

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН
МАРИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ПОВОЛЖСКАЯ
АРХЕОЛОГИЯ

№ 4 (34)
2020

Главный редактор

член-корреспондент АН РТ, доктор исторических наук **А.Г. Ситдиков**

Заместители главного редактора:

член-корреспондент АН РТ, доктор исторических наук **Ф.Ш. Хузин**

доктор исторических наук **Ю.А. Зеленева**

Ответственный секретарь – кандидат ветеринарных наук **Г.Ш. Асылгараева**

Редакционный совет:

Б.А. Байтанаев – академик НАН РК, доктор исторических наук (Алматы, Казахстан) (председатель), **Р.С. Хакимов** – вице-президент АН РТ (Казань, Россия), **Х.А. Амирханов** – академик РАН, доктор исторических наук, профессор (Москва, Россия), **И. Бальдауф** – доктор наук, профессор (Берлин, Германия), **С.Г. Бочаров** – кандидат исторических наук (Казань, Россия), **П. Георгиев** – доктор наук, доцент (Шумен, Болгария), **Е.П. Казаков** – доктор исторических наук (Казань, Россия), **Н.Н. Крадин** – член-корреспондент РАН, доктор исторических наук, профессор (Владивосток, Россия), **А. Тюрк** – PhD (Будапешт, Венгрия), **И. Фодор** – доктор исторических наук, профессор (Будапешт, Венгрия), **А.А. Тишкин** – доктор исторических наук профессор (Барнаул, Россия), **В.С. Синика** – кандидат исторических наук (Тирасполь, Молдова), **Б.В. Базаров** – академик РАН, доктор исторических наук, профессор (Улан-Удэ, Россия), **Д.С. Коробов** – доктор исторических наук, профессор РАН (Москва, Россия), **О.В. Кузьмина** – кандидат исторических наук (Самара, Россия), **П. Дегри** – профессор (Лёвен, Бельгия), **Вэй Джан** – Ph.D, профессор (Пекин, Китай).

Редакционная коллегия:

А.А. Выборнов – доктор исторических наук, профессор (Самара, Россия)

М.Ш. Галимова – кандидат исторических наук (Казань, Россия)

Р.Д. Голдина – доктор исторических наук, профессор (Ижевск, Россия)

И.Л. Измайлов – доктор исторических наук (Казань, Россия)

С.В. Кузьминых – кандидат исторических наук (Москва, Россия)

А.Е. Леонтьев – доктор исторических наук (Москва, Россия)

Т.Б. Никитина – доктор исторических наук (Йошкар-Ола, Россия)

Ответственный за выпуск:

С.Г. Бочаров – кандидат исторических наук

Адрес редакции:

420012 г. Казань, ул. Бутлерова, 30

Телефон: (843) 236-55-42

E-mail: arch.pov@mail.ru

http://archaeologie.pro

Индекс 80425, каталог «ГАЗЕТЫ И ЖУРНАЛЫ»

Агентство "РОСПЕЧАТЬ"

Выходит 4 раза в год

© Академия наук Республики Татарстан, 2020

© ФГБОУ ВО «Марийский государственный университет», 2020

© Журнал «Поволжская археология», 2020

Editor-in-Chief:

Corresponding Member of the Tatarstan Academy of Sciences,
Doctor of Historical Sciences **A. G. Sitdikov**

Deputy Chief Editors:

Corresponding Member of the Tatarstan Academy of Sciences, Doctor of Historical Sciences **F. Sh. Khuzin**
Doctor of Historical Sciences **Yu. A. Zelenev**
Executive Secretary – Candidate of Veterinary Sciences **G. Sh. Asylgaraeva**

Executive Editors:

B. A. Baitanayev – Academician of the Nacional Academy of the RK, Doctor of Historical Sciences (Almaty, Republic of Kazakhstan) (chairman), **R. S. Khakimov** – Vice-Chairman of the Tatarstan Academy of Sciences (Kazan, Russian Federation), **Kh. A. Amirkhanov** – Academician of RAS, Doctor of Historical Sciences, Professor (Moscow, Russian Federation), **I. Baldauf** – Doctor Habilitat, Professor (Berlin, Germany), **S. G. Bocharov** – Candidate of Historical Sciences (Kazan, Russian Federation), **P. Georgiev** – Doctor of Historical Sciences (Shumen, Bulgaria), **E. P. Kazakov** – Doctor of Historical Sciences (Kazan, Russian Federation), **N. N. Kradin** – Doctor of Historical Sciences, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (Vladivostok, Russian Federation), **A. Türk** – PhD (Budapest, Hungary), **I. Fodor** – Doctor of Historical Sciences, Professor (Budapest, Hungary), **A. A. Tishkin** – Doctor of Historical Sciences, Professor (Barnaul, Russian Federation), **V. S. Sinika** – Candidate of Historical Sciences (Tiraspol, Moldova), **B. V. Bazarov** – Academician of RAS, Doctor of Historical Sciences, Professor (Ulan-Ude, Russian Federation), **D. S. Korobov** – Doctor of Historical Sciences, Professor (Moscow, Russian Federation), **O. V. Kuzmina** – Candidate of Historical Sciences (Samara, Russian Federation), **P. Degryse** – Professor (Leuven, Belgium), **Wei Jian** – Ph.D, Professor (Beijing, China).

Editorial Board:

A. A. Vybornov – Doctor of Historical Sciences, Professor (Samara State Academy of Social Sciences and Humanities, Samara, Russian Federation)
M. Sh. Galimova – Candidate of Historical Sciences (Institute of Archaeology named after A. Kh. Khalikov, Kazan, Russian Federation)
R. D. Goldina – Doctor of Historical Sciences, Professor (Udmurt State University, Izhevsk, Russian Federation)
I. L. Izmaylov – Doctor of Historical Sciences (Institute of Archaeology named after A. Kh. Khalikov, Kazan, Russian Federation)
S. V. Kuzminykh – Candidate of Historical Sciences (Institute of Archaeology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation)
A. E. Leont'ev – Doctor of Historical Sciences (Institute of Archaeology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation)
T. B. Nikitina – Doctor of Historical Sciences (Mari Research Institute of Language, Literature and History named after V. M. Vasilyev, Yoshkar-Ola, Russian Federation)

Responsible for Issue

S. G. Bocharov – Candidate of Historical Sciences

Editorial Office Address:

Butlerov St., 30, Kazan, 420012, Republic of Tatarstan, Russian Federation

Telephone: (843) 236-55-42

E-mail: arch.pov@mail.ru

<http://archaeologie.pro>

© Tatarstan Academy of Sciences (TAS), 2020

© Mari State University, 2020

© “Povolzhskaya Arkheologiya” Journal, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

История археологии

Загребин А.Е. (Ижевск, Россия).

Этнограф и археолог Стефан Кирович Кузнецов: казанские годы 8

**Средневековая культура народов Евразии
и мусульманская археология**

Грудочко И.В. (Челябинск, Россия).

Типология и культурно-хронологическая интерпретация
курганов с «усами» 20

Серегин Н.Н., Матренин С.С. (Барнаул, Россия).

Монголия в жузханское время: основные аспекты интерпретации
археологических материалов 36

Крыласова Н.Б., Данич А.В. (Пермь, Россия)

Низки из металлических пронизок и бус в средневековом
финно-угорском костюме Пермского Предуралья 50

Самашев С.К. (Нур-Султан, Казахстан).

Вопросы изучения функции тамгообразных знаков
средневековых кочевников Казахстана 66

Колода В.В., Аксенов В.С. (Харьков, Украина).

Поминальный комплекс представителей всаднического сословия
из Северо-Западной Хазарии 81

Нуржанов А.А. (Алматы, Казахстан),

Терновая Г.А. (Москва, Россия).

К вопросу о распространении и влиянии ислама в городах
юго-западного Жетысу во второй половине VIII–XII вв.
(по материалам археологии) 99

Авизова А.К. (Шымкент, Казахстан).

Предварительные результаты изучения впускных погребений
на Бесиншитобе в Отрарском оазисе 113

Жилина Н.В. (Москва, Россия).

Волжская Булгария и Древняя Русь. Сравнительная характеристика
убора из украшений XI–XIII вв. в реконструкциях 125

Зиливинская Э.Д. (Москва, Россия).

Монументальные постройки Биляра: новый взгляд.
здания с подпольным отоплением 145

Белорыбкин Г.Н., Осипова Т.В., Соболев А.С. (Пенза, Россия).

Планиграфия сооружений Золотаревского городища 159

Газимзянов И.Р. (Казань, Россия), Дремов И.И. (Саратов, Россия).

Погребение с северной ориентировкой на мусульманском могильнике
в Болгаре и проблема интерпретации железных конусов 170

<i>Недашковский Л.Ф., Шигапов М.Б. (Казань, Россия).</i> Металлические изделия с Багаевского селища	185
<i>Адамов А.А., Балюнов И.В. (Тобольск, Россия).</i> Ярковское 1 городище – памятник XII–XIV веков из Тобольского Прииртышья	199
<i>Khramchenkova R.Kh., Gubaydullin A.M. (Kazan, Russian Federation), Degryse P. (Leuven, Belgium), Biktagirova I.R. (Kazan, Russian Federation), Ogorodnikov A.D., Danilov P.S. (Yoshkar-Ola, Russian Federation).</i> The Fragment of Enameled Glass Vessel from the Bolgar Excavation (Russia)...	212
<i>Буршинева С.Г., Кузнецова О.Б. (Вологда, Россия), Смирнова Н.В. (Кириллов, Вологодская область, Россия), Воропай Л.М. (Вологда, Россия).</i> Опыт применения ультразвука для стабилизации железных археологических предметов с активной коррозией	223
Авторский указатель	236
Список сокращений	248
Правила для авторов	250

CONTENS

History of archaeology

- Zagrebin A.Ye. (Izhevsk, Russian Federation).*
Ethnographer and Archaeologist Stefan Kirovich Kuznetsov: kazan years 8

Medieval culture of the peoples of Eurasia and Muslim archaeology

- Grudochko I.V. (Chelyabinsk, Russian Federation).*
Typology and Cultural-Chronological Interpretation of Kurgans
with ‘Moustache’20
- Seregin N.N., Matrenin S.S. (Barnaul, Russian Federation).*
Mongolia in Rouran time: main aspects of the interpretation
of archaeological materials36
- Krylasova N.B., Danich A.V. (Perm, Russian Federation).*
Threads of Metal Beads and Tube Beads in the Middle-Age
Finno-Ugrian Costume of the Perm Cis-Urals50
- Samashev S.K. (Nur-Sultan, Kazakhstan).*
Issues of Studying the Function of Signs Resembling Tamgas
of the Kazakh Medieval Nomads.....66
- Koloda V.V., Aksonov V.S. (Kharkov, Ukraine).*
Burial complex of equestrian class representatives
from the northwestern Khazaria81
- Nurzhanov A.A. (Almaty, Kazakhstan),
Ternovaya G.A. (Moscow, Russian Federation).*
To the Issue of the Distribution and Influence of Islam in the Cities
of the Southwestern Zhetysu Region in the Second Half
of the 8th – 12th Centuries99
- Avizova A.K. (Shymkent, Kazakhstan).*
Preliminary results of study of the inlet burials
on the Besinshitobe in Otrar oasis113
- Zhilina N.V. (Moscow, Russian Federation).*
Volga Bulgaria and Old Rus’. Comparative Characteristics of Attire
of Adornments in Reconstructions of the 11th – 13th Centuries.....125
- Zilivinskaya E. D. (Moscow, Russian Federation).*
Monumental Structures of Bilyar: new approach.
Buildings with Underfloor Heating145
- Belorybkin G.N., Osipova T.V., Sobol A.S. (Penza, Russian Federation).*
Spatial Analysis of the Zolotarevka Fortified Settlement Structures159
- Gazimzyanov I.R. (Kazan, Russian Federation),
Dremov I.I. (Saratov, Russian Federation).*
Nord-Oriented Burial on the Muslim Burial Ground in Bulgar
and the Issue of Interpretation of Iron Cones170

<i>Nedashkovsky L.F., Shigapov M.B. (Kazan, Russian Federation).</i> Metallic Wares from Bagaevka Settlement	185
<i>Adamov A.A., Balyunov I.V. (Tobolsk, Russian Federation).</i> Yarkovskoe 1 hillfort – monument of the XII–XIV centuries in the Tobolsk Irtysh River region	199
<i>Khramchenkova R.Kh., Gubaydullin A.M. (Kazan, Russian Federation), Degryse P. (Leuven, Belgium), Biktagirova I.R. (Kazan, Russian Federation), Ogorodnikov A.D., Danilov P.S. (Yoshkar-Ola, Russian Federation).</i> The Fragment of Enameled Glass Vessel from the Bolgar Excavation (Russia)...	212
<i>Burshneva S.G., Kuznetsova O.B. (Vologda, Russian Federation), Smirnova N.V. (Kirillov, Russian Federation), Voropay L.M. (Vologda, Russian Federation).</i> Experience of Ultrasonic Use to Stabilize Archaeological Iron Artifacts with Active Corrosion	223
Rules for Authors	236
List of Abbreviations.....	248
Submissions	250

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗНЫХ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕДМЕТОВ С АКТИВНОЙ КОРРОЗИЕЙ

© 2020 г. С.Г. Буршнева, О.Б. Кузнецова, Н.В. Смирнова, Л.М. Воропай

Из всего комплекса проблем, связанных с сохранением археологических находок, железные предметы представляют собой одну из самых сложных. В процессе коррозии железный предмет проходит несколько стадий, от окисления поверхности металла до полной минерализации. Самую большую проблему представляют предметы на стадиях сохранности, когда металл практически полностью прокорродировал и перешел в минералы. В мировой практике реставрации существует несколько различных способов стабилизации железных археологических предметов, но ни один из них не может гарантировать сохранность артефакта из железа в процессе его музейного хранения. На сегодняшний день наиболее эффективным реставрационным методом стабилизации археологического железа считается обработка раствором щелочного сульфита. Однако этот метод имеет ряд недостатков, главным из которых является длительность стабилизирующей обработки. Авторами рассматривается возможность повышения эффективности щелочно-сульфитного метода с помощью ультразвука. В ходе экспериментального исследования было установлено, что использование ультразвука при щелочно-сульфитной обработке значительно повышает эффективность метода.

Ключевые слова: археология, консервация, сохранность музейных предметов, археологическое железо, стабилизация.

Введение

Находки из железа являются одним из самых массовых материалов среди археологических предметов и, учитывая степень их разрушения на момент извлечения из земли и далее в процессе музейного хранения, представляют собой одну из самых серьезных проблем, связанных с сохранением как самих предметов, так и культурно-исторической информации, носителем которой они являются.

В процессе нахождения в земле изделия из железа проходят несколько стадий окисления: от образования тонкой минеральной (коррозионной) корки до полной минерализации предмета (Буршнева, 2013, с. 228–234). Основная культурно-историческая информация сохраняется на его оригинальной поверхности, которая в процессе минерализации скрыта в толще коррозионных наслоений между двумя минеральными корками: первичной, являющейся частью минерализовавшегося предмета, и

вторичной, состоящей полностью из внешних коррозионных образований.

Подавляющее большинство железных археологических предметов подвергаются активной коррозии, вызываемой хлорид-анионами, попадающими в структуру металла из земли (Turgoose, 1989, с. 50; Knight, 1990, с. 39; Burshneva et al., 2010, с. 65; Буршнева, 2013, с. 234). При извлечении археологических находок из мест бытования, в результате резкого изменения условий (температура, влажность, химический состав воздуха) скорость коррозионных процессов резко возрастает. Железные предметы начинают активно разрушаться и уже в течение первого года могут утратить свою историко-культурную значимость, так как минеральные корки отслаиваются от металлического ядра и осыпаются. Вместе с минеральными корками утрачивается оригинальная поверхность предметов. Для предотвращения процессов разрушения железных археологических предметов

перед реставраторами стоит задача разработать эффективный способ их реставрации, который обеспечит сохранность предмета и его минеральной корки, выполняющей защитную функцию.

Постановка проблемы

Исследование структуры минеральных корок, выполняющих защитную функцию при хранении археологических экспонатов, методами физико-химического анализа свидетельствует об ее анизотропности, т. е. неупорядоченной структуре, в составе которой всегда присутствуют хлорид-анионы – активаторы электрохимической коррозии. Установлено, что хлорид-анионы находятся на границе металл – минеральная корка и в зонах, образованных разными формами оксигидратов железа, исключая магнетит. Магнетит при образовании сплошного покрытия препятствует проникновению хлорид-анионов к металлу. Доказано, что хлорид-анионы мигрируют к поверхности металла только при наличии трещин в минеральной корке или на участках, не покрытых магнетитом (Колотыркин, 1977, с. 73–80; Turgoose, 1982, с. 4; North, 1982, с. 72). Также установлено, что миграция хлорид-анионов происходит за счет локальных токов, причиной возникновения которых является разность потенциалов между отдельными участками металлов, подвергающихся вторичной коррозии (Воропай и др., 2007, с. 155; Смирнова, 2010, с. 419).

Поэтому главной задачей предотвращения вторичного разрушения железных артефактов в условиях постраскопчного хранения является разработка новых, эффективных способов стабилизации коррозии, включающих максимальное полное уда-

ление Cl^- из граничной поверхности металл – минеральная корка. За счет их удаления происходит стабилизация коррозионных процессов. При этом сохраняется сама минеральная корка, которая несет в себе основную историческую информацию о предмете и выполняет защитную функцию для сохранившегося металлического ядра.

Одним из первых методов стабилизации археологического железа была отмывка объектов в дистиллированной воде (Плендерлис, 1964, с. 112; Scott et al., 1987, с. 73; Шемаханская, 1989, с. 135; Knight, 1997, с. 37). Однако установлено, что этот способ является неэффективным и способствует образованию вторичных очагов коррозии за счет адсорбционной воды в порах и трещинах (Воропай и др., 2007, с. 158).

В настоящее время в мировой реставрационной практике промывку археологического железа проводят в щелочной среде: обработкой в растворе щелочного сульфита, состоящего из растворов гидроксида натрия (NaOH) и сульфита натрия (Na_2SO_3), или погружением предметов в раствор гидроксида натрия. Компоненты растворов должны проникать на глубину минеральной корки до металлического ядра и вымывать хлорид-анионы. Основными препятствиями к этому являются заполненные воздухом микропоры, трещины минеральной корки и включения оксигидратов железа, образующиеся в кислой среде (Смирнова, 2010, с. 422).

Популярностью пользуется способ обработки археологических объектов в растворе щелочного сульфита, который был разработан в 1975 г. австралийскими реставраторами Н.А. Нортон и С. Пирсоном

(North et al., 1975, с. 1–14). Предмет помещают в герметично закрывающийся сосуд со смешанными между собой в одинаковых объемных отношениях растворами гидроксида натрия и сульфита натрия молярной концентрации 0,5 моль/л (раствор щелочного сульфита). Продолжительность обработки зависит от степени сохранности памятника и в среднем может составлять несколько месяцев. Также авторы рекомендуют ежедневно подогревать раствор до 60°C. Удаление остатков рабочего щелочного раствора сульфита натрия осуществляется промывкой в проточной воде, с последующей обработкой в растворе гидроксида бария молярной концентрации 0,5 моль/л, и окончательной промывкой в дистиллированной воде. Проявляя восстановительные свойства, сульфит натрия связывает кислород воздуха в порах минеральной корки и способствует более глубокому проникновению в них рабочего раствора. Однако в данных условиях отсутствует заполнение раствором самых мелких и глубоких пор, что снижает эффективность отмывки от хлорид-анионов.

Для усиления эффективности промывки предметов в растворе гидроксида натрия американскими реставраторами используется «субкритический щелочной раствор» (subcritical alkaline solution, pH=13), когда предметы погружают в 0,5% раствор гидроксида натрия при температуре 180°C и под давлением 221 бар (Margikian et al., 2010, с. 59). Обработка археологического железа водными растворами в состоянии субкритических температур и давлений используется также и в отечественной реставрационной практике (Буравлев и др., 2018, с. 88–93). В этих условиях поры и капилляры заполняются раствором

за счет высокого давления. Однако этот процесс может сопровождаться образованием трещин и отслоением коррозионных корок от поверхности металла, что является существенным его недостатком и ограничивает применение.

Для устранения данных недостатков при отмывке археологических предметов от ионов хлора используется низкочастотный ультразвук. При частоте колебаний 20–40 кГц и числе кавитации 100 не происходит разрушение структуры минеральной корки и усиливается скорость проникновения раствора в поры, что увеличивает эффективность стабилизации активной коррозии (Буршинева и др., 2012, с. 140; Буршинева и др., 2013, с. 67).

Целью данного исследования является разработка нового более эффективного, не разрушающего структуру минеральной корки ультразвукового способа реставрации железных археологических предметов за счет глубокой отмывки хлорид-анионов в растворе щелочного сульфита.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

Используя археологические предметы, не имеющие исторической ценности, подобрать технические условия реставрации (время, состав отмывочных растворов) и доказать возможность применения данного способа при реставрации объектов, имеющих культурно-историческую ценность.

– С помощью современных физико-химических методов анализа определить химический состав минеральной корки до реставрации предметов.

– Подобрать условия реставрации железных археологических предметов, включая стадии стабилизации и отмывки в дистиллированной воде.

– При подборе оптимальных режимов отмычки предметов использовать наиболее точный метод тестирования образцов во влажной камере, который фиксирует оставшиеся очаги коррозии.

– Для подтверждения эффективности реставрации определить химический состав исследуемых объектов методом электронной микроскопии.

Методика исследования

В отечественной реставрации метод ультразвуковой очистки и пассивирование художественных изделий из черных металлов впервые был опробован в 60-х годах прошлого века в ВХНРЦ им. академика И.Э. Грабаря (Башкиров и др., 1964, с. 124–137). Однако метод не прижился и после исследований, выполненных сотрудниками Вологодского филиала Всероссийского художественно-научно-реставрационного центра им. академика И.Э. Грабаря совместно с учеными Вологодского государственного университета, он был впервые применен в Вологодском филиале ВХНРЦ им. академика И.Э. Грабаря художником-реставратором первой категории Н.В. Смирновой.

В ходе исследования использовали современные методы анализа: гравиметрический, ионометрический, масс-спектрометрический, электронно-микроскопический.

Ультразвуковую обработку проводили в низкочастотной ультразвуковой ванне модели УЗВ-2-УФ на основе пьезокерамических преобразователей с собственной резонансной частотой 22 ± 1 кГц при числе кавитации 100–200. Значение числа кавитации определяли кавитометром. При помещении раствора в стеклянный стакан число кавитации уменьшается примерно в два раза.

Для проверки степени экстракции хлорид-ионов применяли иономер И-160 с ион-селективным электродом (Cl^-).

Степень разрушения металла определяли фотоэлектроколориметрическим способом по изменению концентрации катионов железа в отмывочном растворе после озвучивания образцов.

Экспериментальным путем были подобраны оптимальные условия реставрации археологического железа, включающие две стадии: стадию стабилизации в щелочном растворе сульфита натрия с применением ультразвуковой обработки и стадию отмывки в дистиллированной воде от остаточных концентраций Cl^- и OH^- также с использованием ультразвука.

Для выявления возможных очагов активной коррозии использовали метод тестирования во влажной камере с RH 90%.

Эксперимент проводили в два этапа. Для определения возможности использования ультразвукового способа реставрации на первом этапе определяли оптимальные условия реставрации железных предметов, не имеющих исторической ценности. Второй этап исследования – реставрация археологических предметов, имеющих историческую ценность, – включал: определение химического состава минеральной корки до реставрации методом электронной микроскопии; выбор оптимальных условий реставрации и повторный химический анализ минеральной корки для доказательства эффективности применения ультразвука.

I. Выбор оптимальных условий ультразвукового способа реставрации

Процесс реставрации двухстадийный, включающий стадии стабилиза-

ции и отмывки под действием ультразвука.

Выбор оптимальных условий ультразвуковой стабилизации осуществляли на первом этапе исследования, используя фрагменты железных археологических гвоздей XIV–XVI веков. При этом проводили три параллельных исследования по стабилизации образцов, используя известные способы (обработку традиционными способами в дистиллированной воде и в растворе щелочного сульфита натрия и новым ультразвуковым способом в щелочном растворе сульфита натрия).

Образцы погружали в отмывочные среды и экспериментальным методом определяли изменение концентрации ионов хлора и железа во времени. Эффективность стабилизации определяли по количеству хлорид-анионов и катионов железа в промывочном растворе с учетом массы исследуемого объекта. Результаты свидетельствуют, что максимальная эффективность удаления хлорид-анионов из коррозионной пленки в щелочном растворе сульфита натрия под действием ультразвука происходит в течение 25–30 минут. При этом масса хлорид-анионов на 1 г образца при ультразвуковом воздействии составила 14 мг; при отсутствии ультразвукового воздействия этот показатель в 7 раз меньше и составляет 2 мг на 1 г. Таким образом, при использовании ультразвука эффективность экстракции хлорид-анионов из образцов увеличивается в 7 раз (Смирнова, 2010, с. 424).

О степени сохранности металлической структуры археологических образцов судили по величине остаточной концентрации ионов железа в промывочном растворе. Было установлено, что максимальное вымывание катионов железа происхо-

дит в первые 15 минут после ультразвукового воздействия и составляет 0,88 мг на 1 г образца. При дальнейшем увеличении времени от 20 до 60 минут масса вымываемого железа постепенно уменьшается и составляет 0,11 мг на 1 г образца. Это доказывает, что ультразвуковая кавитация на первом этапе вызывает отслоение только слабых адгезионных железосодержащих фрагментов из точечных очагов коррозии. При этом сама минеральная корка не разрушается и обеспечивает сохранность объекта.

После стабилизации образцы подвергали второй стадии реставрации – отмывке дистиллированной водой совместно с ультразвуком в течение 60 минут, меняя отмывочные растворы до прекращения процессов вымывания хлорид-ионов и OH^- групп. Анализ на присутствие катионов железа был отрицательным.

Таким образом, на первом этапе исследования были установлены параметры стабилизации железных археологических предметов, не имеющих исторической ценности, в растворе щелочного сульфита с применением низкочастотного ультразвука с собственной резонансной частотой 22 ± 1 кГц при числе кавитации 100–200 в ультразвуковой ванне в течение 30 минут. Экспериментальным путем подтверждена возможность использования нового способа при реставрации археологических объектов, имеющих историческую ценность.

II. Разработка параметров способа реставрации археологических предметов из железа, имеющих историческую ценность

Так как в реставрационной практике массовые археологические находки из железа традиционно обрабатываются партиями от 10 до 50 однотип-

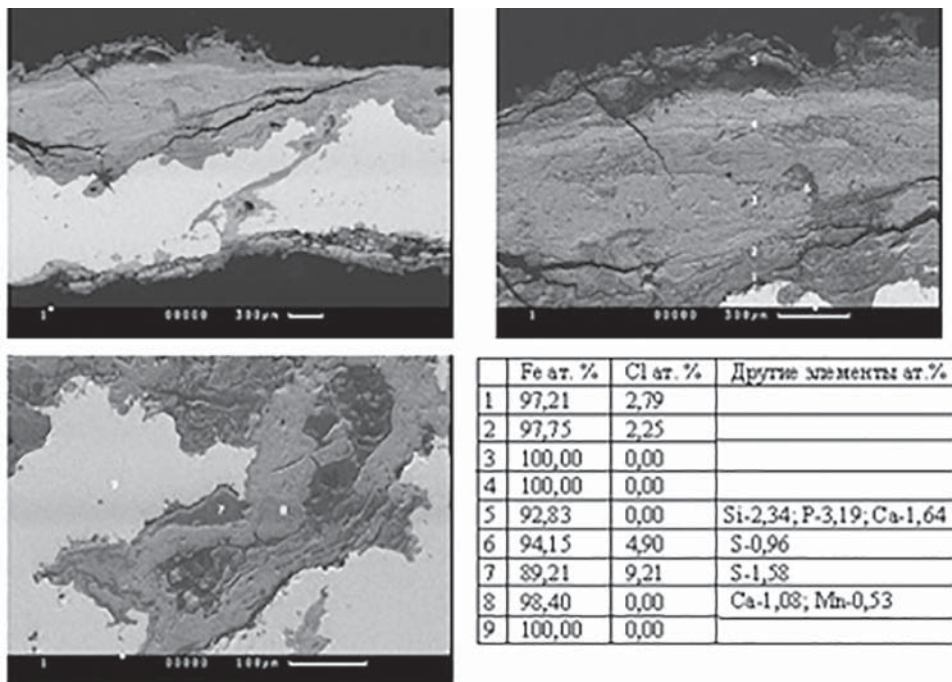


Рис. 1. Структура минеральных корок железных предметов по данным сканирующей электронной микроскопии до проведения реставрационной обработки.

Fig. 1. The structure of the mineral crusts of iron articles determined using scanning electron microscopy prior to restoration processing.

ных по сохранности предметов, то на втором этапе исследования подбирали способы реставрации в щелочном растворе сульфата натрия под действием ультразвука для группы железных археологических предметов, имеющих историческую ценность.

В эксперименте использовали 12 археологических железных предметов XVI–XVII вв. из раскопок Оружейной палаты, взятых на территории Кирилло-Белозерского музея-заповедника (археологическая экспедиция ЛОИА АН СССР под руководством д.и.н. А.Н. Кирпичникова и д.и.н. И.Н. Хлопина, 1971 г.). Это фрагменты чугунных гранат, мушкетные спусковые скобы и пистолетные замки. Образцы ранее подвергались реставрационной обработке. Однако предварительный анализ поверхно-

сти показал наличие большого количества язв активной коррозии. Перед началом стабилизирующей обработки все предметы были освобождены от консервационного покрытия и рыхлых продуктов коррозии. Был исследован химический состав минеральных корок образцов до проведения реставрационных работ с помощью сканирующего электронного микроскопа CAMSCAN-4D, полупроводникового спектрометра LINK AN-10000 и последовательного спектрометра MICROSPEC. Результаты исследования представлены на рисунке 1.

Результаты свидетельствуют, что минеральная корка имеет неравномерную и неупорядоченную структуру, в состав которой входят хлорид-анионы, сосредоточенные в зонах 1 и 2 и во внутренних зонах 6 и 7. В зонах

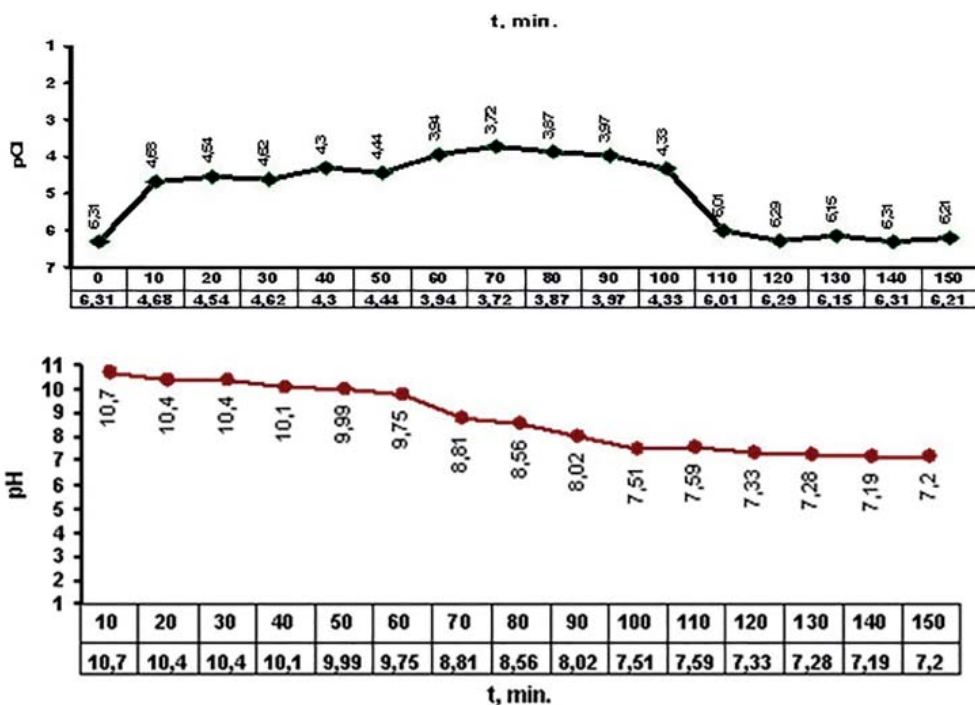


Рис. 2. Изменение концентрации хлорид-анионов и уровня pH в процессе промывки в дистиллированной воде с приложением ультразвука после второй обработки в растворе щелочного сульфита. Смена воды производилась каждые 10 минут.

Fig. 2. Changes in the concentration of chloride anions and pH level during washing in distilled water with ultrasonic application after the second treatment in an alkaline sulfite solution. The water was changed once every 10 minutes.

3, 4, 5 (с преобладанием магнетита) они отсутствуют. Содержание хлорид-анионов в зонах 1 и 2 колеблется от 23 до 28 мг на 1 г железа, в зонах 6 и 7 составляет от 52 до 103 мг на 1 г железа. Таким образом, хлорид-анионы в основном сосредоточены во внутренней зоне минеральной корки, которая контактирует с металлом, что затрудняет процесс реставрации. При неполной отмывке Cl^- из внутренних слоев сохранившейся минеральной корки или при ее разрушении возникают новые точечные активные очаги вторичной коррозии, которые можно выявить только при тестировании образцов во влажной камере. Это необходимо учитывать при разработке двухстадийного способа реставрации.

Процесс реставрации начинали с первой стадии – стадии стабилизации. Предметы подвергали 30 минутной ультразвуковой обработке в растворе щелочного сульфита. Ее эффективность определяли по изменению концентрации хлорид-ионов в щелочном растворе сульфита натрия. После вымывания хлорид-ионов (процесс стабилизации) объекты исследования подвергали второй стадии реставрации – стадии отмывки от Cl^- и OH^- -ионов в дистиллированной воде под действием ультразвука циклами по 10 минут. Для контроля данного процесса каждую порцию отмывочной воды анализировали на содержание хлорид-ионов с одновременным определением водородного

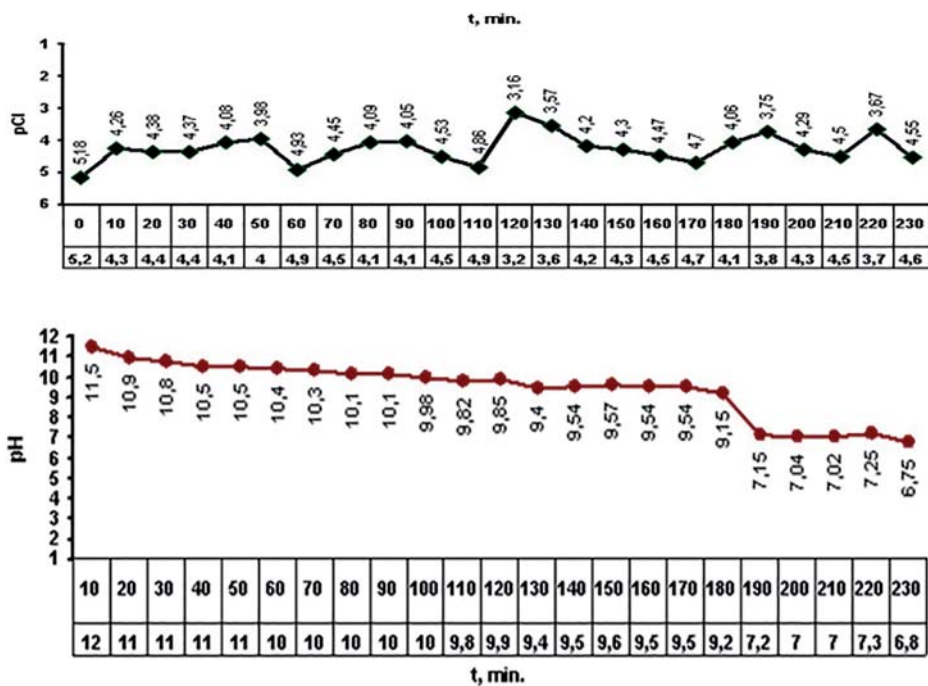


Рис. 3. Изменение концентрации хлорид-анионов и уровня pH в процессе промывки в дистиллированной воде с приложением ультразвука после третьей обработки в растворе щелочного сульфита. Смена воды производилась каждые 10 минут.

Fig. 3. Changes in the concentration of chloride anions and pH level during washing in distilled water with ultrasonic application after the third treatment in an alkaline sulfite solution. The water was changed once every 10 minutes.

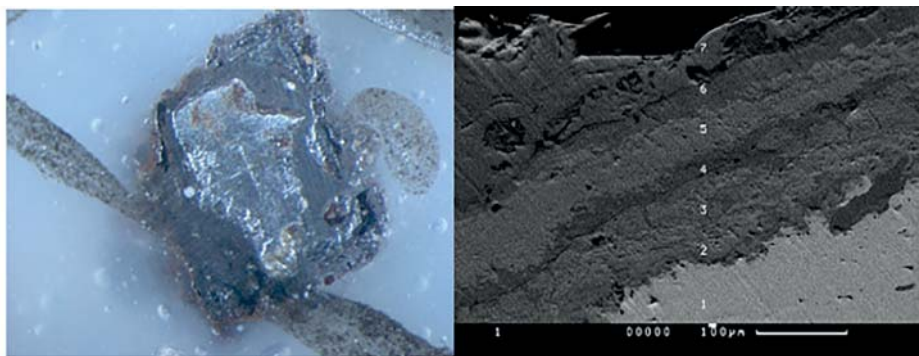
показателя среды, который фиксирует концентрацию ОН-групп. Результаты исследования представлены на рисунке 2.

Установлено, что после первой стадии стабилизации в растворе щелочного сульфида с применением ультразвука понадобилось шесть десятиминутных отмывок в дистиллированной воде с ультразвуком до достижения начального значения pH отмывочного раствора и до прекращения экстракции хлорид-ионов.

Далее образцы тестировали во влажной камере на наличие очагов коррозии. Однако их тестирование показало, что на восьми обработанных объектах имеются очаги коррозионных разрушений, и это свидетельствует о недостаточной стабилизации

археологических предметов и необходимости повторной обработки в щелочном растворе сульфита с последующей отмывкой в дистиллированной воде с применением ультразвука. Поэтому образцы вновь стабилизировали в ультразвуковой ванне в щелочном растворе сульфита (30 минут) и отмывали в дистиллированной воде, используя ультразвук.

Отмывка в дистиллированной воде составила 15 десятиминутных циклов. При этом максимальное количество хлорид-ионов вымылось из образцов за 10 промывок. Стабилизация уровня pH промывочного раствора также произошла после десятой промывки (рис. 2). Однако тестирование во влажной камере снова показало наличие очагов активной коррозии



Зоны	FeO	Fe ₂ O ₃	Cl	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	P ₂ O ₅	Sum
1	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
2	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
3	98,72	0,00	0,00	0,63	0,00	0,00	0,00	0,66	0,00	100,00
4	98,97	0,00	0,00	1,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
5	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
6	99,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	0,00	100,00
7	97,38	0,00	0,00	2,13	0,00	0,00	0,00	0,50	0,00	100,00

Рис. 4. Структура минеральных корок железных предметов по данным сканирующей электронной микроскопии после стабилизации в растворе щелочного сульфита с применением ультразвука.

Fig. 4. The structure of the mineral crusts of iron artifacts determined using scanning electron microscopy after stabilization in an alkaline sulfite solution using ultrasonic.

на четырех предметах из двенадцати. Это свидетельствует о необходимости продолжения стабилизации в щелочном растворе сульфита натрия с применением ультразвука.

После третьего цикла стабилизации в растворе щелочного сульфита с ультразвуком объекты вновь отмывали в дистиллированной воде. Суммарное время отмывки составило 230 минут (23 десятиминутных цикла). Процесс отмывки протекает неравномерно. Это объясняется наличием глубоких очагов коррозии или закрытых пробками поверхностных пор, из которых хлорид-ионы могут вымываться постепенно. Полученные значения pH и pCl подтверждают неравномерное их вымывание (рис. 3).

После реставрации с применением ультразвука образцы тестировали во влажной камере на наличие очагов коррозии. Тестирование не выявило очагов активной коррозии ни

на одном предмете и это доказывает окончание процесса отмывки и начало термодинамической стабилизации коррозионных разрушений.

Для подтверждения эффективности ультразвукового способа реставрации, включающего стадии стабилизации в растворе щелочного сульфита и последующую промывку в дистиллированной воде железных археологических предметов, был определен химический состав минеральной корки образцов на содержание ионов хлора. Образцы исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа CamScan 4D, полупроводникового спектрометра MicroSpec кандидатом геолого-минералогических наук Ю.Л. Крецером (рис. 4).

Результаты свидетельствуют, что после ультразвукового способа реставрации в зонах 1–7 минеральной корки полностью отсутствуют хлорид-анионы и не наблюдается процесс

вторичного механического разрушения защитных корок и структуры металла под действием низкочастотного ультразвука.

Выводы

Таким образом, на основании выполненного эксперимента можно сделать следующие выводы:

Разработан новый ультразвуковой низкочастотный способ реставрации археологического железа в щелочном растворе сульфита натрия при числе кавитации 100, включающий 2 стадии: стадию стабилизации коррозионных процессов в щелочном растворе сульфита и стадию отмычки в дистиллированной воде.

Установлено, что время стабилизации и отмычки железных археологических объектов зависят от степени их разрушения. В каждом конкретном

случае условия процессов реставрации требуется подбирать экспериментальным путем, тестируя образцы во влажной камере.

Новый способ является не разрушающим для археологического предмета и обеспечивает полную его сохранность после ультразвукового воздействия.

В сравнении с другими известными способами реставрации железных археологических предметов предлагаемый способ является наиболее быстрым и эффективным и обеспечивает длительную сохранность предметов.

В настоящее время продолжают экспериментальные исследования по подбору альтернативных растворов для проведения реставрации железных археологических предметов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Башкиров В.И., Петров Б.И. Ультразвуковая очистка музейных объектов из металла // Сборник статей по вопросам консервации и реставрации музейных объектов из металла / Под ред. М.Я. Мишукова. М.: Сов. Россия, 1964. С. 124–137.
2. Буравлев И.Ю., Цыбульская О.Н., Юдаков А.А., Никитин Ю.Г., Чириков А.Ю., Гельман Е.И., Ярусова С.Б. Консервация железных археологических предметов. М.: РИОР, 2019. 168 с. DOI: 10.29039/0895-9
3. Буришева С.Г. Стабилизация железных археологических предметов в Государственном Эрмитаже // Проблемы сохранения, консервации и реставрации музейных памятников: тезисы III междунар. науч.-практич. конф. / Отв. ред. С.О. Стрельникова. Киев: ВППОЛ, 2001. С. 12–15.
4. Буришева С.Г. К вопросу о сохранности археологических находок из железа (из опыта полевых и реставрационных работ) // Археологический сборник. Вып. 39: Материалы и исследования по археологии Евразии. Памяти М.Б. Щукина посвящается. СПб.: Изд-во Гос. Эрмитажа, 2013. С. 226–237.
5. Буришева С.Г., Кузнецова О.Б., Смирнова Н.В. Исследование и тестирование метода стабилизации железных археологических предметов с применением ультразвука // Проблемы реставрации памятников культуры и искусства. Материалы III региональной науч.-практической конф., посвященной 15-летию Эрмитажной школы реставрации / Отв. ред. М.Е. Тропина, О.П. Ченченкова. Екатеринбург: Тезис, 2012. С. 139–146.
6. Буришева С.Г., Кузнецова О.Б., Смирнова Н.В. Применение ультразвука при стабилизации железных археологических предметов в растворе щелочного сульфита // Научно-технический вестник Поволжья. 2013. № 6. С. 66–68.
7. Воронай Л.М., Смирнова Н.В. Физико-химический анализ метода интенсивной промывки археологических экспонатов, выполненных из железа // Проблемы реставрации памятников культуры и искусства в музеях Урала: Материалы II региональной научно-практической конференции, посвященной 10-летию Эрмитажной школы реставрации / Отв. ред. Е.А. Ковтанюк, М.Е. Тропина, И.А. Харитошкина, О.П. Ченченкова. Екатеринбург: Тезис, 2007. С. 154–158.
8. Колотыркин Я.М. Современное состояние теории пассивности металлов // Вестник АН СССР. 1977. № 7. С. 73–80.

9. Плендерлис Г.Дж. Консервация древностей и произведений искусства. Вып. 3 / Пер. с англ. С.Г. Лузанова / Сообщения ВЦНИЛКР 10–11. М.: Советская Россия, 1964. 176 с.

10. Смирнова Н.В. Физико-химические характеристики метода обработки археологических экспонатов, выполненных из железа, в растворе щелочного сульфита // Грабаревские чтения VII : Междунар. науч. конф. 22-24 окт. 2008 г. М.: СканРус, 2010. С. 419–426.

11. Шемаханская М.С. Реставрация металла: методические рекомендации. М: ВНИИР, 1989. 155с.

12. Burshneva, S., Smirnova, N. Some new advances in alkaline sulphite treatment of archaeological iron // Archaeological Iron Colloquium: Extended Abstracts / Stuttgart, 2010. P. 63–66.

13. Knight B. A Review of the Corrosion of Iron from Terrestrial Sites and the Problem of Post-excavation Corrosion // The Conservator. 1990. № 14. P. 37–43.

14. Knight B. The Stabilization of Archaeological Iron. Past, Present and future // Metal 95: Proceedings of the International Conference on Metals Conservation / London: James & James (Science Publisher) Ltd, 1997. P. 36–40.

15. Mardikian P., Gonzalez N., Drews M.J., Nassanen L. The use of subcritical alkaline solutions for the stabilization of archaeological iron artifacts // Archaeological iron conservation colloquium 2010. / Extended Abstracts. State Academy of Art and Design Stuttgart, 24–26 June. Stuttgart: 2010. P. 59–62.

16. North N.A., Pearson C. Alkaline Sulphite Reduction Treatment of Marine Iron // ICOM-CC, 4th Triennial Meeting / Venice: 13/3, 1975. P. 1–14.

17. North N.A. Corrosion products on marine iron // Studies in Conservation. 1982. № 27. P. 75–83.

18. Scott D.A., Seeley N.J. The Washing of Fragile Iron Artifacts. // Studies in Conservation 32, 1987, P. 73–76.

19. Turgoose S. Post-excavation changes in iron antiquities // Studies in Conservation. 1982. № 27. P. 97–101.

20. Turgoose S. Structure, Composition and Deterioration of Unearthed Iron Objects // Current Problems in the Conservation of Metal Antiquities. Int. symp. on the cons. and rest. of cult. prop., Oct. 4 – Oct. 6 / Tokyo, 1989. P. 35–53.

Информация об авторах:

Буршнева Светлана Георгиевна, художник-реставратор высшей категории, преподаватель, Казанский федеральный университет, Институт международных отношений, кафедра реставрации наследия (на базе АО ТЧНРУ); младший научный сотрудник, Институт археологии им. А.Х. Халикова АН РТ (г. Казань, Россия); burshneva@yandex.ru

Кузнецова Ольга Борисовна, кандидат химических наук, доцент, Вологодский государственный университет, институт математики, естественных и компьютерных наук, кафедра химии (г. Вологда, Россия); kuz.ob@mail.ru

Смирнова Наталия Васильевна, художник-реставратор высшей категории, Кирило-Белозерский музей-заповедник (г. Кириллов, Вологодская область, Россия); natasha-s@bk.ru

Воропай Людмила Михайловна, кандидат химических наук, доцент, Вологодский государственный университет, институт математики, естественных и компьютерных наук, кафедра химии (г. Вологда, Россия); ludmila_voropai@mail.ru

EXPERIENCE OF ULTRASONIC USE TO STABILIZE ARCHAEOLOGICAL IRON ARTIFAKTS WITH ACTIVE CORROSION

S.G. Burshneva, O.B. Kuznetsova, N.V. Smirnova, L.M. Voropay

Of all the complex problems of museum storage of archaeological objects, iron objects represent one of the most difficult. In the process of corrosion, an iron object passes through several stages, from oxidation of the metal surface to full mineralization. The greatest problem consists of the items in the stages of oxidation, when the metal is almost completely corroded and converted into minerals. Mineral peels exfoliate under the influence of active corrosion, leading to a loss of historical significance of the object. In the world's practice of archaeological iron conservation, there are several different ways of stabilization, but

none of them can guarantee the integrity of the iron artifact during its museum storage. To date, the most effective conservation method of stabilizing archaeological iron is alkaline sulfite treatment. However, this method has a number of drawbacks, the main of which is the duration of the stabilizing treatment. The authors consider the possibility of increasing the efficiency of the method of processing archaeological iron objects in an alkaline sulfite solution by means of ultrasonic solution activation. In the course of the experimental study, it has been established that the use of ultrasonic in alkaline sulfite treatment hugely increases the efficiency of the method.

Keywords: archaeology, conservation, preservation of museum artifacts, archaeological iron, stabilization.

REFERENCES

1. Bashkirov, V. I., Petrov, B. I. 1964. In Mishukov, M. Ya. (eds.). *Sbornik statei po voprosam konservatsii i restavratsii muzeinykh ob"ektov iz metalla (Collection of Articles on the Conservation and Restoration of Metal Museum Items)*. Moscow: "Sovetskaia Rossiia" Publ., 124–137 (in Russian).
2. Buravlev, I. Yu., Cybul'skaya, O. N., Yudakov, A. A., Nikitin, Yu. G., Chirikov, A. Yu., Gel'man, E. I., Yarusova, S. B. 2019. *Konservatsiya zheleznykh arheologicheskikh predmetov (Conservation of iron archaeological objects)*. Moscow: "RIOR" Publ., DOI: 10.29039/0895-9 (in Russian).
3. Burshneva, S. G. 2001. In Strel'nikova, S. O. (ed.). *Problemy sokhraneniya, konservatsii i restavratsii muzeinykh pamyatnikov (Issues of Preservation, Conservation and Restoration of Museum Monuments)*. Kiev: "VIPOL", 12–15 (in Russian).
4. Burshneva, S. G. 2013. In Furas'ev, A. G. (ed.). *Arkheologicheskii sbornik. 40 vypusk: materialy i issledovaniia po arheologii Evrazii. Pamiati M.B. Shchukina posviashchaetsia (Archaeological Collection of Papers. Materials and Studies on Eurasian Archaeology. In Memory of M. B. Shchukin)*. Saint Petersburg: State Hermitage Museum, 226–237 (in Russian).
5. Burshneva, S. G., Kuznetsova, O. B., Smirnova, N. V. 2012. In Tropina, M. E., Chenchenkova, O. P. (eds.). *Problemy restavratsii pamyatnikov kul'tury i iskusstva (Issues of the Restoration of Culture and Art Monuments)*. Ekaterinburg: "Tezis" Publ., 139–146 (in Russian).
6. Burshneva, S. G., Kuznetsova, O. B., Smirnova, N. V. 2013. In *Nauchno-tekhnicheskii vestnik Povolzh'ya (Scientific and Technical Volga region Bulletin)* 6, 66–68 (in Russian).
7. Voropai, L. M., Smirnova, N. V. 2007. In Kovtaniuk, E. A., Tropina, M. E., Kharitoshkina, I. A., Chenchenkova, O. P. (eds.). *Problemy restavratsii pamyatnikov kul'tury i iskusstva v muzeyakh Urals (Issues of the Restoration of Culture and Art Monuments in the Museums of the Urals)*. Ekaterinburg: "Tezis" Publ., 154–158 (in Russian).
8. Kolotyrtkin, Ya. M. 1977. In *Vestnik AN SSSR (Herald of Academy of Sciences of the USSR)* 7. 73–80 (in Russian).
9. Plenderlis, G. Dzh. 1964. *Konservatsiya drevnostei i proizvedenii iskusstva (The Conservation of Antiquities and Works of Art)*. Issue 3. Proceedings VTsNILKR 10–11. Moscow: "Sovetskaia Rossiia" Publ. (in Russian).
10. Smirnova, N. V. 2010. In *Grabarevskie chteniya VII (7th Grabar' Readings)*. Moscow: "Skandar-Rus" Publ., 419–426 (in Russian).
11. Shemakhanskaya, M. S. 1989. *Restavratsiya metala: metodicheskie rekomendatsii (Metal Restoration: Methodological Recommendations)*. Moscow: "VNIIR" Publ. (in Russian).
12. Burshneva, S., Smirnova, N. 2010. In *Archaeological Iron Colloquium: Extended Abstracts*. Stuttgart, 63–66.
13. Knight, B. 1990. In *The Conservator*. No. 14. 37–43.
14. Knight, B. 1997. In *Metal 95: Proceedings of the International Conference on Metals Conservation*. London: James & James (Science Publisher) Ltd, 36–40.
15. Mardikian, P., Gonzalez, N., Drews, M. J., Nassanen, L. 2010. In *Archaeological iron conservation colloquium 2010. Extended Abstracts*. State Academy of Art and Design Stuttgart, 24–26 June. Stuttgart: 59–62.
16. North, N. A., Pearson, S. 1975. In *ICOM-SS, 4th Triennial Meeting*. Venice: 13/3, 1–14.
17. North, N. A. 1982. In *Studies in Conservation*. No. 27. 75–83.
18. Scott, D. A., Seeley, N. J. 1987. In *Studies in Conservation*. No. 32. 73–76.
19. Turgoose, S. 1982. In *Studies in Conservation*. No. 27. 97–101.
20. Turgoose, S. 1989. In *Current Problems in the Conservation of Metal Antiquities. Int. symp. on the cons. and rest. of cult. prop., Oct. 4 – Oct. 6*. Tokyo. 35–53.

About the Authors:

Burshneva Svetlana G. Conservator of highest qualification, Kazan (Volga Region) Federal University, Kremlyovskaya str., 18, Kazan, 420008, the Republic of Tatarstan, Russian Federation; Institute of Archaeology named after A. Kh. Khalikov, Tatarstan Academy of Sciences. Butlerov Str., 30, Kazan, 420012, the Republic of Tatarstan, Russian Federation; burshneva@yandex.ru

Kuznetsova Olga B. Candidate of Chemical Science, Vologda State University, Department of Chemistry, 160000, Vologda, Maltsev 2, Russian Federation; kuz.ob@mail.ru

Smirnova Natalia V. conservator of highest qualification, Kirillo-Belozersky museum, 161100, Vologda region, Kirillov, Russian Federation; natasha-s@bk.ru

Voropay Ludmila M. Candidate of Chemical Science, Vologda State University, Department of Chemistry, 160000, Vologda, Maltsev 2, Russian Federation; ludmila_voropai@mail.ru

Статья принята в номер 01.12.2020 г.