O.F., Tselikova T.N., 2004. Atlas volos mleko-pitayushchikh. Tonkaya struktura ostevykh volos i igl v skaniruyushchem elektronnem mikroskope [Hair atlas of mammals. Fine structure of overhair and spines in scanning electron microscope]. Moscow: Tov-vo nauch. izd. KMK. 430 p.
- Demidov A.M., Govor L.I., Cherepantsev Yu.K., Akhmed M.R., al'-Nadzhar S., al'-Amili M.A., al'-Assafi N., Rammo N., 1978. Atlas spektrov gamma-izlucheniya ot neuprugogo rasseyaniya bystrykh neytronov reaktora [Atlas of gamma radiation spectra from inelastic scattering of fast neutrons in a reactor]. Moscow: Atomizdat. 328 p.
- Derrick M.R., Stulik D.C., 1999. Infrared Spectroscopy in conservation science. *Scientific tools for conservation*. Los Angeles: Getty Conservation Instit. 235 p.
- Deschler-Erb E., Lehmann E.H., Perinet L., Vontobel P., Hartmann S., 2004. The complementary use of neutrons and x-rays for the non-destructive investigation of archaeological objects from Swiss collections. *Archaeometry*, vol. 46, no. 4, pp. 647–661.
- Eniosova N.V., 2016. The chemical composition of non-ferrous metal from Gnezdovo. *Istoricheskiy zhurnal: nauchnyye issledovaniya [History Journal: Researches]*, 6, pp. 724–733. (In Russ.)
- Evershed R.P., Heron C., Goad L.J., 1990. Analysis of organic residues of archaeological origin by high-temperature gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *Analyst*, vol. 115, no. 10, pp. 1339–1342.
- Friedman E.S., Brody A.J., Young M.L., Almer J.D., Segre C.U., Mini S.M., 2008. Synchrotron radiation-based x-ray analysis of bronze artifacts from an Iron Age site in the Judean Hills. *Journal of Archaeological Science*, vol. 35, no. 7, pp. 1951–1960.
- Golikov V.P., Lantratova O.B., Sinitsyna N.P., 2005. Chemical and technological research of materials from the burials of the Ascension Monastery necropolis in the Moscow Kremlin. *Issledovaniya v konservatsii kul'turnogo naslediya: materialy konf. [Studies in the preservation of cultural heritage: Conference proceedings]*, 1. Moscow: Indrik, pp. 51–63. (In Russ.)
- Govor L.I., Greshnikov E.A., Zaytseva I.E., Kovalenko E.S., Kurkin A.V., Murashov M.M., Podurets K.M., Somenkov V.A., Glazkov V.P., Blagov A.E., Yatsishina E.B., 2017. Studies of two-part medieval Russian reliquary crosses by nuclear physics methods. *KSIA [Brief Communications of the Institute of Archaeology]*, iss. 249, part II, pp. 348–365. (In Russ.)
- Hilling O.R., 1976. Neutron Radiographic Enhancement Using Doping Materials and Neutron Radiography Applied to Museum Art Objects. *Practical Applications of Neutron Radiography and Gaging*. H. Berger, ed. West Conshohocken: Amer. Soc. for Testing and Materials Intern., pp. 268–276.
- Ingo G.M., Angelini E., De Caro T., Bultrini G., Mezzi A., 2004. Combined use of XPS and SEM+EDS for the study of surface microchemical structure of archaeological bronze Roman mirrors. *Surface and Interface Analysis*, vol. 36, no. 8, pp. 871–875.
- Kolobylnina N.N., Greshnikov E.A., Vasil'yev A.L., Tereshchenko E.Yu., Zaytseva I.E., Makarov N.A., Kashkarov P.K., Yatsishina E.B., Koval'chuk M.V.,

2017. Electron microscopy study of an Old Russian niello decorated reliquary cross of the 12th century. *Kristallografiya [Crystallography]*, vol. 62, no. 4, pp. 543–550. (In Russ.)
- Kolobyлина N.N., Greshnikov E.A., Vasiliev A.L., Tereschenko E.Yu., Zaytseva I.E., Makarov N.A., Kashkarov P.K., Yatsishina E.B., Kovalchuk M.V., 2017. Electron microscopy study of an Old Russian (XII century) encolpion cross with black inlay. *Crystallography Report*, vol. 62, no. 4, pp. 529–536.
- Kovalenko E.S., Podurets K.M., Greshnikov E.A., Zaytseva I.E., Agafonov S.S., Kolobyлина N.N., Kaloyan A.A., Govor L.I., Kurkin V.A., Yatsishina E.B., 2019. Study of an Old Russian bronze reliquary cross with non-destructive methods. *Kristallografiya [Crystallography]*, vol. 64, no. 5, pp. 826–831. (In Russ.)
- Lehmann E.H., Deschler-Erb E., Ford A., 2010. Neutron Tomography as a valuable tool for the non-destructive analysis of historical bronze sculptures. *Archaeometry*, vol. 52, no. 2, pp. 272–285.
- Low M.D., Baer N.S., 1977. Application of Infrared Fourier Transform Spectroscopy to Problems in Conservation: General Principles. *Studies in Conservation*, vol. 22, no. 3, pp. 116–128.
- Makarov N.A., Greshnikov E.A., Zaytseva I.E., Podurets K.M., Kovalenko E.S., Murashov M.M., 2020. Invisible holy relics. Relics and materials inserted in medieval reliquary crosses based on the data from comprehensive analytical studies. *KSIA [Brief Communications of the Institute of Archaeology]*, 258, pp. 25–45. (In Russ.)
- Mirnezhad S., Safapour S., Sadeghi-Kiakhani M., 2017. Dual-mode adsorption of cochineal natural dye on wool fibers: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Fibers and Polymers*, vol. 18, no. 6, pp. 1134–1145.
- NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (NIST 14) (Electronic resource). URL: <http://www.sisweb.com/nist>.
- Ogilvie R.E., 1970. Applications of the solid state x-ray detector to the study of art objects. *Application of science in examination of works of art: proceedings of the seminar*. Boston: Museum of Fine Arts, pp. 84–87.
- Oudbashi O., Emami S.M., Ahmadi H., Davami P., 2013. Micro-stratigraphical investigation on corrosion layers in ancient Bronze artefacts by scanning electron microscopy energy dispersive spectrometry and optical microscopy. *Heritage Science*, vol. 1, no. 1, pp. 1–10.
- Pozhidayev V.M., Kamayev A.V., Devlet E.G., Greshnikov E.A., Nuretdinova A.R., Sivitskiy M.V., 2016. Gas chromatographic study of the contents remains from a medieval spherical-conical vessel. *Zhurnal analiticheskoy khimii [Journal of Analytical Chemistry]*, vol. 71, no. 11, pp. 1209–1212. (In Russ.)
- Presnyakova N.N., Vasil'yev A.L., Tereshchenko E.Yu., Yatsishina E.B., 2019. Peculiarities of the use of electron microscopy methods in historical metal studies. *Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti SPb. gos. politekhn. univ. Fiziko-matematicheskkiye nauki [St. Petersburg State Polytechnic University Journal – Physics and mathematics]*, vol. 12, no. 3, pp. 92–100. (In Russ.)
- Sajed T., Haji A., Mehrizi M.K., Boroumand M.N., 2018. Modification of wool protein fiber with plasma and dendrimer: Effects on dyeing with cochineal. *International journal of biological macromolecules*, 107, pp. 642–653.
- Salvadó N., Butí S., Tobin M.J., Pantos E., Prag A.N., Pradell T., 2005. Advantages of the use of SR-FT-IR microspectroscopy: applications to cultural heritage. *Analytical Chemistry*, vol. 77, no. 11, pp. 3444–3451.
- Siano S., Bartoli L., Santisteban J.R., Kockelmann W., Daymond M.R., Miccio M., De Marinis G., 2006. Non-destructive investigation of bronze artefacts from the Marches National Museum of Archaeology using neutron diffraction. *Archaeometry*, vol. 48, no. 1, pp. 77–96.
- Svetogorov R.D., Sul'yanov S.N., 2018. High-resolution powder diffraction at the RSA station of the Kurchatov synchrotron radiation source. *IX Natsional'naya kristallokhimicheskaya konf., 4–8 iyunya 2018 g.: tez. [IX National crystal chemistry conference, 4–8 June, 2018: Abstracts]*. Suzdal', p. 81. (In Russ.)
- Zhang J., Palmer S., Wang X., 2010. Identification of animal fibers with wavelet texture analysis. *WCE 2010: Proceed. of the World Congress on Engineering*. Hong Kong: Intern. Assoc. of Engineers, Newswood Ltd, pp. 742–747.