

УДК 615.074 : 543.51 : 340.66

УСТАНОВЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОЛОСАХ ПЕРВОЙ РУССКОЙ ЦАРИЦЫ АНАСТАСИИ РОМАНОВНЫ

Т.Д. Панова¹, А.Ю. Дмитриев², С.Б. Борзаков^{2,3},
С.Г. Ленник⁴, Г.М. Кабиров⁴, А.Н. Быченко⁴,
Д.А. Желтов⁴, М.А. Эдомская⁴, П.В. Ижевский⁵

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение культуры «Государственный историко-культурный музей-заповедник «Московский Кремль» 103132, г. Москва, Российская Федерация

²ЛНФ Объединенный институт ядерных исследований, 141980, г. Дубна, Российская Федерация

³Государственный университет «Дубна», 141982, г. Дубна, Российская Федерация

⁴Республиканское государственное предприятие «Институт ядерной физики» Министерства энергетики Республики Казахстан, 050032, г. Алматы, Республика Казахстан

⁵Федеральное государственное бюджетное учреждение «Государственный научный центр Федеральный медицинский биофизический центр им. А.И. Бурназяна ФМБА России», 123098, г. Москва, Российская Федерация

Проведён элементный анализ фрагментов волос царицы Анастасии Романовны из некрополя Московского Кремля. Массовые доли элементов определены несколькими методами: нейтронного активационного анализа на трёх установках (реакторе ИБР-2, исследовательской установке ИРЕН, Объединённый институт ядерных исследований, Россия; и реакторе ВВР-К, Институт ядерной физики, Республика Казахстан), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионной спектроскопии (Институт ядерной физики, Республика Казахстан). Результаты подтвердили гипотезу об отравлении ртутью первой русской царицы Анастасии Романовны.

Ключевые слова: элементный состав, волосы, средневековье, нейтронный активационный анализ, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионной спектроскопии.

Введение. Перспективным направлением развития экологии и токсикологии является разработка мероприятий по коррекции химического дисбаланса при поступлении макро- и микроэлементов в организм, как одного из важнейших факторов профилактики заболеваний. При этом изучается элементный состав почв, воды или биосубстратов, полученных при обследовании отдельных групп населения и производственных

коллективов. Палеоэкология, наука, изучающая элементный состав останков человека и содержание токсических элементов в окружающей среде в сравнении с настоящим временем, позволяет получить «фоновые значения» их содержания в тканях человека.

Исследование микроэлементного состава останков и контекста захоронения, дает возможность многое узнать об обстоятельствах жизни

Панова Татьяна Дмитриевна (Panova Tatiana Dmitrievna), доктор исторических наук, археолог, Федеральное государственное бюджетное учреждение культуры «Государственный историко-культурный музей-заповедник «Московский Кремль» panova@kremlin.museum.ru

Дмитриев Андрей Юрьевич (Dmitriev Andrey Yurievich), кандидат физико-математических наук, начальник Группы нейтронного активационного анализа, Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединённый институт ядерных исследований, andmitriev@jinr.ru

Борзаков Сергей Борисович (Borzakov Sergey Borisovich), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединённый институт ядерных исследований, Государственный университет «Дубна», sbor@nf.jinr.ru

Ленник Светлана Геннадьевна (Lennik Svetlana Gennad'evna), кандидат физико-математических наук, заведующая Лабораторией ядерно-физических методов анализа, Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан, sveta_sg@inbox.ru

Кабирова Гулинура Маликовна (Kabirova Gulinur Malikovna), старший научный сотрудник, Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан **Быченко Александр Николаевич (Bychenko Alexander Nikolaevich)**, начальник группы элементного анализа, Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан

Желтов Дмитрий Анатольевич (ZheltoV Dmitriy Anatol'evich), старший научный сотрудник, Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан

Эдомская Мария Александровна (Edomskaya Mariya Alexandrovna), младший научный сотрудник, Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан

Ижевский Павел Владимирович (Izhevskiy Pawel Vladimirovich), кандидат медицинских наук, доцент, Федеральное Государственное бюджетное учреждение «Государственный научный центр Российской Федерации Федеральный медицинский биофизический центр имени А.И. Бурназяна» Федерального медико-биологического агентства, izhevski@rambler.ru

и смерти человека. Поэтому проведение исследования элементного состава фрагментов волос из погребения первой жены царя Ивана Грозного – царицы Анастасии Романовны (скончалась в 1560 году), представляет интерес не только для историков, но и для экологов и токсикологов.

Целью проведённого исследования явилось установление содержания эссенциальных и токсичных химических элементов в волосах царицы Анастасии Романовны для проверки гипотезы о возможных причинах её гибели.

Материалы и методы исследования. Образец волос для изучения был передан в Лабораторию нейтронной физики (ЛНФ) им. И.М.Франка Объединённого института ядерных исследований (ОИЯИ) в феврале 2017 года. Имя исторической личности, из захоронения которой взят образец, было названо после завершения исследования.

Для определения массовых долей элементов применялся ряд методов: инструментальный нейтронный активационный анализ (ИНАА), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Общий для всех методов этап подготовки фрагментов волос царицы Анастасии Романовны проведен в ОИЯИ [1].

В ЛНФ ОИЯИ для облучения образцов использовались два источника нейтронов: установка ИРЕН [2] и импульсный реактор на быстрых нейтронах ИБР-2 [3, 4].

Установка ИРЕН работала в следующем режиме: максимальная энергия электронов 55 МэВ, средний ток 2,4 мкА. Поток тепловых нейтронов составил величину порядка $\Phi_{th} = 6,0 \cdot 10^7$ н/(см² с), плотность потока резонансных нейтронов при 1 эВ равна $\Phi_{res} = 7,6 \cdot 10^6$ н/(см² с).

Реактор ИБР-2 работал на средней мощности 2 МВт. Облучение проводилось на установке (описана в работе [4]) в течение 15 дней. Поток тепловых нейтронов был равен $5,2 \cdot 10^{11}$ н/(см² с), резонансных – $\Phi_{res} = 7,5 \cdot 10^{10}$ н/(см² с).

При облучении на реакторе ИБР-2 и установке ИРЕН использовались стандарты, изготовленные в NIST (США). Спектры измерялись HPGe детектором GC4018 фирмы Canberra с разрешением 1,78 кэВ для гамма-линии ⁶⁰Со с энергией 1332,5 кэВ. Обработка спектров проводилась с помощью программы GENIE-2000.

Учитывая уникальность образца и необходимость сравнения получаемых результатов, ИНАА образцов был выполнен в Институте ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан (ИЯФ), на водо-водяном атомном реакторе ВВР-К [5].

При выполнении анализа элементного состава методом ИНАА трех биологических проб были подготовлены три навески каждого образца

массами около 100 мг. Навески были герметично упакованы в небольшие полиэтиленовые пакеты. Аналогичным образом были упакованы стандарты МАГАТЭ – образцы известного состава массой по 50 мг. Образцы со стандартами были завернуты в алюминиевую фольгу и облучены в периферийном вертикальном канале «10-б» реактора ВВР-К потоком нейтронов с плотностью $\sim 2 \cdot 10^{13}$ н/(см² с) в течение двух часов.

Измерения наведенной активности облученных образцов проводились на гамма спектрометре с полупроводниковым детектором из высокочистого германия GX1520 Canberra (разрешение 1,73 кэВ по гамма-линии 1332,5 кэВ ⁶⁰Со). Для определения наведенной активности среднеживущих изотопов (то есть изотопов с периодами полураспада в интервале от нескольких часов до нескольких дней) регистрировались спектры облученных образцов через 5 – 7 дней после облучения в течении 1000 секунд на расстоянии 82 и 147 мм от окна детектора. Для определения активности долгоживущих изотопов регистрировались спектры облученных образцов через 21-28 дней после облучения в течение 1-3 часов на расстоянии 46 мм от окна детектора. Расчёт массовых долей элементов выполнен относительным методом с использованием паспортных данных элементного состава стандартных образцов. Статистическая обработка результатов (расчет средних значений концентраций, относительных погрешностей, доверительных интервалов) при вероятности 0,95 проводилась с использованием пакета анализа программы Excel.

Подготовку исследуемых образцов к анализу ИСП-МС и ИСП-АЭС осуществляли методом микроволнового кислотного разложения. Использовали микроволновую систему SpeedWave four (Berghof, Германия) с фторопластовыми автоклавами DAP-30+ при температуре +210°C. Навеска пробы 300,0 мг взвешивалась на аналитических весах METTLER TOLEDO AG 204 (с погрешностью измерений $\pm 0,1$ мг), помещалась в автоклав с 5 см³ концентрированной азотной кислоты. После разложения полученный выщелат переносили в мерную пробирку и доводили бидистиллированной водой до 10 см³. Каждая проба готовилась в двух параллелях. Перед анализом на ИСП-МС исходные растворы проб разбавлялись в соотношении 1:20, а на ИСП-АЭС в соотношении 1:10.

Для исследований использовались масс-спектрометр ELAN-9000 (Perkin Elmer SCIEX) и эмиссионный спектрометр OPTIMA 8000 (Perkin Elmer Inc). Градуировка спектрометров выполнялась по 5 точкам, включая инструментальный ноль. Достоверность линейной аппроксимации градуировочной характеристики не хуже 0,9995. Для уменьшения влияния матрицы на результаты анализа все градуировочные растворы гото-

вили из стандартных растворов PerkinElmer на основе холостой пробы, которую готовили одновременно с рабочими пробами.

Для матричной коррекции при выполнении исследований на ИСП-МС был выбран метод стандартной добавки к рабочей пробе. Добавку осуществляли перед разбавлением исходного раствора образца. Коррекцию измеренного значения массовой доли аналита \overline{XX} в образце выполняли по формуле:

$$C = \overline{X}_{\text{проба без добавки}} \cdot \frac{D}{\overline{X}_{\text{проба с добавкой}} - \overline{X}_{\text{проба без добавки}}}$$

где: \overline{XX} – среднеарифметический (по двум параллелям) результат измерения массовой доли аналита в образце, D – массовая доля добавки стандарта аналита. Результаты измерений представлены в виде: $C \pm U$, мкг/г, (достоверность $P = 0,95$), где: U – расширенная неопределённость измерений.

Результаты и обсуждение. Результаты исследования волос царицы Анастасии Романовны представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, результаты анализа образцов волос царицы Анастасии, полученные различными методами в различных лабораториях, хорошо согласуются между собой. Установлено значительное количество тяжелых метал-

лов, особенно ртути и мышьяка в исследованных фрагментах волос.

Мышьяк и ртуть были основными ядами в период средневековья, как в Западной Европе, так и в России. Известно, что постепенное их поступление в организм вызывает отравление и гибель человека в течение сравнительно короткого периода времени. Выраженность и быстрота развития клинической картины отравления определяется интенсивностью воздействия и индивидуальными особенностями организма [6].

В таблице 2 результаты представлены в виде диапазона массовых долей элементов, определённых разными методами в волосах Анастасии Романовны, в сопоставлении с данными о содержании этих же элементов в волосах женщин в возрасте 20-50 лет проживавших в Московской области в 1997-2000 годах [7].

Как следует из таблицы 2, количество ртути в исследованных образцах волос значительно (в 500 раз!) превышает уровень у современных людей. Значительное превышение наблюдается также и по другим элементам (As, Ag). Известно, что мышьяк (As) длительное время задерживается в волосах, хотя основными органами накопления являются печень, почки, лёгкие и стенки ЖКТ [8]. Поскольку его количество в исследованных образцах волос также значительно превышает уровень у современных людей, то гипотеза об отравлении царицы не может быть отвергнута.

Таблица 1

Элементный состав волос царицы Анастасии Романовны

элемент	ИЯФ			ОИЯИ
	ИНАА	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ИНАА
	мг/кг	мг/кг	мг/кг	мг/кг
Na	5900 ± 890	-	-	-
Mg	-	745 ± 45	715 ± 63	-
K	1150 ± 230	-	-	-
Ca	19000 ± 4800	-	-	-
Fe	275 ± 28	-	275 ± 18	< 1170
Ni	-	1,85 ± 0,33	4,25 ± 0,89	-
Cu	-	2570 ± 540	2930 ± 440	-
Zn	43,8 ± 4,4	53,7 ± 17	68,4 ± 15	< 100
Se	3,6 ± 1,1	2,07 ± 0,35	-	-
As	1,0 ± 0,1	1,24 ± 0,15	1,04 ± 0,32	1,18 ± 0,21
Br	15,6 ± 3,1	-	-	-
Sr	-	18,7 ± 1,9	20,9 ± 2,0	-
Ag	5850 ± 590	-	-	3460 ± 480
Sb	4,4 ± 1,3	3,93 ± 0,79	-	2,72 ± 0,44
Au	18,4 ± 1,8	-	-	6,4 ± 0,7
Hg	50,7 ± 5,1	32,8 ± 7,9	-	46,6 ± 1,2
Pb	-	4600 ± 460	4410 ± 400	-

Таблица 2

Массовые доли элементов в волосах Анастасии Романовны и современных людей

Элемент	Волосы современных людей	Волосы Анастасии Романовны
Ag, мг/кг	0,191 ± 0,018	3460 - 5850
As, мг/кг	≤ 0,05	1,0 - 1,24
Au, мг/кг	0,0102 ± 0,0014	6,4 - 18,4
Br, мг/кг	3,59 ± 0,26	15,6 ± 3,1
Ca, мг/кг	1318 ± 108	19000 ± 4800
Cu, мг/кг	9,02 ± 0,27	2570 - 2930
Fe, мг/кг	95,5 ± 7,5	275 ± 28
Hg, мг/кг	0,145 ± 0,009	32,8 - 50,7
Zn, мг/кг	165 ± 3	43,8 - 68,4

Молодая женщина (умерла в возрасте около 25 лет) не могла накопить такое количество вредного вещества, используя средневековые косметики и лекарства. Царица Анастасия стала женой молодого царя Ивана Васильевича в 1547 г., а скончалась 7 августа 1560 г. Простой пересчет показывает, что замуж ее выдали в возрасте 13-14 лет, что было обычным возрастом для невесты в брачной практике того периода. Молодая царица стала жертвой интриг придворной знати, пытавшейся удалить представителей рода Захарьиных-Кошкиных (предков Романовых) из царского окружения [9].

Заключение. В процессе изучения захоронений некрополя Вознесенского собора, существовавшего в Кремле до 1929 г., были проанализирова-

ны многие великокняжеские и царские останки из этой усыпальницы. Выявлены признаки, свидетельствующие о возможности как хронического, так и острого отравления представительниц правящих семей на русском престоле. В результате качественного анализа было установлено наличие ртути и мышьяка в исследованных фрагментах останков.

Проведенный нами, с использованием нескольких методов в аналитических центрах двух стран, количественный анализ элементного состава волос полностью подтверждает факт острого отравления первой русской царицы Анастасии, так как содержание ртути, мышьяка и других металлов в ее волосах оказалось чрезвычайно высоким.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES:

1. Panova T.D., Dmitriev A.Yu., Borzakov S.B., Nramco C. Analysis of arsenic and mercury content in human remains of the 16th and 17th centuries from Moscow Kremlin necropolises by neutron activation analysis at the IREN facility and the IBR-2 reactor FLNP JINR. *Physics of Particles and Nuclei Letters*. 2018; V. 15, I. 1: 127-134.
2. Belikov O.V., Belozherov 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. In *Proceedings of International Seminar on Interaction of Neutrons with Nuclei ISINN-17*, Dubna, 20http://isinn.jinr.ru/proceedings/isinn-17/pdf/Shvetsov.pdf
3. Драгунов Ю.Г., Третьяков И.Т., Лопаткин А.В., Романова Н.В., Лукасевич И.Б., Ананьев 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-Атомная энергия. 2012; Т. 1В. 1: 29-34.
4. Dragunov Yu.G., Tret'yakov I.T., Lopatkin A.V., Romanova N.V., Lukasevich I.B., Anan'ev V.D., Vinogradov A.V., Dolgikh A.V., Edunov L.V., Pepelyshev Yu.N., Rogov A.D., Shabalin E.P., Zaikin A.A., Golovnin I.S. Modernization of the IBR-2 pulsed research reactor. *Atomic energy*. 2012; V. 11. 1: 29-34 (in Russian).
5. 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-Письма в ЭЧАЯ. 2015; Т. 12, № 2 (193): 505-516.
6. Shabalin E.P., Verkhoglyadov F.U., Bulavin M.V., Rogov F.D., Kulagin E.N., and Kulikov S.A. Spectrum and density of neutron flux in the irradiation beam line no. 3 of the IBR-2 reactor. *Phys. Part. Nucl. Lett.* 2015; 12, 336.
7. Возобновление эксплуатации реактора ВВР-К. Сборник статей, Алматинское отделение Института атомной энергии Национального ядерного центра Республики Казахстан. Алматы; 1998.
8. Resumption of operation of the WWR-K reactor. Collection of articles, Almaty branch of the Institute of Atomic Energy of the National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan. Almaty; 1998 (in Russian).
9. Бандман А.Л., Гудзовский Г.А., Дубейковская Л.С. и др.; под ред. Филова В.А. и др. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп: Справ. изд. Л: Химия, 19
10. Bandman A.L., Gudzovskiy G.A., Dubeykovskaya L.S. at al.; ed. Filov V.A. at al. Harmful chemicals. Inorganic compounds of elements of I-IV groups: Reference book. Saint-Petersburg: Chemistry, 1988 (in Russian).
11. Афтanas Л.И. и др.; под ред. Скального А.В., Киселева М.Ф. Элементный статус населения России. Часть Элементный статус населения Центрального федерального округа. СПб.: Медкнига «ЭЛБИ-СПб»; 2011.
12. Aftanas L.I. at al.; ed. Skal'nyy A.V., Kiselev M.F. Elemental status of the population of Russia. Part Elemental status of the population of the Central Federal District. Saint-Petersburg: Medkniга «ELBI-SPb»; 2011 (in Russian).
13. 8 Баженов В.А., Булдаков Л.А., Василенко И.Я. и др.; под ред. Филова В.А. и др. Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества. Справ. изд. Л.: Химия; 19
14. Bazhenov V.A., Buldakov L.A., Vasilenko I.Ya. at al.; ed. Filov V.A. at al. Harmful chemicals. Radioactive substances. Reference book. Saint-Petersburg: Chemistry; 1990 (in Russian).
15. 9 Воронова Н.В., Панова Т.Д. Наветом и отравами царицу изведоша... Наука в России. 1998; № 3: 66-70.
16. Voronova N.V. and Panova T.D. Tsarina harassed by slanders and poisons... Nauka Ross. 1998; No. 3, 66-70 (in Russian).

*T.D. Panova¹, A.Yu. Dmitriev², S.B. Borzakov^{2,3}, S.G. Lennik⁴, G.M. Kabirova⁴, A.N. Bychenko⁴,
D.A. Zheltov⁴, M.A. Edomsкая⁴, P.V. Izhevskiy⁵*

***DETERMINATION OF TOXIC ELEMENTS' CONTENT IN THE HAIR
OF THE FIRST RUSSIAN TSARINA ANASTASIA ROMANOVNA***

¹The Moscow Kremlin State Historical and Cultural Museum and Heritage Site, 103132, Moscow, Kremlin, Russian Federation

²Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, 141980, Dubna, Russian Federation

³Dubna State University, 141982, Dubna, Russian Federation

⁴Institute of Nuclear Physics, Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan, 050032, Almaty, Republic of Kazakhstan

⁵State Research Center - Burnasyan Federal Medical Biophysical Center, Federal Medical Biological Agency, 123098, Moscow, Russian Federation

An elemental analysis of the Tsarina Anastasia Romanovna hair fragments from the Moscow Kremlin necropolis has been carried out. The mass fractions of elements were determined by several methods: neutron activation analysis (using three facilities – the IBR-2 reactor, the IREN research facility, Joint Institute for Nuclear Research, Russia; and the WWR-K reactor, Institute of Nuclear Physics, Republic of Kazakhstan), inductively coupled plasma mass spectrometry, and atomic emission spectroscopy (Institute of Nuclear Physics, Republic of Kazakhstan). The results confirmed the hypothesis of mercury poisoning of the first Russian Tsarina Anastasia Romanovna.

Keywords: *elemental composition, hair, Middle Ages, neutron activation analysis, inductively coupled plasma mass spectrometry, atomic emission spectroscopy.*

Материал поступил в редакцию 23.04.2019 г.

