



О СВЯЗИ СОСТАВА КРАСНОЙ КРАСКИ И ЕЕ ОТТЕНКА: РИСУНКИ КАПОВОЙ ПЕЩЕРЫ И ИЗОБРАЖЕНИЯ НА ПЛИТАХ КАРАКОЛА

А.С. Пахунов

Институт археологии РАН, Москва, Россия
science@pakhunov.com

Аннотация. В статье рассматриваются первичные результаты анализа и использования референсной коллекции пигментов с целью определения типа пигмента на памятниках наскального искусства. Коллекция содержит набор пигментов желтого, красного, коричневого и черного цветов, преимущественно минерального происхождения. Цвет красок определяется тем, какой пигмент использовали для их приготовления, а также какова была технология его подготовки, применялись ли перетирающие, смешивающие, обжиги. Изучение образцов из коллекции пигментов с использованием энергодисперсионной спектроскопии показало, что красные охры содержат относительно небольшое количество железа – менее 12% ат, тогда как образцы из группы гематитов (как природных, так и синтетических) – порядка 40% ат. Также имеются различия в их цвете – при трансформации цифрового изображения из пространства RGB в HSB анализ канала цветового тона (hue) показал, что при яркости менее 30% образец относится к гематитам, а при высокой яркости к охрам. Таким образом, используя исключительно цифровое изображение, исследователи имеют возможность определить, выполнено оно красной охрой или гематитом, а при наличии нескольких изображений на плоскости, при условии одинакового состояния сохранности, разделить их по составу. В работе показана взаимосвязь цвета краски и ее состава на примере двух памятников – Каповой пещеры и погребений каракольской культуры. В Каповой пещере были зафиксированы рисунки, выполненные как охрой, так и гематитом. На примере плит из погребений каракольской культуры было показано, что различия в цвете красок, определенные путем сравнения рисунков с выкрасками пигментов из референсной коллекции, обусловлены различными источниками сырья пигментов, использовавшегося при декорировании разных погребений.

Ключевые слова: археология, наскальные изображения, пигменты, цвет, анализ изображений

Цвет краски зависит прежде всего от цвета пигмента, который определяется различными факторами, основными из которых являются минеральный состав и крупность частиц пигмента. В наскальном искусстве наиболее распространенным минералом, дающим набор цветов от светло-красного до фиолетового и почти черного, является гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Основным желтым пигментом является гё-

Пахунов Александр Сергеевич – младший научный сотрудник Центра палеоискусства ИА РАН. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №17-29-04172.

тит (α -FeOOH), который в чистом виде применялся достаточно редко, однако присутствие в смеси гётита смещает цвет краски в желтую область. При термической обработке желтые железосодержащие пигменты трансформируются в гематит, в результате чего они краснеют. Разнообразие оттенков натуральных пигментов обусловлено их сложным составом, включающим не только различные оксиды и гидроксиды железа, но также соединения марганца, кварца, кальцита, гипса, оксиды титана и другие компоненты, соотношения которых влияют на оттенок пигмента¹. В тоже время чистый гематит может иметь различные оттенки в зависимости от наличия примесей металлов.

С целью составления референсной палитры пигментов нами была собрана коллекция, состоящая из 39 промышленно-производящихся пигментов различных оттенков желтого (4 образца), красного (28 образцов), коричневого (2 образца) и черного (5 образца) цветов. На первом этапе были выполнены выкраски данных пигментов на акварельной бумаге, в качестве связующего использовался гуммиарабик. Также была выполнена фотофиксация образцов порошкообразного пигмента. Для классификации образцов, помимо определения характеристик цвета по международной шкале NCS, использовалась цифровая обработка фотографий и данные элементного анализа, полученные на электронном микроскопе с приставкой для энергодисперсионного анализа.

Методика проведения анализа

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Образцы высушивались на воздухе в течение суток, после чего размещались на токопроводящий углеродистый скотч под бинокулярным микроскопом. После сушки проводилось напыление углеродом. Электронно-зондовый микроанализ, включающий получение изображений исследуемых объектов во вторичных и отраженных (обратно рассеянных) электронах при увеличениях до 4000х, а также рентгеноспектральный микроанализ проводился 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. Анализ элементного состава проводился с усреднением по площади при увеличении 300х.

Анализ морфологии частиц

Форма и размеры частиц пигмента являются факторами, наиболее сильно влияющими на его цвет². При увеличении размера частиц гематита в природных материалах цвет становится более насыщенным и смещается в фиолетовую область. Двумя крайними случаями являются светлая красная охра, содержащая мелкодисперсный гематит, или спекулярит – минерал, сложенный крупными пластинчатыми кристаллами гематита, цвет которого варьирует от темно-фиолетового до черного. Анализ проводился по снимкам в обратнорассеянных электронах, что позволило эффективно визуализировать частицы различных веществ в зависимости от атомного номера входящих в их состав элементов.

¹ Fromentet al. 2008.

² Torrent, Barrón 2002.

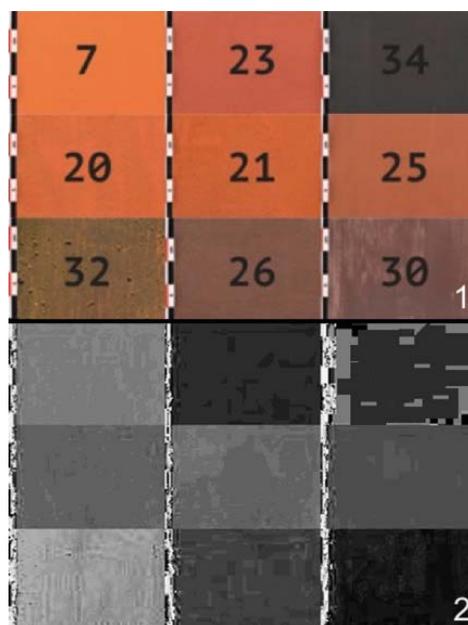


Рис. 1. 1 – выкраски девяти пигментов, фотография в видимом свете; 2 – канал цветового тона (hue).

По результатам элементного анализа с использованием сканирующего электронного микроскопа с рентгенодисперсионным анализатором образцы разделяются на три группы. В первой из них образцы черного цвета, выделенные по отсутствию в составе железа. Во вторую группу включаются образцы с относительно низким содержанием железа (до 12% ат.) и высоким содержанием кремния (кварц) и, в отдельных случаях, алюминия (глины). Цвет пигментов светло-красный. В третью группу пигментов включены образцы, для которых характерно высокое содержание железа, зачастую более 40% ат. Данные образцы содержат преимущественно гематит в виде природного минерала разных оттенков и синтетический материал, содержащий практически чистый оксид железа (III).

Красные охры – группа разнообразных земляных пигментов, окрашенных в красный гематит и содержащих различное количество глины, кварца, кальцита и других минералов. Выкраски 7 (французская охра), 20 (красная земля из Германии), 21 (Новгородская красная), 25 (гематит средний) в канале цветового тона (hue) более светлые по сравнению с 23 (гематит), 26 (гематит холодный), 30 (капут мортuum), 34 (черный оксид железа (III)). Образец 32 (башкирская умбра), помимо гематита, содержит в своем составе гидрогетит, по этой причине он значительно светлее красных пигментов. Поскольку значения цветового тона определяются прежде всего формой спектральной кривой, то при преобразовании RGB-изображения в HSB и инвертировании канала цветового тона краски из красно-желтой области (красные охры, желтые пигменты) отображаются светлыми, а из красно-фиолетовой (гематит) – темными, так как они лежат на противоположных краях диапазона изменения параметра (рис. 1). Данное различие обусловлено

составом и, основываясь на анализе изображений, может быть использовано для определения типа хроматического пигмента в рисунках.

Такого рода различие двух железосодержащих пигментов было сделано для красок в Каповой пещере³, все рисунки в которой можно разделить на две большие группы – выполненные краской, приготовленной из красной охры и гематита. Первая группа красок более яркая, цвет можно описать как светло-красный (типичный цвет в системе NCS 3050-Y80R). Ко второй группе относятся более темные краски, встречающиеся преимущественно в зале Хаоса и содержащие крупнокристаллический гематит, цвет таких рисунков темно-бордовый (NCS 5030-R) (рис. 2). Для приготовления красок выделенных групп использовалось различное сырье. Красные «карандаши» охры были обнаружены в зале Знаков во время работы экспедиции под руководством В.Е. Щелинского⁴. Истирание таких карандашей могло использоваться для производства порошкообразного пигмента с последующим приготовлением из него краски. Сырьем для производства красок второго типа был перетертый крупнокристаллический гематит, который в виде неоднородной массы пигмента был обнаружен в нескольких местах между камнями на полу зала Хаоса⁵.

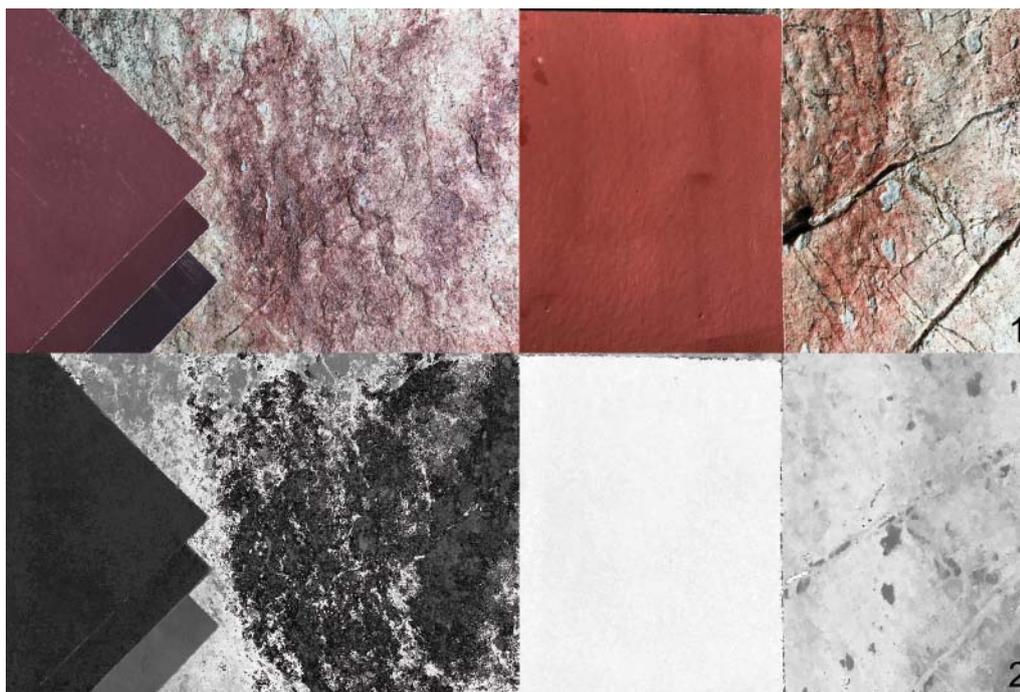


Рис. 2. 1– геометрический знак, фрагмент, зал Купольный, Капова пещера. Фотография в видимом свете; 2 – канал цветового тона (hue).

³ Пахунов 2014.

⁴ Šcelinskij, Širokov 1999.

⁵ Пахунов, Житенев 2015.

При использовании референсных выкрасок и стандартов NCS в анализе рисунков на погребальных плитах каракольской культуры было показано, что цвет красок на плитах из разных погребений отличается, что позволило предположить различные источники сырья, использовавшегося для приготовления красок. Данная гипотеза в дальнейшем была подтверждена при сравнительном анализе образцов красок с привлечением аналитических методов⁶.

Изучение образцов пигментов из референсной коллекции позволило выделить две крупные группы, цвет которых непосредственно связан с их составом, и отнесение исследуемого рисунка к одной из групп может быть выполнено на основании анализа изображения. К первой группе относятся красные охры, цвет которых может существенно варьировать в зависимости от содержания гематита и других минералов. При трансформации цифровой фотографии из цветового пространства RGB в HSB с последующим инвертированием канала цветового тона (hue) выполненные красной охрой рисунки становятся светлыми. Ко второй группе относятся гематиты различных оттенков, которые при данной трансформации становятся темными. В дальнейшем данная работа может быть продолжена за счет расширения коллекции пигментов и изучения красочных изображений на новых памятниках.

ЛИТЕРАТУРА

- Пахунов, А.С. 2014: Фотосъемка в инфракрасном диапазоне и цифровая обработка изображений палеолитической живописи Каповой пещеры: первые результаты и перспективы. В сб.: А.Г. Ситдииков, Н.А. Макаров, А.П. Деревянко (ред.), *Труды IV (XX) Всероссийского археологического съезда в Казани*. IV. Казань, 87–91.
- Пахунов, А.С., Дэвлет, Е.Г., Молодин, В.И., Лазин, Б.В., Каратеев, И.А., Дороватовский, П.В., Калоян, А.А., Подурец, К.М., Сенин, Р.А., Благов, А.Е., Яцишина, Е.Б. 2017: Сравнительный анализ красок на плитах погребений каракольской культуры. *Археология, этнография и антропология Евразии* 3 (45), 56–68.
- Пахунов, А.С., Житенев, В.С. 2015: Результаты естественнонаучных исследований скопления красочной массы: новые данные о рецептуре изготовления красок в Каповой пещере. *Stratum plus. Археология и культурная антропология* 1, 125–135.
- Torrent, J., Barrón, V. 2002: Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. *Encyclopedia of surface and Colloid Science* 1, 1438–1446.
- Froment, F., Tournie, A., Colomban, P. 2008: Raman identification of natural red to yellow pigments: ochre and iron-containing ores. *Journal of Raman Spectroscopy* 39 (5), 560–568.
- Šcelinskij, V.E., Širokov, V.N. 1999: *Höhlenmalerei im Ural: Kapova und Ignatievka; Die altsteinzeitlichen Bilderhöhlen im südlichen Ural*. Thorbecke.

REFERENCES

- Froment, F., Tournie, A., Colomban, P. 2008: Raman identification of natural red to yellow pigments: ochre and iron-containing ores. *Journal of Raman Spectroscopy* 5, 560–568.
- Pakhunov, A.S. 2014: Fotos'yemka v infrakrasnom diapazone i tsifrovaya obrabotka izobrazheniy paleoliticheskoy zhivopisi Kapovoy peshchery: pervye rezul'taty i perspektivy [Infrared imaging and image processing of paleolithic cave art at Kapova Cave: preliminary results and further directions]. In: A.G. Sitdikov, N.A. Makarov, A.P. Derevyanko (eds.),

⁶ Пахунов и др. 2017.

Trudy IV (XX) Vserossiyskogo arkhelogicheskogo s"ezda v Kazani. IV [Proceedings of the IV (XX) All-Russian archaeological congress in Kazan. T. IV]. Kazan, 87–91.

- Pakhunov, A.S., Devlet, E.G., Molodin, V.I., Lazin, B.V., Karateev, I.A., Dorovatovskiy, P.V., Kaloyan, A.A., Podurets, K.M., Senin, R.A., Blagov, A.E., Yatsishina, E.B. 2017: Sravnitel'nyy analiz krasok na plitakh pogrebeniy karakol'skoy kul'tury [A Comparative Analysis of Paints on the Karakol Burial Slabs]. *Arkheologiya, etnografiya i antropologiya Evrazii [Archaeology Ethnology and Anthropology of Eurasia]* 3 (45), 56–68.
- Pakhunov, A.C., Zhitenev, V.C. 2015: Rezul'taty estestvennonauchnykh issledovaniy skopleniya krasochnoy massy: novye dannye o retsepture izgotovleniya krasok v Kapovoy peshchere [New Data on Upper Palaeolithic Paint Recipes: Scientific Examination of Massive Paint Remains from Kapova Cave, Southern Ural, Russia]. *Stratum plus. Arkheologiya i kul'turnaya antropologiya [Stratum plus]* 1, 125–135.
- Šcelinskij, V.E., Širokov, V.N. 1999: *Höhlenmalerei im Ural: Kapova und Ignatievka; Die altsteinzeitlichen Bilderhöhlen im südlichen Ural*. Thorbecke.
- Torrent, J., Barrón, V. 2002: Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. *Encyclopedia of surface and Colloid Science* 1, 1438–1446.

ON THE CONNECTION BETWEEN COMPOSITION OF THE RED PAINT AND ITS TINT: DRAWINGS FROM THE KAPOVA CAVE AND THE IMAGES ON THE PLATES OF THE KARAKOL

Alexander S. Pakhunov

Institute of Archaeology RAS, Moscow, Russia
science@pakhunov.com

Abstract. The article discusses the preliminary results of the analysis and use of the reference pigment collection in order to determine the type of pigment on rock art sites. The collection contains a set of yellow, red, brown and black pigments, mainly of mineral origin. The colour of the paints depends on the specific type of pigment used for their preparation, as well as the technology of its preparation e.g. grinding, blending, calcination. The analysis of samples from the collection of pigments with energy-dispersive spectroscopy showed that the red ochres do contain a relatively small amount of iron – less than 12 at%, while the samples from the hematite group, both natural and synthetic, often contain about 40 at%. There is also difference in their colour – when the digital image is transformed from RGB space to HSB, the analysis of the hue channel discovered that at a brightness level less than 30%, the sample can be identified as a hematite, while at a higher brightness it is ochre. Thus, using a digital image only, researchers are able to determine whether an image was made with red ochre or hematite, and if there are several images on the panel they can be divided by their composition, under the condition of the same state of preservation.

The paper shows the relationship between the paint colour and its composition on the example of two sites – the Kapova Cave and the Karakol culture burials. In the Kapova Cave images made both with ochre and hematite were recorded. The example of slabs from the Karakol burials displays that the difference in the colour of paints, determined by comparing the images with the pigment samples from the reference collection, are caused by various sources of raw materials used in decoration of different burials.

Keywords: rock paintings, pigments, colour, image analysis