

АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ МЫШЬЯКА И РТУТИ В ЧЕЛОВЕЧЕСКИХ ОСТАНКАХ XVI–XVII ВВ. ИЗ НЕКРОПОЛЕЙ МОСКОВСКОГО КРЕМЛЯ МЕТОДОМ НЕЙТРОННОГО АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА НА УСТАНОВКЕ ИРЕН И РЕАКТОРЕ ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ

Т. Д. Панова^а, А. Ю. Дмитриев^{б, 1}, С. Б. Борзаков^{б, в}, К. Храмко^{б, з}

^а Государственный историко-культурный музей-заповедник «Московский Кремль», Москва

^б Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

^в Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия

^з Институт химии Академии наук Молдавии, Кишинев

В ЛНФ ОИЯИ проведен нейтронный активационный анализ (НАА) трех образцов человеческих останков XVI–XVII вв. из некрополей Московского Кремля. Образцы облучены на двух установках — источнике резонансных нейтронов ИРЕН и реакторе ИБР-2. Спектры наведенной активности облученных образцов были измерены с помощью автоматической системы измерений, созданной в ЛНФ ОИЯИ и состоящей из высокочистого германиевого детектора со спектрометрической электроникой, устройства смены образцов и управляющего программного обеспечения. Массовые доли мышьяка, ртути и некоторых других элементов были определены относительным и абсолютным методами НАА. Полученные значения подтвердили факт острого отравления ртутью первой жены царя Ивана Васильевича Грозного — царицы Анастасии Романовны. Повышенное содержание ртути выявлено в костных останках сына царя Ивана Васильевича Грозного — царевича Ивана Ивановича и князя М. В. Скопина-Шуйского. Полученные результаты дают возможность ввести в научный оборот точные значения содержания ртути, мышьяка и других элементов в образцах из захоронений русских исторических личностей второй половины XVI – начала XVII вв.

The neutron activation analysis (NAA) of three samples of human remains of the XVI–XVII centuries from the necropolises of the Moscow Kremlin has been carried out at FLNP, JINR. The samples were irradiated at two facilities — at the IREN source of resonance neutrons and at the IBR-2 reactor. Spectra of induced activity of the irradiated samples were measured by using the automatic measurement system developed at FLNP, JINR. This system consists of a high-purity germanium detector with spectrometric electronics, a sample changer, and a control software. Mass fractions of arsenic, mercury and other elements were calculated by relative and absolute NAA methods. The obtained values confirmed the fact of an acute mercury poisoning of the first wife of Tsar Ivan Vasilievich the Terrible — Tsarina Anastasia Romanovna. Increased mercury content was detected in the bone remains of the son of Tsar Ivan the Terrible, Tsarevich Ivan Ivanovich, and Prince M. V. Skopin-Shuisky. The obtained results allow us to introduce into scientific circulation the exact values of mass fraction of mercury, arsenic and some other elements in the samples from the graves of Russian historical figures of the second half of XVI – early XVII centuries.

PACS: 82.80.Jp; 29.30.Kv

¹E-mail: dmitriev@sunse.jinr.ru

Обстоятельства смерти некоторых представителей высшей знати русского государства XV – начала XVII вв. до сих пор вызывают споры у историков. Это объясняется отсутствием точных данных в письменных источниках или разночтениями представленных в них сведений. Исследования захоронений членов царской семьи Ивана Васильевича Грозного, проведенные в 1963–1964 гг.¹, впервые позволили получить данные о микроэлементном составе останков людей русского Средневековья. Но интерпретация этих результатов, как в 1960-е гг., так и сегодня, остается неоднозначной, в том числе и в зарубежной исторической литературе [1].

В 1990-е гг. и в начале XXI в. в ходе изучения захоронений русских великих княгинь и цариц из некрополя Вознесенского собора Московского Кремля значительно расширилась база данных по микроэлементному составу костной ткани людей XV–XVII вв. [2] с помощью современных методов исследования.

Основной задачей предлагаемой к рассмотрению работы является проверка методом нейтронного активационного анализа (признанного эталонным в международной аналитической практике [3]) результатов, полученных в прошлые годы другими методами анализа (химическим, рентгенофлуоресцентным). Основные определяемые элементы — мышьяк и ртуть.



Рис. 1. Образец № 1 до очистки



Рис. 2. Образец № 2 до очистки



Рис. 3. Образец № 3 до очистки

Образцы для изучения были переданы в Лабораторию нейтронной физики (ЛНФ) им. И. М. Франка Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ) в феврале 2017 г. Информация об именах исторических личностей, из захоронений которых были взяты образцы, была сообщена только после завершения исследования. Образец № 1 (рис. 1) — обломок ребра из захоронения сына царя Ивана Васильевича Грозного — царевича Ивана Ивановича (скончался в 1581 г.). Образец № 2 (рис. 2) — обломок ребра

¹Экспертная справка по материалам исследования останков из саркофагов Ивана Грозного, его сыновей — Ивана и Федора, а также М. В. Скопина-Шуйского: В Комиссию М-ва культуры СССР по вскрытию гробниц в Архангельском соборе / ГосНИИ судебной медицины М-ва здравоохранения СССР, Москва, 12 марта 1964 г.

из захоронения князя Михаила Васильевича Скопина-Шуйского (скончался в 1610 г.). Образец № 3 (рис. 3) — элементы волос первой жены царя Ивана Васильевича Грозного — первой русской царицы Анастасии Романовны (скончалась в 1560 г.).

В феврале–апреле 2017 г. образцы были исследованы методом нейтронного активационного анализа. Было проведено два независимых эксперимента с использованием базовых установок ЛНФ ОИЯИ — исследовательской установки ИРЕН [4, 5] и импульсного реактора ИБР-2 [6]. Для экспериментов были подготовлены два комплекта образцов. Работа с фрагментами скелета и волос потребовала различных подходов.

ПОДГОТОВКА К ОБЛУЧЕНИЮ КОСТНОЙ ТКАНИ

Реберные кости имеют пористую внутреннюю структуру, поэтому для предотвращения насыщения составляющими моющего раствора образцы требовали чрезвычайно аккуратного очищения. Для удаления грубых поверхностных загрязнений (песок, пыль и т. д.) была использована смоченная дистиллированной водой хлопковая вата. Впитанная поверхностью кости вода способствовала частичному набуханию загрязнений органического характера (тлен). Для вымывания такого типа загрязнений фрагменты костей тщательно протирали с помощью ваты, смоченной в 3%-м растворе гидрокарбоната натрия. Для удаления остатков моющего раствора с поверхности образцов фрагменты костей были промыты большим количеством дистиллированной воды (около 0,5 л) с помощью лабораторного полипропиленового сосуда для промывания. При этом кость держали на весу, используя пинцет из нержавеющей стали. Остатки органических соединений с поверхности образцов были удалены с помощью ваты, смоченной в 96%-м этиловом спирте класса «Люкс». Все операции по удалению загрязнений выполнены путем многократного протирания образцов кусочками хлопковой ваты, смоченными соответствующими моющими растворами, вплоть до прекращения загрязнения ваты.

Поскольку пористые торцы костей могли впитать некоторое количество моющих растворов, а также частицы удаляемых загрязнений, после очистки небольшие участки торцов ребер были удалены. На рис. 4 и 5 представлены образцы костной ткани после очистки.

Образцы костной ткани были просушены в сушильном шкафу в течение суток при температуре $T = 40^\circ\text{C}$, что обеспечило испарение максимально возможного количества воды.



Рис. 4. Очищенный образец № 1



Рис. 5. Очищенный образец № 2

Измельчение образцов до порошкообразного состояния проводилось с использованием планетарной мельницы, укомплектованной агатовыми стаканом и шарами. Измельченные образцы были просушены в течение 72 ч при температуре $T = 40^\circ\text{C}$ до постоянного веса.

ПОДГОТОВКА К ОБЛУЧЕНИЮ ФРАГМЕНТОВ ВОЛОС

Для удаления поверхностных загрязнений фрагменты волос (около 3,5 г) были разделены на три части. Каждая часть выдерживалась три раза в 100 мл ацетона класса «ХЧ» в течение 10 мин, через каждые 2 мин содержимое стакана аккуратно перемешивалось. Очищенные волосы поместили между двумя листами фильтровальной бумаги и выдержали 24 ч при комнатной температуре согласно методике, использованной в работе [7].

Для проведения исследования применялись стандартные материалы из Национального института стандартов и технологий (США) [8]. Массы стандартов (7 шт.) и образцов для облучения на исследовательской установке ИРЕН составили примерно 1 г. Взвешенные образцы были упакованы в полиэтиленовые пакеты. Каждый упакованный образец был помещен в индивидуальный полиэтиленовый контейнер. Массы стандартов (10 шт.) и образцов для облучения на реакторе ИБР-2 составили примерно 0,1 г. Взвешенные образцы были упакованы в алюминиевые капсулы. Все капсулы были помещены в один алюминиевый контейнер.

Для взвешивания использовалось аппаратно-программное средство автоматизации регистрации веса образцов [9], созданное в ЛНФ ОИЯИ.

ОБЛУЧЕНИЕ

Первый набор образцов и стандартов был подвергнут облучению на установке ИРЕН в марте 2017 г. в течение 115,5 ч. Установка ИРЕН работала в следующем режиме: максимальная энергия электронов — 55 МэВ, средний ток — 2,4 мкА. Плотности потоков тепловых и резонансных нейтронов на установке определялись методом кадмиевой разности. Индикаторами служили образцы меди. Плотность потока тепловых нейтронов составила величину порядка $\Phi_{\text{th}} = 6,0 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, плотность потока резонансных нейтронов при 1 эВ $\Phi_{\text{res 1}} = 7,6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Второй набор образцов и стандартов облучался в третьем канале реактора ИБР-2. Установка для облучения описана в работе [10]. Итоговое время облучения составило около 15 сут. Плотность потока тепловых нейтронов при облучении составляла величину порядка $5,2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, плотность потока резонансных нейтронов $\Phi_{\text{res 1}} = 7,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

НАБОР И АНАЛИЗ ДАННЫХ

После облучения гамма-спектры наведенной активности образцов измерялись по два раза с помощью автоматической системы измерений спектров (рис. 6), созданной в ЛНФ ОИЯИ и включающей полупроводниковый детектор из сверхчистого германия с высоким разрешением и спектрометрическую электронику фирмы Canberra, устройство смены образцов и программное обеспечение [11, 12]. Энергетическое разрешение детектора — 1,8 кэВ для линии 1173 кэВ ^{60}Co , относительная эффективность — 40 %.

Первое измерение (рис. 7) проводилось спустя несколько часов после окончания облучения на установке ИРЕН и спустя несколько суток после облучения образцов на



Рис. 6. Автоматическая система измерения спектров

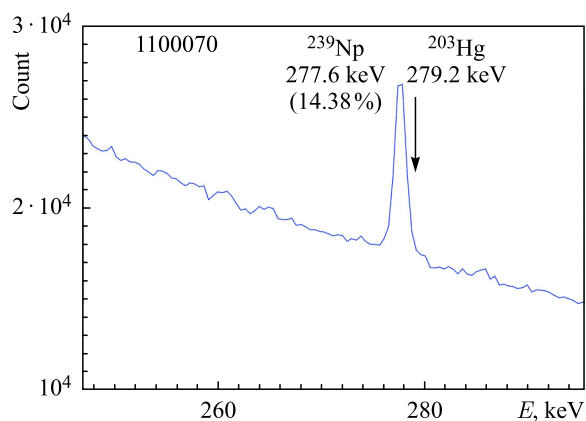


Рис. 7. Фрагмент спектра образца № 1, облученного на реакторе ИБР-2 (первое измерение)

реакторе ИБР-2 (с учетом радиационной обстановки). Второе измерение (рис. 8) — примерно через три недели после окончания облучения. Для измерения и анализа спектров применялось программное обеспечение Genie-2000.

Расчеты массовых долей элементов были осуществлены двумя методами: относительным (с использованием стандартов, элементный состав которых известен и сертифицирован) и абсолютным (на основе уравнения активации) [13]. Для расчета массовых долей элементов относительным методом использовалась программа «Концентрация» [14], созданная в ЛНФ ОИЯИ. Применялись ядерные константы из работ [15, 16]. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Результаты определения массовых долей дополнительных элементов представлены в табл. 2.

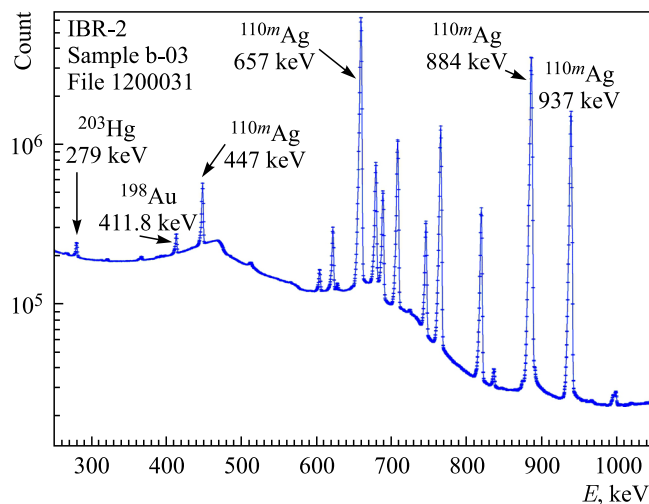


Рис. 8. Фрагмент спектра образца №3, облученного на реакторе ИБР-2 (второе измерение)

Таблица 1. Массовые доли мышьяка и ртути в исследуемых образцах

№ образца	Мышьяк (As)		Ртуть (Hg)	
	Масс. доля, мг/кг	Отн. погр., %	Масс. доля, мг/кг	Отн. погр., %
1	0,19	30	0,36	19,1
2	0,23	30	0,2	29,5
3	1,18	18,3	46,6	2,5

Таблица 2. Массовые доли дополнительных элементов в исследуемых образцах

№ обр.	Железо (Fe)		Цинк (Zn)		Серебро (Ag)		Сурьма (Sb)		Золото (Au)	
	Масс. доля, мг/кг	Отн. погр., %	Масс. доля, мг/кг	Отн. погр., %	Масс. доля, мг/кг	Отн. погр., %	Масс. доля, мг/кг	Отн. погр., %	Масс. доля, мг/кг	Отн. погр., %
1	1210	8	624	4	0,131	15	0,21	24	$7,5 \cdot 10^{-5}$	19
2	1373	7,3	460	4	4,8	10	< 0,1	—	$1,3 \cdot 10^{-2}$	30
3	< 1170	—	< 100	—	3460	14	2,72	16	6,4	11

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

В результате качественного анализа было установлено наличие ртути и мышьяка во всех фрагментах останков из захоронений Московского Кремля. Количественный анализ наличия ртути полностью подтвердил факт острого отравления первой русской царицы Анастасии, так как содержание ртути в ее волосах оказалось чрезвычайно высоким. В организме молодой женщины (она умерла в возрасте около 27 лет) не могло накопиться такое количество вредного вещества при использовании средневековых косметики и лекарств. Царица стала жертвой интриг придворной знати, пытавшейся удалить

представителей рода Захарьиных-Кошкиных (предков Романовых) из царского окружения [17].

Повышенное содержание ртути было выявлено в костных останках царевича Ивана и князя Михаила, что коррелирует с результатами химического анализа материалов из их захоронений 1964 г.¹ (массовые доли мышьяка и ртути в волосах и реберных костях современных людей из работы [18] приведены в табл. 3). Но причины поступления ртути в организмы этих молодых людей были разными, как и причины их смерти.

Таблица 3. Массовые доли мышьяка и ртути в волосах головы и реберных костях современных людей

Тип образца	Масс. доля, мг/кг	
	Мышьяк (As)	Ртуть (Hg)
Волосы	≤ 0,05	0,145 ± 0,009
Реберные кости	< 0,1	≤ 0,008

Царевич Иван долгие годы лечился ртутными мазями от венерического заболевания (сифилиса) [19], поэтому к 27 годам (он погиб в этом возрасте от черепно-мозговой травмы) у него сформировалось хроническое отравление организма этим вредным элементом.

Князь Михаил Скопин скорострительно скончался в возрасте около 23 лет. Смерть молодого здорового человека и хорошо тренированного воина современники объясняли отравлением, которое неожиданно проявилось на пиру в желудочно-кишечной форме (в данном случае возможно использование комбинированного по составу яда — из соединений ртути и мышьяка).

Полученные результаты нейтронного активационного анализа дают возможность ввести в научный оборот более точные значения содержания ртути и мышьяка в образцах из захоронений русских исторических личностей второй половины XVI — начала XVII в.

Благодарности. Авторы благодарят сотрудников установки ИРЕН ЛНФ ОИЯИ (главный инженер В. Г. Пятаев) и сотрудников третьего канала реактора ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ (руководитель группы М. В. Булавин) за сотрудничество, а также Т. М. Островную (ЛНФ ОИЯИ) за консультации по вопросам анализа спектральных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *de Мадариага И.* Иван Грозный. Первый русский царь. М., 2007. С. 477–494.
2. Некрополь русских великих княгинь и цариц в Вознесенском соборе Московского Кремля. Т. 2. Погребения XV – начала XVI в. / Под ред. Т. Д. Пановой. М., 2015.
3. *Bode P., Greenberg R.R., De Nadai Fernandes E.A.* Neutron Activation Analysis: A Primary (Ratio) Method to Determine Si-Traceable Values of Element Content in Complex Samples // CHIMIA. 2009. V. 63, No. 10. P. 678–680.
4. *Anan'ev V.D., Frolov A.R., Furman W.I., Gurov S.M., Kobets V.V., Khatbekov R.P., Logachev P.V., Meshkov I.N., Pavlov V.M., Pyataev V.G., Shirkov G.D., Shvets V.A., Skarbo B.A., Soumbaev A.P., Tretiyakov I.T.* Intense Resonance Neutron Source (IREN) — New Pulsed Source

¹См. прим. на с. 118.

- for Nuclear and Applied Investigations // Part. Nucl., Lett. 2005. V. 2, No. 3(126). P. 11–18;
http://www1.jinr.ru/Pepan_Letters/panl_3_2005/01_anan.pdf.
5. *Belikov O. V., Belozero A. V., Becher Yu., Bulycheva Yu., Fateev A. A., Galt A. A., Kayukov A. S., Krylov A. R., Kobetz V. V., Logachev P. V., Medvedko A. S., Meshkov I. N., Minashkin V. F., Pavlov V. M., Petrov V. A., Pyataev V. G., Rogov A. D., Sedyshev P. V., Shabratov V. G., Shvec V. A., Shvetsov V. N., Skrypnik A. V., Sumbaev A. P., Ufimtsev A. V., Zamrij V. N.* Physical Start-Up of the First Stage of IREN Facility // Proc. of ISINN-17. Dubna, 2010;
<http://isinn.jinr.ru/proceedings/isinn-17/pdf/Shvetsov.pdf>.
 6. *Драгунов Ю. Г., Третьяков И. Т., Лопаткин А. В., Романова Н. В., Лукасевич И. Б., Анянцев В. Д., Виноградов А. В., Долгих А. В., Едунов Л. В., Пепельшев Ю. Н., Рогов А. Д., Шабалин Е. П., Заикин А. А., Головин И. С.* Модернизация импульсного исследовательского реактора ИБР-2 // АЭ. 2012. Т. 113, вып. 1. С. 29–34.
 7. *Зорина Д. Ю., Козырева М. С., Горяйнова З. И., Дмитриев А. Ю., Бацевич В. А., Фронтасыева М. В.* Нейтронный активационный анализ волос детей Онгудайского района Республики Алтай. Препринт ОИЯИ P18-2012-110. Дубна, 2012;
[http://www1.jinr.ru/Preprints/2012/110\(P18-2012-110\).pdf](http://www1.jinr.ru/Preprints/2012/110(P18-2012-110).pdf).
 8. Standard Reference Materials. <https://www.nist.gov/srm>.
 9. *Dmitriev A. Yu., Dmitriev F. A.* Automation of Registration of Sample Weights for High-Volume Neutron Activation Analysis at the IBR-2 Reactor of FLNP, JINR // Proc. of ISINN-23. Dubna, 2016; [http://www1.jinr.ru/Preprints/2015/056\(D10-2015-56\)e.pdf](http://www1.jinr.ru/Preprints/2015/056(D10-2015-56)e.pdf).
 10. *Шабалин Е. П., Верхоглядов Ф. У., Булавин М. В., Рогов Ф. Д., Кулагин Е. Н., Куликов С. А.* Спектр и плотность потока нейтронов в облучательном канале пучка №3 реактора ИБР-2 // Письма в ЭЧАЯ. 2015. Т. 12, № 2(193). С. 505–516.
 11. *Pavlov S. S., Dmitriev A. Yu., Chepurchenko I. A., Frontasyeva M. V.* Automation System for Measurement of Gamma-Ray Spectra of Induced Activity for Multi-Element High Volume Neutron Activation Analysis at the Reactor IBR-2 of Frank Laboratory of Neutron Physics at the Joint Institute for Nuclear Research // Part. Nucl., Lett. 2014. V. 11, No. 6(190). P. 1143–1149;
http://www1.jinr.ru/Pepan_Letters/panl_2014_6/06_pavl.pdf.
 12. *Pavlov S. S., Dmitriev A. Yu., Frontasyeva M. V.* Automation System for Neutron Activation Analysis at the Reactor IBR-2, Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. V. 309, No. 1. P. 27–38;
<http://link.springer.com/article/10.1007/s10967-016-4864-8>.
 13. *Кузнецов Р. А.* Активационный анализ. М.: Атомиздат, 1974.
 14. *Дмитриев А. Ю., Павлов С. С.* Автоматизация количественного определения содержания элементов в образцах методом нейтронного активационного анализа на реакторе ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ // Письма в ЭЧАЯ. 2013. Т. 10, № 1(178). С. 58–64;
http://www1.jinr.ru/Pepan_Letters/panl_2013_1/07_dmit.pdf.
 15. *Беланова Т. С., Игнатюк А. В., Пащенко А. Б., Пляскин В. И.* Радиационный захват нейтронов: Справ. М.: Энергоатомиздат, 1986.
 16. <http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/radSearch.asp>
 17. *Воронова Н. В., Панова Т. Д.* Наветом и отравами царицу изведоша. . . // Наука в России. 1998. № 3. С. 66–70.
 18. *Zaichick S., Zaichick V.* The Scalp Hair as a Monitor for Trace Elements in Biomonitoring of Atmospheric Pollution // J. Environment and Health. 2011. V. 5, Nos. 1/2. P. 106–124.
 19. *Бужилова А. П.* Антропология как исторический источник // Тр. Отд-ния ист.-филол. наук РАН. М., 2009. С. 73–80.