

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ И КОМПЛЕМЕНТАРНЫЕ МЕТОДЫ В КОМПЛЕКСНОМ АНАЛИЗЕ ПЕРСТНЕВЫХ ВСТАВОК XIV ВЕКА ИЗ РАСКОТКОВ НЕМЕЦКОГО ДВОРА В ВЕЛИКОМ НОВГОРОДЕ

Е.А. Созонтов ^{1,*}, Э.А. Грешников ¹⁾, П.Г. Гайдуков ²⁾, С.Н. Малахов ¹⁾, И.Н. Трунькин ¹⁾, О.А. Кондратьев ¹⁾

¹⁾ Национальный Исследовательский Центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

²⁾ Институт археологии РАН, Москва, Россия

* e-mail: esozontov@yahoo.com

Мотивация: О существовании в Новгороде Великом Немецкого двора свидетельствуют как русские письменные источники XVI в., так и многочисленные ганзейские документы XIII–XVI вв. Археологи пытались найти Немецкий двор в течение многих лет. Точку в истории поисков Немецкого двора поставили работы 2022 г., когда археологи нашли место въезда в факторию к северу от мостовой Большой Пробойной улицы. В слоях XIII и XIV вв. они обнаружили множество находок, однозначно свидетельствующих о западноевропейском присутствии. В НИЦ «Курчатовский институт» представлены для исследований предметы личного обихода XIV в., найденные в полевой сезон 2022 г. на Иоанновском раскопе, среди которых вставки для перстня XIV века.

В настоящей работе мы развиваем мультидисциплинарный подход, используя комплекс современных аналитических методов исследования.

Задачи исследования: определение клеящего материала; определение вещества розового цвета, имитирующего полудрагоценный минерал «розовый кварц»; определение материала и структуры плоско-выпуклых пластин перстневых вставок.

Методы исследования: ИК-спектроскопия, рентгеновская и нейтронная томография, оптическая микроскопия, нейтронная радиография и рентгеновская дифрактометрия, растровая электронная микроскопия; методы рентгеновского флуоресцентного анализа и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, а также другие комплементарные методы.

Объекты исследования: объектами исследования были две вставки в перстень. Примерная датировка - XIV в. Каждая вставка сделана из двух плосковыпуклых пластинок бесцветного прозрачного вещества, склеенных вместе. Внутри вставок - вещество розового цвета.

Основные результаты:

- на основе наших экспериментальных данных можно предположить, что веществом, скрепляющим половинки вставок по краям, послужил клей, изготовленный на основе вещества животного происхождения, например «рыбий клей»;

- по томографическим данным обе вставки состоят из двух частей идентичного контраста, между которых неравномерно распределен клеящий состав и пигмент. Толщина клеящего слоя с пигментом составила порядка 30 мкм. Объем пустот составил 0,028% для №2221 и 0,0015% для №2223. Объем включений составил 0,043% для №2221 и 0,0024% для №2223.

- на основе анализа литературы и наших экспериментальных данных (ИК-спектроскопия, оптическая микроскопия) материалом розового цвета, окрашивающим эти вставки и находящимся внутри них, может быть смола фисташкового дерева;

- на основе данных нейтронной радиографии, рентгеновской дифрактометрии и микроанализа наиболее вероятным материалом исследуемых перстневых вставок из раскопок Немецкого двора в Новгороде Великом является монокристаллический кварц с содержанием SiO₂ (~97масс.%); основные примеси: Al₂O₃, Na₂O, (1-2масс.%); микропримеси (<1масс.%): MgO, Cl₂O, Fe₂O₃, NiO.

Исследование выполнено в НИЦ «Курчатовский институт». Образцы для исследований предоставлены Институтом археологии РАН.



Рис. 1. Перстневая вставка 2221



Рис. 2. Перстневая вставка 2223

Оптические исследования. По данным оптической микроскопии (Рис. 1,2) установлено, что цвет розоватых оттенков в отраженном свете формирует вещество, нанесенное на внутреннюю поверхность центральных областей двучастных перстневых вставок. О том, что вещество, окрашивающее центральную область, отличается от вещества на краях, свидетельствует их разная морфология. На краях концентрируются «гранулы» с четкими границами, а в центре находится более однородная монолитная масса

Рентгеновские томографические исследования

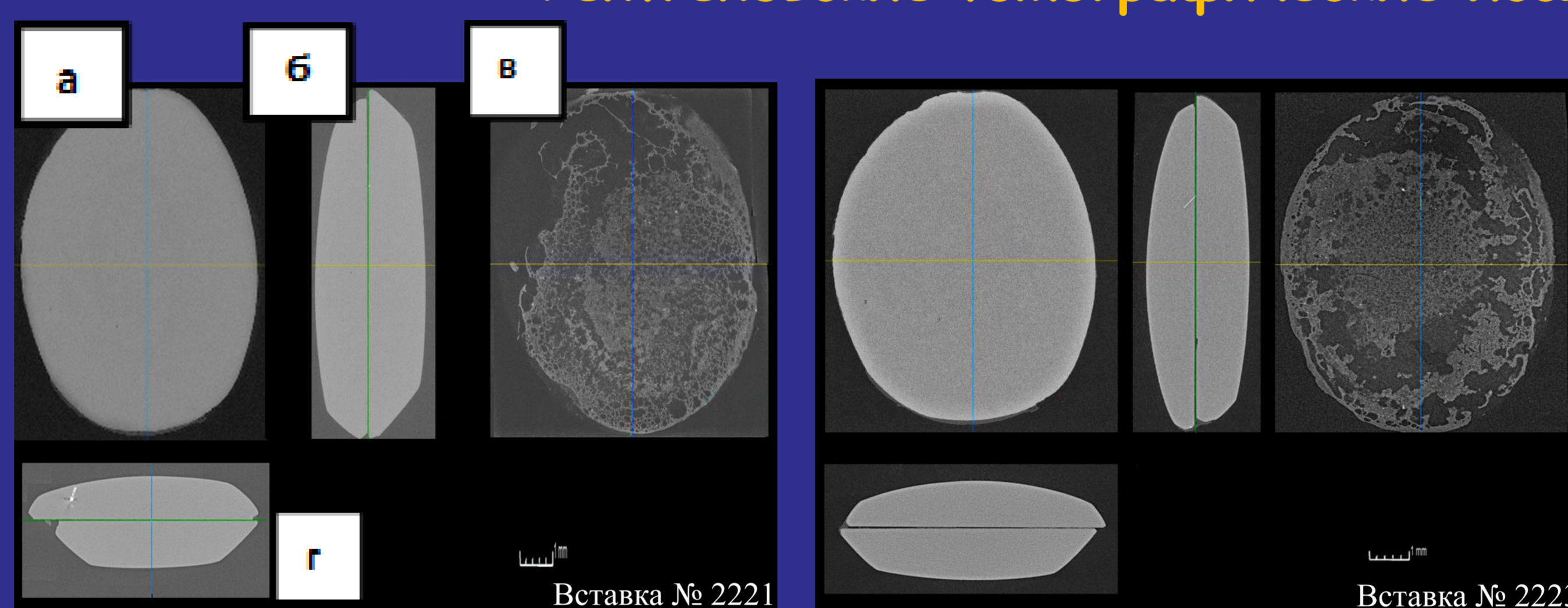


Рис.3 Томографические срезы вставок № 2221 и №223: а-вид сверху (фронтальный),б-вид сбоку (срез проходит по середине вставки вдоль ее длинной стороны),в- вид сверху (фронтальный срез проходит по середине линии соединения двух частей вставки),г- вид сзади (срез проходит по середине вставки вдоль ее короткой стороны)

По томографическим данным обе вставки состоят из двух частей идентичного контраста, между которых неравномерно распределен клеящий состав и пигмент, отличающиеся по контрасту от материала вставок на 26% для №2221 и на 45% для №2223. Толщина клеящего слоя с пигментом составила порядка 30 мкм. Минимальный размер включений и пустот был равен размеру вокселя. Объем пустот составил 0,028% для №2221 и 0,0015% для №2223. Объем включений составил 0,043% для №2221 и 0,0024% для №2223.

ИК - спектроскопия

Для проведения ИК-спектроскопии были отобраны пробы вещества – темного цвета с краев вставок и розоватого оттенка с областей, близких к центру (Рис. 1,2)

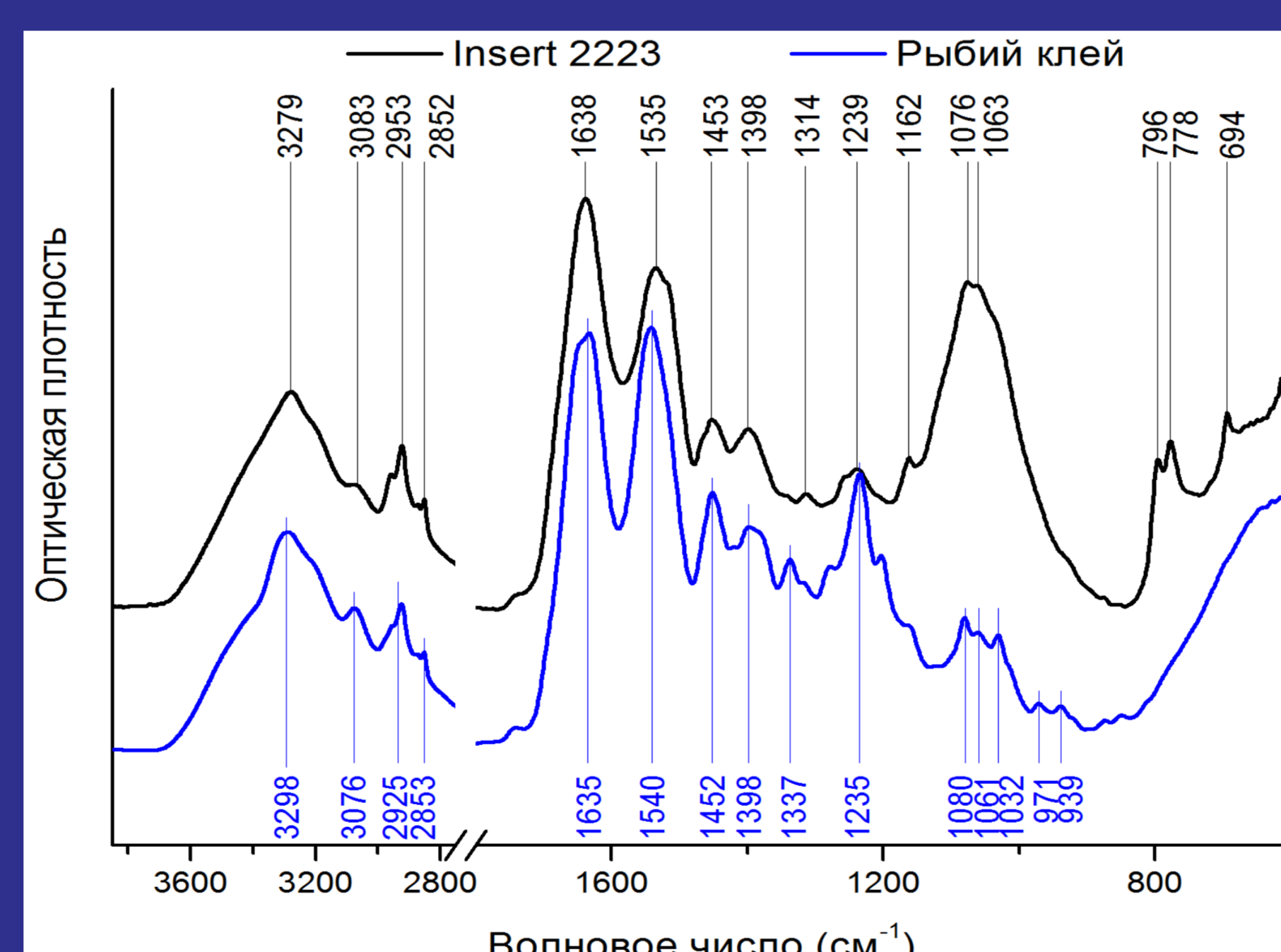


Рис.4. ИК-спектры пробы темно –серого цвета из заполнения краев вставки 2223 (спектр черного цвета) и «рыбьего клея» (спектр синего цвета)

На экспериментально измеренных спектрах (Рис.4) присутствуют полосы Амид I (при 1638 см⁻¹), Амид II (при 1535 см⁻¹) и валентных колебаний N-H (при 3279 см⁻¹), характерные для для животных белков. Можно предположить, что клеящим веществом, скрепляющим половинки вставок по краям, был клей, изготовленный на основе вещества животного происхождения, например «рыбий клей», так как при сравнении ИК-спектров образца и эталонного ИК-спектра «рыбьего клея» наблюдается их заметное сходство.

Также методом ИК-Фурье спектроскопии были проанализированы пробы розоватого оттенка из областей, расположенных ближе к центру обеих вставок. Это было сделано как для заполнения центра вставки 2221, так и для заполнения центра вставки 2223. В качестве примера, на рисунке 5 приведен экспериментальный спектр вставки 2223 в сравнении с эталоном. В данных спектрах уже нет полос, характерных для азотсодержащих соединений (белков). Если исходить из обоснованного предположения, что органическая компонента образца является смолой, то в соответствии с классификацией (*Journal of the American Institute for Conservation*. – 1989. – Т. 28. – №. 1. – С. 43-56) по набору, интенсивности и соотношению полос она наиболее соответствует тритерпентиновым смолам типа «мастика» (mastics), вырабатываемым кустарниками семейства фисташковых (Pistaciae), наиболее известными на острове Хиос. Спектр данной смолы из базы данных эталонных спектров демонстрирует сходство с исследуемым образцом (рис. 5).

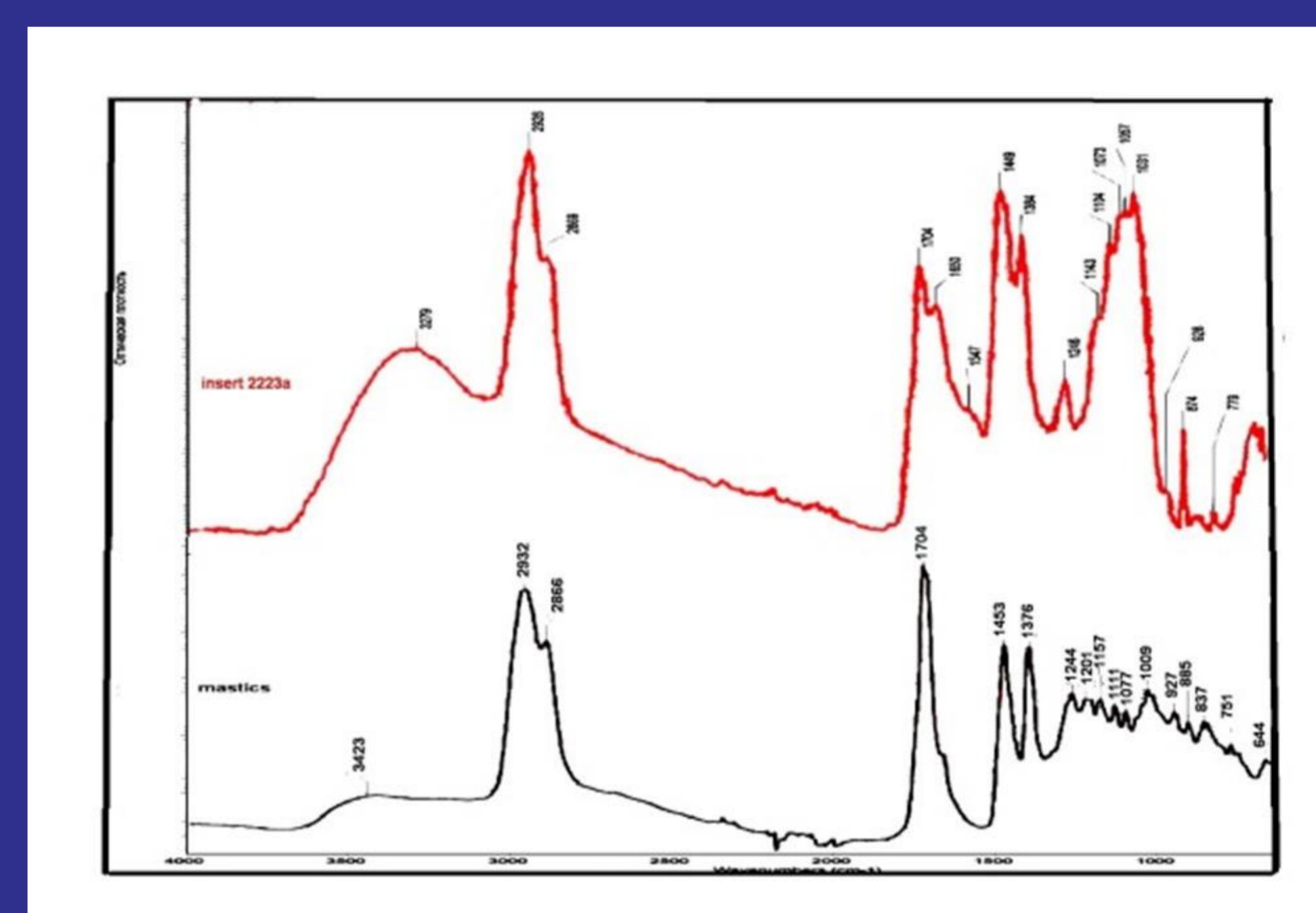
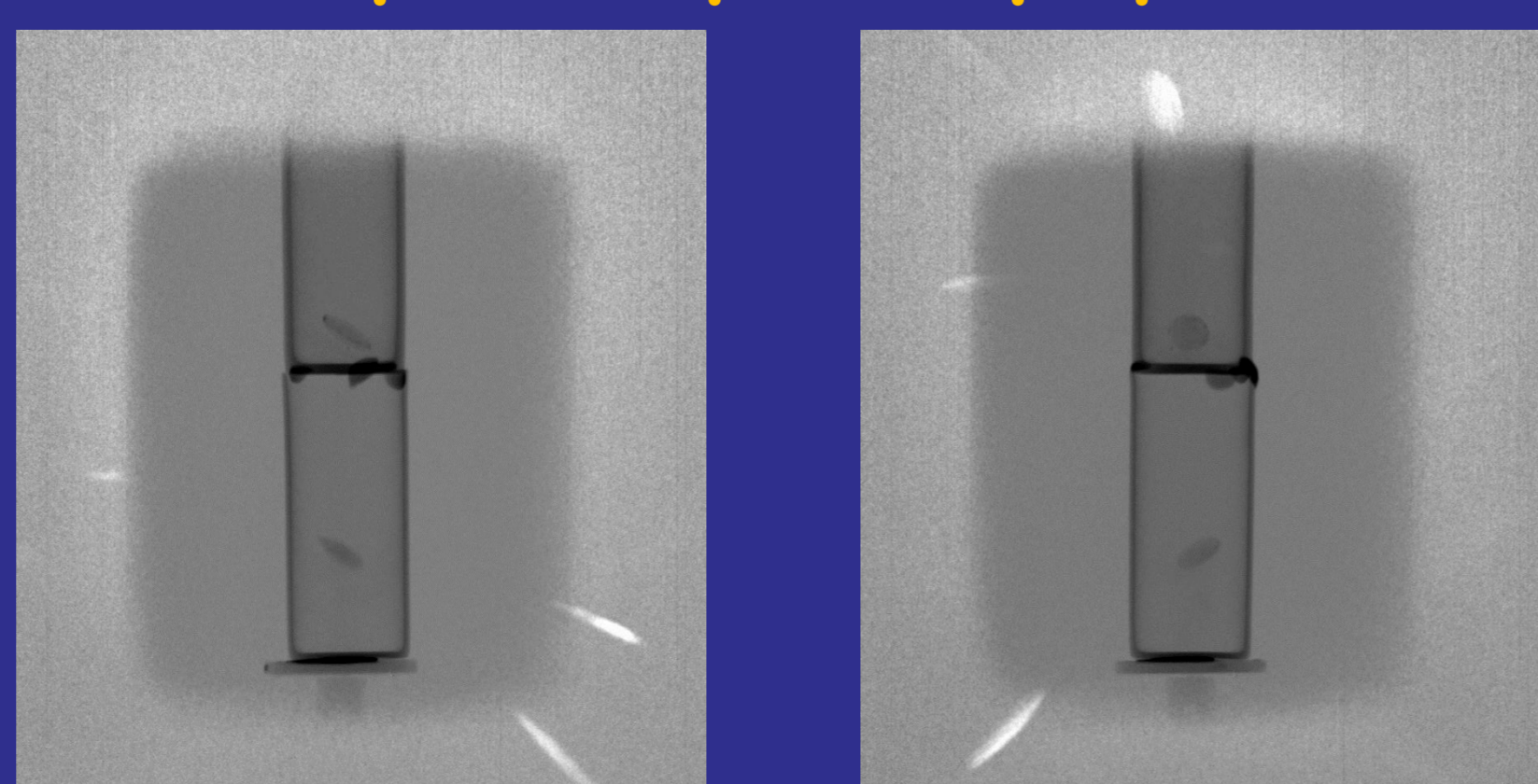
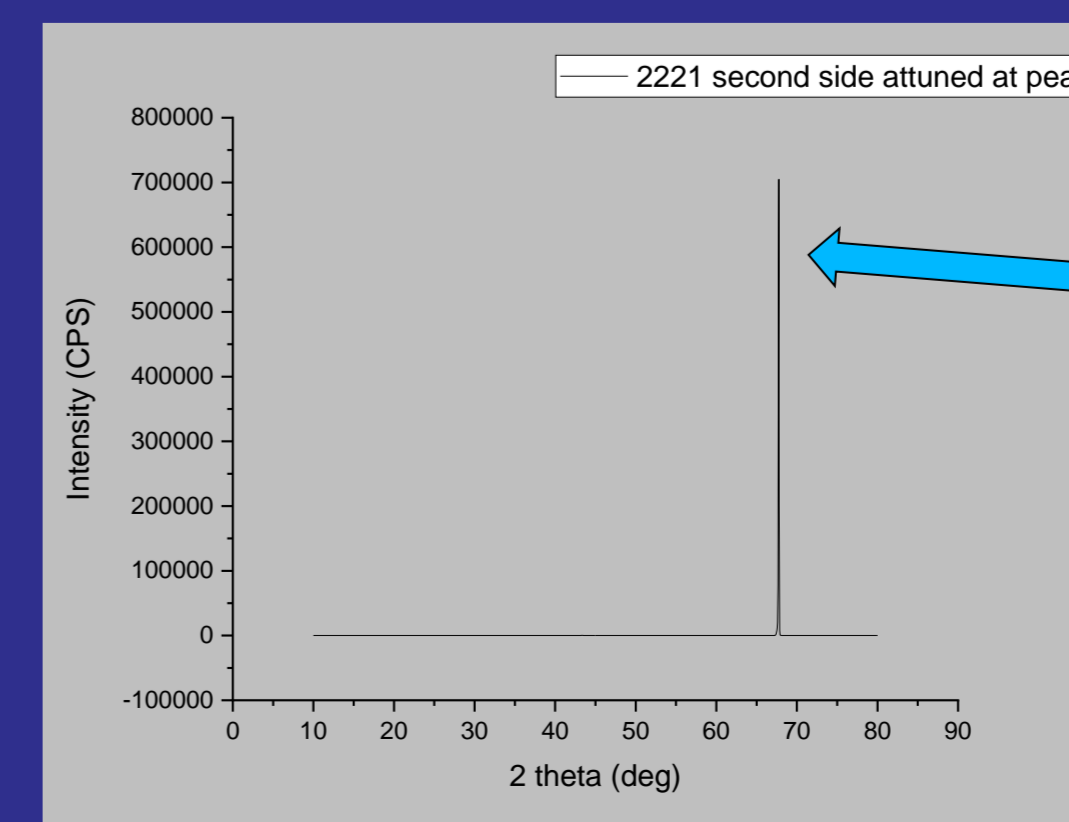


Рис. 5. ИК-спектры пробы розоватого цвета, отобранного из области ближайшей к центру вставки 2223 (спектр красного цвета) и мастики (черный цвет). Спектр мастики был загружен из коллекции эталонных спектров (https://spectra.chem.ut.ee/coating_materials/)

Нейтронная радиография



Рентгеновская дифракция



Зафиксирован дифракционный пик (2θ=67,74 градуса), что соответствует рефлексам кварца (-3 2 1 -2), у которых угол Брэгга 33,87 градуса.