

АРХЕОЛОГИЯ

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЛЕКСНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ КРАСОЧНЫХ ПИГМЕНТОВ НАСТЕННЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ КАПОВОЙ ПЕЩЕРЫ¹

А.С. Пахунов*, В.С. Житенев**, Н.Н. Брандт**, А.Ю. Чикишев***

Приведены результаты предварительных исследований образцов красочных пигментов с настенных изображений из Каповой пещеры, полученные с использованием электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом, рамановской спектроскопии, поляризационной микроскопии, а также фотографии в видимом и инфракрасном диапазонах. Основным хроматическим компонентом всех красок является гематит. Показано, что рисунки выполнены красными красками, оттенок которых зависит от размера частиц гематита, а также от присутствия угля.

Верхний палеолит, настенные изображения, палеолитическая живопись, Капова пещера, минеральные пигменты.

Введение

История изучения красочных пигментов из культурных слоев верхнепалеолитических пещерных памятников, в том числе с настенными изображениями, берет начало с момента признания подлинности монументального искусства ледникового периода. Первыми исследователями охры из культурных слоев этих памятников были А. Муассан (нобелевский лауреат в области химии), анализировавший в 1902–1903 гг. пигменты из Фон-де-Гом и Ля Мут, и В. Курти, изучавший в 1902 г. охры Ложери-О [Clottes et al., 1997, p. 37]. Ими были определены в качестве составляющих пигментов гематит, оксид марганца, кальцит и частицы кварца. В 1952 г. А. Брейль впервые произвел сравнение химического состава пигментов из слоя и с настенных изображений. Значительный прорыв в химико-физических исследованиях охры непосредственно с рисунков связан с работами П. Вандивер в конце 1970-х гг. [Vandiver, 1983]. С этого времени исследования красочных пигментов становятся одним из постоянных направлений изучения европейских верхнепалеолитических памятников с образцами монументального искусства.

В отечественной науке первые исследования минеральных пигментов связаны с работами Н.Д. Праслова на костенковских стоянках [Праслов, Галибин, 1982; Праслов, 1992, 1997]. Самая ранняя публикация результатов изучения минерального состава пигментов с настенных изображений пещерных памятников появилась в монографии В.Т. Петрина, посвященной Игнатиевской пещере [Пальчик, 1992]. Однако еще задолго до этого О.Н. Бадером было инициировано изучение красочных пигментов Каповой пещеры, но итоги, к сожалению, не были опубликованы (напр.: [Вознесенская, Гассель, 1977]). Аналогичные исследования проводились и А.В. Рюминым [1961, с. 727].

Открытие свидетельств новых форм использования охры в верхнем палеолите Южного Урала выявило острую необходимость широкого исследования минеральных красок из разных памятников региона [Житенев, 2006, 2007].

Первоначально изучение минерального состава образцов красных красок, обнаруженных в результате исследования позднеплейстоценовых слоев ряда памятников Сикияз-Тамакского пещерного комплекса (р. Ай), было связано с необходимостью сравнения охры между собой и с естественными пигментами, встречающимися на остеологических материалах и стенах карстовых полостей. После получения первых результатов аналитического изучения красочных пигментов (в том числе с использованием сканирующей электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентной спектрометрии, рентгеноструктурных методов) стала очевидной значимость сравнения образцов охры с большего числа памятников.

¹ Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект № 13-06-00277.

Предварительные результаты комплексного исследования красочных пигментов...

В связи с необходимостью увеличения сравнительного материала, помимо использования опубликованных данных, были отобраны для предварительного исследования мельчайшие образцы пигментов из Игнatieвской, Серпиевской 2 и Мурадымовской 2 пещер.

Работы в Каповой пещере

Капова пещера расположена в Бурзянском районе Республики Башкортостан, на правом берегу р. Белой, на территории ФГБУ «Государственный природный заповедник «Шульган-Таш»», и представляет собой систему залов, галерей и коридоров, расположенных на трех гипсометрических уровнях (этажах), нижний из которых занят речкой Подземный Шульган.

Изучение памятника имеет долгую историю. Уже в 1760 г. одним из участников первой научной экспедиции, посетившей пещеру, в Купольном зале была найдена «сухая человеческая голова» — по всей видимости, череп человека [Житенев, 2011, с. 464–465]. В 1896 г. экспедиция в составе Д. Соколова, Ф. Симона, И. Заневского обнаружила еще один череп человека [Там же]. Кроме того, вероятно, членами этой же экспедиции были собраны и другие материальные свидетельства посещения пещеры первобытным человеком, в частности — нуклеус янгельского типа [Матюшин, 1976, с. 194].

В 1959 г. А.В. Рюминым, сотрудником заповедника, на территории которого располагается Капова пещера, были открыты настенные красочные изображения [Александр Владимирович Рюмин..., 2009]. Систематические археологические исследования начиная с 1960 г. проводились О.Н. Бадером, В.Е. Щелинским, Т.И. Щербаковой, В.Г. Котовым, а с 2008 г. — коллективом Южно-Уральской археологической экспедиции МГУ под руководством В.С. Житенева.

В результате работ О.Н. Бадера были обнаружены и расчищены от современных граффити и кальцитовых натечных настенные изображения, но в рыхлых отложениях пещеры были найдены лишь отдельные свидетельства антропогенной деятельности (напр.: [Бадер, 1965]). Изыскания В.Е. Щелинского были направлены на изучение выразительного культурного слоя в зале Знаков (особенно с точки зрения обычно крайне бедных палеолитических слоев в пещерах Южного Урала). По древесному углю получены следующие даты: 14 680±150 л.н. (ЛЕ-3443), 13 930±300 л.н. (ГИН-4853), 15 050±100 (KN-5022), 16 010±100 (KN-5023) [Scelinsky, Sirokov, 1999, p. 73].

В 2009 г. впервые были зафиксированы *in situ* следы пребывания человека в пещере не только в палеолитическое время (в том числе голоценовый культурный слой с краниологическими и посткраниальными антропологическими материалами), но и в более поздние археологические эпохи [Житенев, 2011].

Основные работы сосредоточены в залах Купольном, Хаоса и Рисунков. В Купольном зале выявлено несколько пунктов распространения культурных слоев как позднплейстоценового, так и голоценового времени [Житенев, 2012а, б]. Следует особенно подчеркнуть, что ни в одном из 12 голоценовых культурных горизонтов, открытых в шурфе около Западной ниши Купольного зала, не было обнаружено никаких следов охры. В пачке позднплейстоценовых отложений здесь на сегодняшний день зафиксировано восемь горизонтов посещений с культурными остатками эпохи верхнего палеолита², демонстрирующих неоднократно посещение пунктов с настенными изображениями.

Основной целью изучения пигментов является определение минерального состава и рецептуры краски для выяснения и выстраивания относительной хронологии изобразительных ансамблей как внутри пещеры, так и в региональном контексте [Clottes et al., 1997, p. 41–45; Hameau et al., 2001].

В связи с отсутствием базы данных по красочным минеральным пигментам Каповой пещеры проводятся лабораторные исследования образцов, полученных как из культурных слоев, так и с настенных изображений [Pakhunov et al., 2014, p. 71]. Основными методами анализа пигментов являются рамановская спектроскопия, электронная микроскопия с рентгеновским микроанализом, поляризационная микроскопия.

История изучения минеральных пигментов в Каповой пещере

В 1961 г. А.В. Рюминым опубликована статья, в которой приводятся сведения об анализах образцов из пещеры: «Брались пробы краски с поверхности стены и под стеной на структурный

² Культурные горизонты (горизонты посещений) № 2–5 верхнепалеолитического возраста по характеру археологического материала и стратиграфическому положению хорошо соотносятся с исследованным В.Е. Щелинским в зале Знаков культурным слоем.

анализ и на анализ на железо... химический анализ показал на рисунках и под ними в глине большой процент содержания железа, что указывает на краску охру (до 1,25 % железа). В других местах, где нет рисунков, железа меньше (0,1–0,2 %)». Далее автор пишет, что «рисунки... выполнены желтой, красной и бурой охрой, а также — углем» [Рюмин, 1961, с. 727].

Спустя несколько лет с начала профессиональных научных исследований памятника о первых результатах анализа состава красок О.Н. Бадер пишет: «Химический анализ образцов краски с обеих этажей, сделанный химической лабораторией Государственной центральной художественно-реставрационной мастерской им. И.Э. Грабаря в Москве, показал, что краска состоит из красной земли (охры) со следами животного клея» [1965, с. 18]. В тексте не приводится информация о том, откуда отбирались образцы, и не указано название использовавшегося метода или группы методов анализа.

Позднее были опубликованы новые отрывочные сведения: «Прежде исследователи считали, что рисунки в Каповой пещере сделаны красной глиной, подтеки которой в изобилии встречаются на стенах залов... Первобытный художник использовал в своей работе не глину, а совсем иные вещества минерального происхождения. Причем, как оказалось, вещества эти в самой пещере не встречаются. Отдельные образцы этой краски были найдены на берегу реки Белой...» [Вознесенская, Гассель, 1977, с. 28].

В процессе работ экспедиции В.Е. Щелинского особое внимание уделялось визуальному анализу цвета красок. «Охра рисунков пещеры двух, может быть, трех разновидностей. Для основной массы изображений использована красная охра. Однако несколько рисунков сделаны другой, более темной фиолетово-коричневой охрой»; «...в слое найдена минеральная краска... Это оказалась охра красного и фиолетово-коричневого цвета, несомненно, сходная с охрой рисунков на стенах пещеры» [Щелинский, 1990, с. 49].

В 2000-х гг. появилось несколько новых работ, посвященных результатам исследований пигментов из Каповой пещеры. Анализировались следующие образцы: сколы красочного слоя, следы краски на обломках известняка, бурые железняки и «глинистые охры», найденные в районе пещеры. Использовались методы рентгенофлуоресцентного анализа, инфракрасной спектроскопии (ИК) и «спектрального полуколичественного анализа». Данные ИК-спектроскопии не подтвердили наличие связующих веществ в краске с «палитры № 2». Проведенное авторами сравнение результатов полуколичественного анализа предоставленных в лаборатории Эрмитажа и ВСЕГЕИ образцов показало большую разнородность состава красок [Котов и др., 2004, с. 69].

Одним из наиболее широко применяемых для изучения состава красок любого времени методов является КР спектроскопия. Об использовании данного метода для исследования минерального состава красок из Каповой пещеры сообщается в отдельной работе [Морозов, Ляхницкий, 2010, с. 356, 357]. Авторами были проанализированы два образца фрагментов кальцита со следами краски из зала Хаоса. В образцах обнаружены гематит и рутил. При анализе спектра второй палитры, вероятно, ошибочно определен гематит. Приведенный в работе спектр визуально соответствует гетиту (характерная линия на частоте 393). Также в приведенных спектрах не определен кальцит (линия на частоте 1086).

В настоящее время перед научным коллективом Южно-Уральской археологической экспедиции МГУ стоят следующие задачи:

1. Определить и провести сравнительный анализ минерального состава красок рисунков и образцов из культурного слоя.
2. Определить технологию обработки и по возможности источники исходного сырья, использовавшегося для приготовления красок.
3. Изучить технологию нанесения красок на стену.
4. Оценить состояние сохранности рисунков.

Проведенные ранее исследования не позволяют решить поставленные задачи.

Выбор рисунка для отбора проб

Работы проводились в первую очередь с рисунками, границы которых четко видны. Перед отбором образцов выполнялась исследовательская фотосъемка рисунков в видимом диапазоне и в отраженных инфракрасных лучах. В результате рисунки были разделены на два класса — прозрачные и непрозрачные для инфракрасных лучей. Использовалась как традиционная техника съемки одним кадром, так и мозаичная фотосъемка [Ford, 2005, p. 65; Gunn et al., 2010, p. 131], позволившая получить высокодетализированные изображения целых панно и отдельных

Предварительные результаты комплексного исследования красочных пигментов...

рисунков. Для определения состава красок и их сравнительного анализа были отобраны образцы красочного слоя непосредственно с рисунков, принадлежащих к обоим классам.

Отбор образцов

Отбор образцов осуществлялся с использованием медицинского глазного скальпеля и препаровальной иглы. Место выбиралось с учетом особенностей микрорельефа стены: предпочтение отдавалось границам трещин и утратам красочного слоя, а также местам отбора проб предыдущими исследователями.

Образцы помещались в стерильные пробирки типа Эппендорф. Средняя площадь отбора составляла порядка 2–3 мм². Место отбора пробы отмечалось на схеме и фиксировалось с использованием компактной фотокамеры.

Принципы нумерации образцов были выработаны в процессе подготовки к отбору проб, затем эти номера использовались как названия файлов при проведении аналитических исследований. Применялась порядковая нумерация образцов.

Методы и материалы

Во время полевых работ и лабораторных исследований использовались следующие методы и материалы.

Фотосъемка в видимом и ИК-диапазоне

Фотосъемка в видимом и ИК-диапазоне проводилась с использованием модифицированной фотокамеры Canon 500D [Verhoeven, 2008, p. 3095] и стандартного зум-объектива со стабилизатором изображения Canon EF 18-55/3,5–5,6 IS. Камера устанавливалась на штативе ортогонально к плоскости рисунка. При съемке в инфракрасном свете использовался фильтр B+W 093 IR. Изготовленный из стекла Schott RG830, данный фильтр полностью пропускает излучение в диапазоне длин волн от 930 до 1700 нм [Schott RG830..., 2008, p. 1]. Для освещения применялся светодиодный источник излучения с максимумом испускания 960 нм. При съемке в видимом диапазоне использовались фильтр B+W 486 UV/IR Blocking, отражающий ИК- и УФ-излучение, и светодиодный источник излучения, испускающий свет в видимом диапазоне с цветовой температурой 5500 К.

Полученные RAW-файлы [Verhoeven, 2010, p. 2010] конвертировались в изображения в формате TIFF с глубиной цвета 8 бит в программе RPP. Коррекция цветовой температуры и экспозиции осуществлялась с использованием цветовой мишени X-Rite Colorchecker Passport [The AIC Guide to Digital Photography..., 2008, p. 65, 67].

Микросъемка образцов

Съемку проводили с использованием стереомикроскопа Stemi с подключенной к нему фотокамерой Canon CamPS с матрицей 10 Мп. Цветокоррекция выполнялась в программе Photoshop CS6 с использованием кривых в цветовом пространстве Lab.

Образцы помещались в крышку пробирки, что позволило избежать стадии их извлечения. Съемка проводилась при цветовой температуре 5500 К, в кадр программно включалась мера.

Поляризационная микроскопия

Фрагмент образца переносился с использованием препаровальной иглы на предметное стекло в каплю канадского бальзама и накрывался покровным стеклом. Исследование в проходящем поляризованном свете проводилось с использованием микроскопа ПОЛАМ Р-212 (ЛОМО, Санкт-Петербург) в стандартной комплектации. Применялись объективы 9x и 60x. Данный метод был вспомогательным и прежде всего позволил охарактеризовать размеры и морфологию частиц пигмента.

КР спектроскопия

Измерения рамановских спектров проводились на конфокальном рамановском микроскопе DXR Raman Microscope. В качестве источника возбуждения использовалось излучение диодного лазера на длине волны 780 нм. Мощность излучения на образце варьировалась в диапазоне 1–15 мВт. Измерения проводились в диапазоне 50–3500 см⁻¹. Спектральное разрешение составляло 5 см⁻¹. Излучение фокусировалось на образец с помощью длиннофокусного объектива Olympus LMPlan FLN 50X/0,50 BD. Диаметр перетяжки на образце был равен 1,1 мкм. При необходимости из измеренных спектров вычитался широкополосный фон по методике, описанной в работе [Brandt et al., 2006, p. 289]. Определение спектральных компонент осуществлялось с помощью спектральных баз микроскопа и по литературным данным.

Использование метода рамановской спектроскопии позволило провести анализ без разрушения образцов, в отличие от порошковой рентгеновской дифракции, требующей перетирания образца, что приводит к потере информации о его стратиграфии и морфологии.

Подготовка образцов отсутствовала: использование длиннофокусного объектива с большим рабочим отрезком позволило проводить анализ непосредственно из пробирки, в которую помещался образец в процессе отбора, без его извлечения. В процессе анализа фиксировались все места измерения.

Первоначально проводился быстрый скрининг образцов с целью определения минерального состава как можно большего числа образцов, что потребовало сократить время накопления каждого спектра до 1–2 мин. На втором этапе время одного измерения было увеличено до 3–5 мин, это дало возможность получить спектры с большим отношением сигнал/шум.

Сканирующая электронная микроскопия с рентгеновским микроанализом

Образцы высушивались на воздухе в течение суток, после чего размещались на токопроводящий углеродистый скотч под бинокулярным микроскопом. Схема расположения образцов зарисовывалась от руки. После сушки проводилось напыление углеродом. Толщина напыления составляла порядка 20 нм.

Электронно-зондовый микроанализ, включающий получение изображений исследуемых объектов во вторичных и отраженных (обратно рассеянных) электронах при увеличениях до 4000х, а также рентгеноспектральный микроанализ проводились на цифровом электронном сканирующем микроскопе Tescan VEGA-II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450. Изображения во вторичных электронах использовались для оценки размеров частиц пигмента, а изображения в обратно рассеянных — для анализа морфологии образцов.

Исследования выполнялись при ускоряющем напряжении 20 кВ, рабочее расстояние — 25 мм. Съемка микрофотографий осуществлялась главным образом в режиме обратно-рассеянных электронов с вещественным контрастом (BSE — back-scattered electrons).

Анализ элементного состава проводился по площади образца при увеличении 500х. Полученные данные обрабатывались с использованием методов математической статистики в программе KNIME [Berthold et al., 2008, p. 319].

Описание образцов

Настенные изображения выполнены красной краской. Выделяются две основные группы рисунков: светло-красные (Munsell 10R 4/6), расположенные преимущественно на втором этаже пещеры, и вишневого цвета (Munsell 5R 3/4)³. На некоторых рисунках эти краски присутствуют одновременно.

В основном образцы представляли собой кристаллическую массу различной твердости от белого до бордового цвета, в зависимости от состава.

Результаты исследований и обсуждение

По наблюдению научного сотрудника заповедника «Шульган-Таш» О.Я. Червяцовой, в пещере гидрологический и микроклиматический режимы отличаются на разных этажах и в разных залах. Рисунки в течение года могут как находиться в сухом состоянии, так и постоянно увлажняться, что оказывает влияние на процессы коррозии и современного минералообразования. В зависимости от гидрологического и микроклиматического режимов отлагается кальцит различной кристаллической структуры [Chalmin et al., 2008, p. 427]. В наших образцах (рис. 1) кальцит может формировать прозрачные (PS19, 31) и непрозрачные слои (PS24, 28), а также кристаллизоваться в виде параллельно-шестоватых агрегатов (PS26) или игольчато-волоконистого кальцита (PS6) [Червяцова, Пахунов, 2014, с. 8].

Фотосъемка в отраженных инфракрасных лучах

По результатам фотосъемки рисунков в видимом свете и в отраженных инфракрасных лучах их можно разделить на две группы: прозрачные (рис. 2) и непрозрачные (рис. 3) для инфракрасного света, что связано с содержанием угля в образцах [Pakhunov et al., 2014]. При съемке отдельных рисунков были отмечены линии (показаны на фотографиях стрелками), выполненные углеродсодержащим материалом, проходящие по границам красочного слоя. Такого рода линии зафиксированы на изображениях лошадей (рис. 2, 3). Оба рисунка расположены в зале Хаоса. Также на рисунке лошади (композиция «Лошади и знаки») в зале Хаоса было отмечено, что в инфракрасном свете линии ноги выглядят тоньше, чем на фотографии в видимом свете

³ Цвет определялся по атласу Munsell Rock Color Chart.

Предварительные результаты комплексного исследования красочных пигментов...

(рис. 4). Это может быть связано с тем, что рисунок был подновлен, при этом использовалась краска без угля. При визуальном осмотре были обнаружены два слоя краски: нижний темно-красного цвета и верхний красновато-оранжевого. На верхнем слое, как и между красочными слоями, присутствует слой кальцита. Данная композиция требует дальнейшего изучения — прежде всего анализа микростратиграфии отдельных изображений.

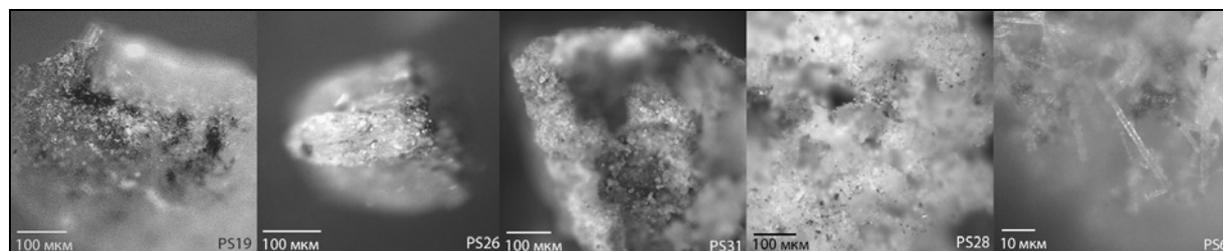


Рис. 1. Микрофотографии образцов PS19, 26, 31, 28 и 6.



Рис. 2 и 3. Изображения в видимом свете и в отраженных инфракрасных лучах.

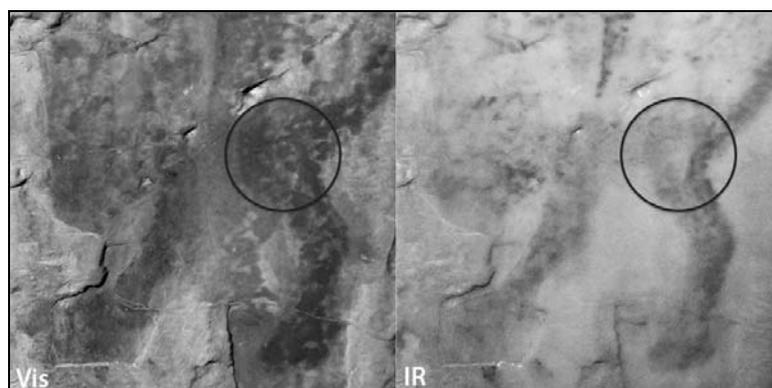


Рис. 4. Изображение фрагмента рисунка лошади.

Электронная микроскопия с рентгеновским микроанализом

Исследованные образцы существенно различаются по морфологии. Электронно-микроскопические исследования позволили оценить особенности микрокристаллического строения образцов. Полупрозрачные слои кальцита могут быть сформированы как параллельно-шестоватыми агрегатами (PS26), так и плотным слоем кальцита (PS19). Съемка в режиме вторичных электронов (BSE) позволила провести оценку размеров частиц гематита. В отдельных случаях частицы достигают 10 мкм, в других — частицы гематита не различимы и об их присутствии можно судить только по данным элементного анализа.

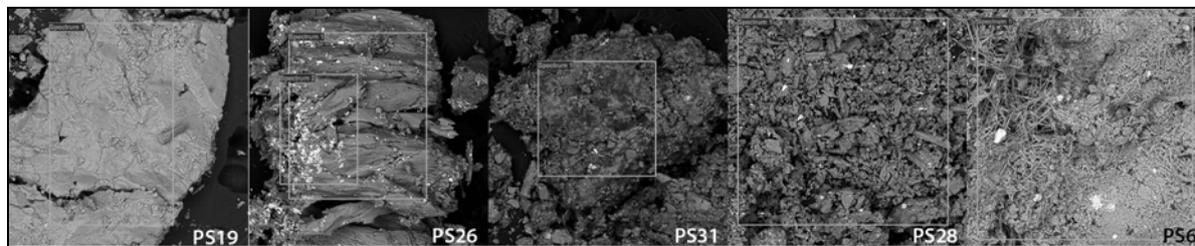


Рис. 5. Изображения образцов PS19, 26, 31, 28 и 6 во вторичных электронах.

Результаты анализа по площади в весовых процентах оксидных форм представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты элементного анализа образцов в весовых процентах

№ образца	№ рисунка	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO ₂	Fe ₂ O ₃
Зал Купольный										
PS2	6-1	1,2	4,1	9,9	—	0,5	77,5	—	—	6,9
PS3	6-1	—	0,9	2,0	—	—	93,2	—	—	3,9
PS4	6-1	—	—	1,3	—	—	96,1	—	—	2,7
Зал Знаков										
PS6	9-1	—	4,0	9,2	—	0,7	77,0	—	—	9,0
PS8	9-1	—	8,0	16,3	—	1,2	60,5	—	—	14,0
PS9	9-3	1,0	3,9	7,8	—	0,7	84,0	0,4	—	2,1
PS10	9-2	1,1	11,3	31,6	—	1,7	35,4	—	—	18,8
PS16	19-6	—	2,7	5,5	—	—	85,2	—	—	6,7
Зал Хаоса										
PS17	20-1	—	20,8	22,3	—	—	36,7	—	—	20,2
PS19	20-1	—	1,5	2,7	—	—	94,2	—	—	1,6
PS20	20-1	1,2	5,6	17,7	—	0,8	70,5	—	—	4,1
PS22	20-2	1,0	4,3	14,5	—	1,1	74,4	—	—	4,7
PS23	20-2	—	25,3	33,0	—	—	7,7	2,5	—	31,4
PS24	20-5	—	1,5	2,7	1,3	0,5	92,3	—	—	1,7
PS26	22-1	—	—	2,9	—	—	64,3	—	—	32,8
PS27	22-3	—	1,4	1,6	—	—	95,6	—	—	1,4
PS28	22-3	—	0,9	0,7	—	—	94,5	—	—	3,9
PS29	20-6	—	7,6	11,9	—	—	62,9	—	—	17,6
Зал Рисунков										
PS31	1-1	1,0	14,6	38,3	4,0	1,8	25,6	—	0,6	14,2
PS32	1-1	0,8	22,8	34,0	0,4	0,9	5,3	1,5	—	34,3
PS33	1-6	2,0	13,8	45,4	0,9	1,4	23,4	1,5	—	11,7
PS34	1-8	4,2	13,3	41,3	1,6	2,0	7,6	—	0,1	29,8
PS35	2-3	0,5	3,2	8,2	—	0,6	81,4	—	—	6,2
PS36	2-1	—	4,1	12,7	—	0,9	79,0	—	—	3,4
PS37	2-3	1,0	6,5	33,4	1,5	1,5	43,3	—	0,6	12,2
PS38-1	2-4	—	9,6	50,9	—	1,9	23,3	—	—	14,3
PS38-2	2-4	1,7	13,1	49,5	0,7	2,1	19,9	1,0	1,0	9,9

Примечание. Номера рисунков даны по [Ляхницкий и др., 2013, с. 37–55].

Измерения выполнялись на неподготовленных образцах, что позволило провести анализ их морфологии, поэтому полученные результаты являются полуколичественными. Однако для

Предварительные результаты комплексного исследования красочных пигментов...

задачи классификации важно отметить присутствие или отсутствие характерных элементов, таких как титан и марганец, достоверно определенных в образцах.

Проведение анализа по площади позволило получить усредненные данные по составу образцов. Для анализа полученных данных использовался метод нечеткой кластеризации С-средних [Baxter, 2006, p. 678]. Образцы были сгруппированы в три кластера (табл. 2).

Таблица 2

Результаты кластеризации

Номер кластера	Зал Купольный	Зал Знаков	Зал Хаоса	Зал Рисунков
I		PS8	PS20, 26, 29	
II		PS10	PS17, 23	PS31, 32, 33, 34, 37, 38,
III	PS2, 3, 4	PS6, 8, 9, 16	PS19, 22, 24, 27, 28	PS35, 36

Образцы из второго кластера (преимущественно рисунки с верхнего этажа пещеры) содержат большое количество кремния, алюминия, железа. Также большинство образцов из этого кластера содержат титан и марганец. Данные компоненты встречаются в пещере: марганец-содержащие конкреции были обнаружены на стене в зале Хаоса, оксид титана может быть примесью в глинистых минералах, покрывающих стены верхнего этажа, поэтому данные компоненты, вероятно, относятся исключительно к субстрату, а не к красочному слою. Первый кластер включает образцы с меньшим относительно образцов из второго кластера содержанием алюминия и кремния и большим — кальция. Для образцов из третьего кластера характерно небольшое содержание алюминия и кремния. Железа на порядок больше в образцах, отнесенных к первому кластеру, относительно третьего. В основном эти рисунки выполнены по натечным корам и отличаются большей толщиной красочного слоя.

Полученные данные о принадлежности образцов из зала Рисунков исключительно ко второму и третьему кластеру позволяют предположить неоднородность состава образцов по этажам. Это может быть связано как с применением разных красочных материалов, так и с различным составом кор выветривания.

Анализ изображений образцов во вторичных электронах позволил выделить два класса красок, содержащих частицы гематита разного размера: пластинчатые кристаллы до 10 мкм и сферические частицы менее 1 мкм. Крупные пластинчатые частицы гематита лежат на поверхности образца и хорошо заметны уже при небольшом увеличении ввиду разницы в атомных весах железа и компонентов субстрата. Эти частицы также видны в оптический микроскоп — они имеют хорошо отражающую поверхность, обуславливающую характерный блеск образца.

Размер частиц гематита влияет на цвет краски: пластинчатые кристаллы были обнаружены в большинстве образцов вишневого цвета (Munsell 5R 3/4), в то время как для рисунков светло-красного цвета (Munsell 10R 4/6) характерно присутствие мелких частиц [Mastrotheodoros et al., 2010, p. 52].

КР спектроскопия

В образцах были определены следующие основные компоненты: гематит, гетит, кальцит, уголь. В некоторых образцах были обнаружены анатаз и кварц. Данный набор характерен для палеолитических красок из памятников Франко-Кантабрии [Smith et al., 1999, p. 349–353; Clottes, 1993, p. 231; Edwards et al., 2000, p. 249].

Гематит

Как уже было отмечено, гематит встречается в образцах в двух формах: в виде мелких сферических частиц порядка 1 мкм в диаметре и пластинчатых кристаллов размером до 10 мкм. По рамановскому спектру оба типа частиц однозначно идентифицируются как гематит по характерным линиям 224s, 244m, 291vs, 408s, 498m, 609s и 1311 см⁻¹ [Hernanz et al., 2006, p. 1058].

Гетит

Гетит был обнаружен в ряде образцов по характерным линиям 118 m, 203 w, 241 w, 299 m, 393 s, 553 ms см⁻¹ [Ospitali et al., 2006, p. 1066]. Так как в образцах общее количество частиц гетита невелико, мы предположили, что эти частицы попали в образец со стены, имеющей желтое окрашивание.

Уголь

Добавки угля были обнаружены в ряде образцов по присутствию широких линий, центрированных около 1330 и 1580 см⁻¹ [Smith et al., 1999, p. 351; Bonneau, 2012, p. 290]. Также эти линии присутствуют в спектрах некоторых образцов хроматических пигментов. Нами не были обнаружены

линии, характерные для Mn-содержащих минералов, широко использовавшихся в качестве черных красок в палеолитическом искусстве [Chalmin et al., 2006, p. 215; Ospitali et al., 2006, p. 1068].

Кальцит

Пещера заложена в известняках, поэтому кальцит в различных формах является наиболее часто встречающимся компонентом в отобранных образцах. Интенсивные линии кальцита 151s, 292s, 711s и 1086s cm^{-1} [Goodall et al., 2009, p. 2619] присутствуют в спектрах, снятых в различных точках большинства образцов. Линии 1436w и 1746w cm^{-1} отмечены в образцах, содержащих исключительно кальцит [Behrens et al., 1995, p. 990].

Анатаз

По данным рамановской спектроскопии, анатаз (характерная линия 138 cm^{-1}) содержится в образцах PS10, 31, 34, 35 [Tompsett et al., 1995, p. 59; Murad, 1997, p. 205].

Кварц

Кварц был определен как один из компонентов в образцах PS35, 37, 39 по характерной линии 464 cm^{-1} [Edwards et al., 2000, p. 249; Hernanz et al., 2008, p. 978; Prinsloo et al., 2008, p. 648].

Результаты анализа представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты определения минералов в образцах методом КР-спектроскопии

	Зал Купольный	Зал Знаков	Зал Хаоса	Зал Рисунков
Гематит	PS2, 3, 4, 6	PS6, 7, 8, 9, 10, 16	PS17, 19, 24, 26, 27, 28, 29	PS31, 33, 34, 35, 37, 38, 39
Гетит	PS6	PS7, 8	PS29	PS38
Уголь	PS3, 4, 6	PS6, 8, 9, 10, 16	PS24, 26	PS31, 33, 38
Кальцит	PS2, 3, 4, 6	PS6, 7, 8, 9, 10, 16	PS17, 19, 24, 26, 27, 28, 29	PS31, 33, 35, 37, 38, 39
Анатаз		PS10		PS31, 34, 35
Кварц				PS35, 37, 39

Абсолютное большинство рисунков в Каповой пещере выполнены красной краской, в состав которой входит гематит (рис. 6). Различные оттенки в цвете рисунков могут быть обусловлены, наряду с разным размером частиц гематита, добавками угля (о наличии древесного угля в красной краске по археологическим материалам см.: [Житенев, 2011, 2012б]). Присутствие в образцах из зала Рисунков анатаза и кварца может быть свидетельством использования красной охры (краски, в состав которой входят глинистые минералы); вместе с тем они могут быть компонентами субстрата, наряду с гетитом. При определении цветов красок было отмечено, что в них нет желтой компоненты, что может являться подтверждением отсутствия в составе гетита [Schwertmann, 1982, p. 209]. В настоящее время у нас недостаточно данных для однозначного определения происхождения всех обнаруженных компонентов красок.



Рис. 6. Капова пещера, зал Купольный, рисунок «Решетка». Фото А. Пахунова, 2014 г. (см. также на задней стороне обложки данного издания).

Предварительные результаты комплексного исследования красочных пигментов...

Цветные иллюстрации и таблица с результатами кластеризации доступны в сопроводительных материалах к статье [Пахунов, Житенев, 2014].

Заключение

Во время полевого сезона 2013 г. было произведено визуальное обследование пещеры, выполнена фотосъемка рисунков в видимом и инфракрасном диапазоне и осуществлен отбор образцов, которые изучались с использованием различных химико-аналитических методов.

Использование фотосъемки в отраженных инфракрасных лучах позволило провести первичную классификацию рисунков перед отбором образцов по содержанию в составе красок угля, а также обнаружить рисунок, который был «подновлен» в доисторическую эпоху.

Рисунки выполнены по четырем типам поверхностей — полупрозрачному или непрозрачному кальциту, параллельно-шестоватым агрегатам кальцита; кроме того, краски могут быть ассоциированы с игольчато-волокнистым кальцитом, что характеризует разные гидрологические и микроклиматические условия внутри пещеры и объясняет различное состояние сохранности рисунков.

Основным компонентом красок всех рисунков является гематит, других хроматических компонентов не обнаружено. По составу образцы с рисунков первого и второго этажей неоднородны, в образцах со второго этажа отмечен большой процент алюмосиликатной фракции. Различный цвет рисунков, отмечавшийся всеми исследователями, может быть обусловлен как размером частиц гематита, так и наличием угля в составе красок. Это позволяет предположить, что художниками использовались различные рецепты приготовления красок и, возможно, разное сырье.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Александр Владимирович Рюмин: История открытия палеолитической живописи пещеры Шульган-Таш в рукописях и документах. Уфа: Информреклама, 2009. 212 с.
- Бадер О.Н. Каповая пещера: Палеолитическая живопись. М.: Наука, 1965. 35 с.
- Вознесенская Т., Гассель А. Второй цвет Каповой пещеры // Знание — сила. 1977. № 3. С. 77.
- Житенев В.С. Череп пещерного медведя с нарезками и следами охры из пещеры Сикияз-Тамак I (Южный Урал) // Современные проблемы археологии России: Материалы ВАС. Новосибирск, 2006. Т. 1. С. 201–203.
- Житенев В.С. Верхний палеолит бассейна реки Ай (Южный Урал): Перспективы исследований // XVII Урал. археол. совещание: Материалы науч. конф. Екатеринбург, 2007. С. 92–93.
- Житенев В.С. Антропологические материалы из южно-уральских пещерных памятников с настенными изображениями: К постановке проблемы // Палеолит и мезолит Восточной Европы: Сб. ст. в честь 60-летия Х.А. Амирханова. М.: ИА РАН, 2011. С. 462–472.
- Житенев В.С. Капова пещера — многослойный памятник археологии: Предварительное сообщение // Первобытные древности Евразии: К 60-летию А.Н. Сорокина. М.: ИА РАН, 2012а. С. 155–178.
- Житенев В.С. Новые исследования свидетельств художественной деятельности в Каповой пещере // КСИА. 2012б. Вып. 227. С. 304–313.
- Котов В.Г., Ляхницкий Ю.С., Пиотровский Ю.Ю. Методика нанесения и состав красочного слоя рисунков пещеры Шульган-Таш (Каповой) // Уфим. археол. вестн. 2004. Вып. 5. С. 65–71.
- Ляхницкий Ю.С., Минников О.А., Юшко А.А. Рисунки и знаки пещеры Шульган-Таш (Капова): Каталог изображений. Уфа: Китап, 2013. 288 с.
- Матюшин Г.Н. Мезолит Южного Урала. М.: Наука, 1976. 367 с.
- Морозов М.В., Ляхницкий Ю.С. Рамановская спектроскопия палеолитических охр Каповой пещеры (Южный Урал, Россия) // Современная минералогия: От теории к практике: Материалы XI Съезда РМО. СПб., 2010. С. 355–357.
- Пальчик Н.А. Рентгенографическое исследование образцов красок и пород из Игнatieвской пещеры // В.Т. Петрин. Палеолитическое святилище в Игнatieвской пещере на Южном Урале. Новосибирск: Наука, 1992. С. 163–164.
- Пахунов А.С., Житенев В.С. Предварительные результаты комплексного исследования красочных пигментов настенных изображений Каповой пещеры: Сопроводительные материалы. 2014 [Электрон. ресурс]. Режим доступа: <http://csqslab.ru/CaveArt/Vestnik>.
- Праслов Н.Д., Галибин В.А. Палеолитические краски // Палеолит Костенковско-Борщевского района на Дону: 1879–1979: Некоторые итоги полевых исследований. Л.: Наука, 1982. С. 257–259.
- Праслов Н.Д. Использование красок в палеолите // КСИА. 1992. Вып. 206. С. 95–100.
- Праслов Н.Д. Краски в палеолитическом искусстве // Пещерный палеолит Урала: Материалы междунар. конф. 9–15 сент. 1997 г. Уфа, 1997. С. 81–84.

- Рюмин А.В.* Пещерная живопись позднего палеолита на Южном Урале // *Archelogicki rozhledy*. XIII. 1961. Т. 5. С. 712–731.
- Червяцова О.Я., Пахунов А.С.* Нитевидные микрокристаллы кальцита и их роль в формировании спелеотем в различных гипергенных условиях (на примере пещеры Шульган-Таш, Южный Урал) // *Спелеология и карстология*. 2013. № 11. С. 5–20.
- Щелинский В.Е.* Настенная живопись Каповой пещеры на Южном Урале: (Датировка, размещение, культурная принадлежность) // *Проблемы изучения наскальных изображений в СССР*. М., 1990. С. 47–55.
- Baxter M.J.* A review of supervised and unsupervised pattern recognition in archaeometry // *Archaeometry*. 2006. Vol. 48. P. 671–694.
- Behrens G. et al.* Raman spectra of vateritic calcium carbonate // *Spectroscopy letters*. 1995. Vol. 28. № 6. P. 983–995.
- Berthold M.R. et al.* KNIME: The Konstanz information miner. Springer Berlin Heidelberg, 2008. P. 319–326.
- Bonneau A., Pearce D.G., Pollard A.M.* A multi-technique characterization and provenance study of the pigments used in San rock art, South Africa // *Journ. of Archaeol. Science*. 2012. Vol. 39. № 2. P. 287–294.
- Brandt N.N.* Optimization of the rolling-circle filter for Raman background subtraction // *Applied spectroscopy*. 2006. Vol. 60. № 3. P. 288–293.
- Chalmin E. et al.* Minerals discovered in paleolithic black pigments by transmission electron microscopy and micro-X-ray absorption near-edge structure // *Applied Physics A*. 2006. Vol. 83, № 2. P. 213–218.
- Chalmin E. et al.* Microanalysis and synthesis of calcite. Growth mechanisms on prehistoric paintings in the Large Cave, Arcy-sur-Cure (Yonne, France) // *X-Ray Spectrometry*. 2008. Vol. 37. № 4. P. 424–434.
- Clottes J.* Paint analyses from several Magdalenian caves in the Ariège region of France // *Journ. of Archaeol. Science*. 1993. Vol. 20. № 2. P. 223–235.
- Clottes J. et al.* New Laboratory Techniques and Their Impact on Paleolithic Cave Art // M. Conkey, O. Soffer, D. Stratmann, N.G. Jablonski (eds.) *Beyond Art: Pleistocene Image and Symbol*. Memoirs of the California Academy of Sciences. № 23. SF, 1997. P. 37–52.
- Edwards H.G.M., Newton E.M., Russ J.* Raman spectroscopic analysis of pigments and substrata in prehistoric rock art // *Journ. of Molecular Structure*. 2000. Vol. 550. P. 245–256.
- Ford B.* High-resolution digital photomosaic recording of rock-art // *Australian Aboriginal Studies*. 2005. № 2. P. 65.
- Goodall R.A. et al.* Prehistoric hand stencils at Fern Cave, North Queensland (Australia): Environmental and chronological implications of Raman spectroscopy and FT-IR imaging results // *Journ. of Archaeol. Science*. 2009. Vol. 36. № 12. P. 2617–2624.
- Gunn R.G. et al.* A Method to Visually Rationalise Superimposed Pigment Motifs // *The Journ. of the Australian Rock Art Research Association (AURA)*. 2010. Vol. 27. № 2. P. 131–136.
- Hameau Ph. et al.* Analyse de la peinture de quelques sites postglaciaires du Sud-Est de la France // *L'Anthropologie*. 2001. Vol. 105. P. 611–626.
- Hernanz A., Gavira-Vallejo J.M., Ruiz-López J.F.* Introduction to Raman microscopy of prehistoric rock paintings from the Sierra de las Cuerdas, Cuenca, Spain // *Journ. of Raman Spectroscopy*. 2006. Vol. 37. № 10. P. 1054–1062.
- Hernanz A. et al.* A comprehensive micro-Raman spectroscopic study of prehistoric rock paintings from the Sierra de las Cuerdas, Cuenca, Spain // *Journ. of Raman Spectroscopy*. 2008. Vol. 39. № 8. P. 972–984.
- Mastrotheodoros G., Beltsios K.G., Zacharias N.* Assessment of the production of antiquity pigments through experimental treatment of ochres and other iron based precursors // *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*. 2010. Vol. 10. № 1. P. 37–59.
- Murad E.* Identification of minor amounts of anatase in kaolins by Raman spectroscopy // *American Mineralogist*. 1997. Vol. 82. № 1. P. 203–206.
- Ospitali F., Smith D.C., Lorblanchet M.* Preliminary investigations by Raman microscopy of prehistoric pigments in the wall-painted cave at Roucadour, Quercy, France // *Journ. of Raman Spectroscopy*. 2006. Vol. 37. № 10. P. 1063–1071.
- Pakhunov A., Brandt N., Chikishev A.* Raman Microscopy and IR Imaging of the Paleolithic Paintings from Kapova Cave, Southern Ural, Russia // *Abstracts of Workshop on the Conservation of the Subterranean Cultural Heritage*. S.: IRNAS CSIC, 2014. P. 71.
- Prinsloo L.C. et al.* The first Raman spectroscopic study of San rock art in the Ukhahlamba Drakensberg Park, South Africa // *Journ. of Raman spectroscopy*. 2008. Vol. 39. № 5. P. 646–654.
- Scelinsky V.E., Sirokov V.N.* Hohlenmalerei im Ural: Kapova und Ignatievka; die altsteinzeitlichen Bilderhöhlen im südlichen Ural. Sigmaringen: Thorbecke, 1999. 171 p.
- Schott RG830 Data sheet* // Schott Advanced optics download library. Official website [Электрон. ресурс]. Режим доступа: http://www.us.schott.com/advanced_optics/english/download/schott_longpass_rg830_2008_us.pdf.
- Schwertmann U., Murad E., Schulze D.G.* Is there Holocene reddening (hematite formation) in soils of axeric temperate areas? // *Geoderma*. 1982. Vol. 27. № 3. P. 209–223.
- Smith D.C., Bouchard M., Lorblanchet M.* An initial Raman microscopic investigation of prehistoric rock art in caves of the Quercy District, SW France // *Journ. of Raman spectroscopy*. 1999. Vol. 30. № 4. P. 347–354.

Предварительные результаты комплексного исследования красочных пигментов...

Tompsett G.A. et al. The Raman spectrum of brookite, TiO₂ (PBCA, Z=8) // Journ. of Raman Spectroscopy. 1995. Vol. 26. № 1. P. 57–62.

The AIC Guide to Digital Photography and Conservation Documentation / Ed. by J. Warda; American Inst. for Conservation of Historic and Artistic Works. Washington, DC, 2008. 224 p.

Vandiver P. Paleolithic pigments and processing / Massachusetts Inst. of Technology, Department of Materials Science and Engineering. 1983. 516 p.

Verhoeven G. Imaging the invisible using modified digital still cameras for straightforward and low-cost archaeological near-infrared photography // Journ. of Archaeol. Science. 2008. Vol. 35. № 12. P. 3087–3100.

Verhoeven G.J.J. It's all about the format — unleashing the power of RAW aerial photography // Intern. Journ. of Remote Sensing. 2010. Vol. 31. № 8. P. 2009–2042.

**Москва, Российский государственный гуманитарный университет*
science@pakhunov.com

***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*
tasober@mail.ru

****Международный учебно-научный лазерный центр*
МГУ им. М.В. Ломоносова
ach58@yandex.ru

The paper quotes preliminary investigation results regarding samples of coloured pigments in the mural paintings of Kapova cape, obtained using electron microscopy with X-ray microanalysis, Raman spectroscopy, polarization microscopy, as well as photography in the visible and infra-red band. It is hematite composing the main chromatic component of all colours. It was demonstrated that the pictures were made in red colours which shade depends on hematite particle sizes and presence of coal.

Upper Paleolithic, mural paintings, Paleolithic painting, Kapova cave, mineral pigments.