



DOI: 10.18503/1992-0431-2019-2-64-84–95

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ПИГМЕНТОВ ИЗ КУЛЬТУРНОГО СЛОЯ В ЗАЛЕ ХАОСА КАПОВОЙ ПЕЩЕРЫ (ШУЛЬГАН-ТАШ)

А.С. Пахунов

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

Аннотация. Настоящая работа направлена на изучение следов краски и остатков пигментов в зале Хаоса Каповой пещеры (Шульган-Таш), рельеф пола которого был сформирован крупными блоками известняка в результате частичного обвала потолка. Именно на поверхности камней и в пространстве между ними были обнаружены многочисленные скопления красочной массы характерного вишневого и ярко-красного оттенков, а также локальные следы пигмента диаметром менее 1 см. В рамках исследования был проведен анализ 10 образцов таких красочных материалов. Для сравнения также были выбраны образцы пигментов из залов Знаков и Купольного, 5 образцов глин из пещеры. Всего проанализировано 22 пробы с применением порошковой рентгеновской дифракции и 15 проб с использованием сканирующей электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом. Было установлено, что для приготовления красок использовалось два типа пигмента: спекулярит, представляющий собой крупные уплощенные кристаллы размером до 30 мкм, и охра с размером частиц гематита 0,4–0,6 мкм. Для приготовления краски пигменты смешивались с глиной, использовавшейся как наполнитель. Для зала Хаоса типичным является присутствие в глине иллита/мусковита. Также в образцах пигментов встречается каолинит, который, вероятно, является компонентом охры, а не только глины. Таким образом находки красочных масс на полу в зале Хаоса имеют два принципиально различающихся состава: первые содержат спекулярит в чистом виде или смешанный с глиной, а вторые красную охру. Анортит присутствует практически во всех образцах, что, вероятно, может являться диагностическим признаком минерального сырья местного происхождения.

Ключевые слова: наскальное искусство, краски, технология, источники сырья, естественнонаучные методы, Капова пещера

Капова пещера (Шульган-Таш) на Южном Урале является уникальным памятником верхнего палеолита благодаря обширному корпусу изображений и следов деятельности человека, связанных с использованием красочных материалов. Для выполнения рисунков использовались краски, приготовленные по разным рецеп-

Данные об авторе: Пахунов Александр Сергеевич – младший научный сотрудник Центра палеоискусства ИА РАН.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-49-020014

турам, которые различаются оттенками – от светло-красного до темно-вишневого. Проведенный ранее сравнительный анализ ряда пигментов из культурного слоя в зале Хаоса показал их принципиальное различие по присутствию в красках крупнокристаллического гематита и красной охры¹. Дальнейшее обследование камней на полу в зале Хаоса и пространства между ними показало более широкое распространение следов использования красок, визуально схожих с обнаруженными ранее. Пополнение коллекции пигментов позволило на новом уровне вновь обратиться к этим материалам и провести их систематический сравнительный анализ. Охры и гематиты из разных месторождений имеют регионально-специфический фазовый состав, который определяется геохимическими условиями их формирования², что позволяет сопоставлять образцы разного состава, но обнаруженные на одном памятнике³.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы были отобраны в 2018 г., работы проводились по открытому листу МК РФ, выданному на имя Н.Н. Григорьева, н.с. ГБУК НПЦ по охране и использованию объектов культурного наследия Республики Башкортостан, г. Уфа. После проведения фиксации отбор образцов осуществлялся с использованием стального скальпеля. Небольшие образцы пигментов помещались в пробирки с цифровым кодом, а более крупные фрагменты породы собирались в зип-пакеты.

Цифровая и оптическая микроскопия. Для микрофотосъемки образцов применялись два микроскопа. Общий вид фиксировался с использованием цифрового микроскопа Dino-Lite AM4515ZT. В результате были получены масштабированные изображения образцов как минимум в двух ракурсах. Калибровка увеличения осуществлялась по микромасштабу, входящему в комплект поставки микроскопа. Затем осуществлялась микросъемка образцов при большом увеличении на микроскопе Olympus SZX7 с цифровой камерой.

Сканирующая электронная микроскопия с рентгеновским микроанализом. Образцы для анализа предварительно высушивались на воздухе в течение суток, после чего размещались на токопроводящий углеродистый скотч под бинокулярным микроскопом. После сушки проводилось напыление углеродом. Толщина напыления составляла 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. Исследования выполнялись при ускоряющем напряжении 20 кВ, рабочее расстояние – 25 мм. Съемка микрофотографий осуществлялась в совмещенном режиме с одновременной фиксацией изображений во вторичных и обратно-рассеянных электронах.

Порошковая рентгеновская дифракция. Рентгендифракционные данные образцов пигментов получены на порошковом дифрактометре STOE-STADI MP с

¹ Пахунов 2016.

² Froment 2008; Photos-Jones et al. 2018.

³ Román 2019.

изогнутым Ge (111) монохроматором, обеспечивающим строго монохроматическое $\text{CoK}\alpha_1$ -излучение. Для анализа от образца отделялся небольшой фрагмент, который растирался в агатовой ступке и зажимался в специальном держателе между двух слоев рентгеноаморфной пленки. Сбор данных проходил в режиме поэтапного перекрывания областей сканирования с 5 до 55° по 2θ с помощью позиционно-чувствительного линейного детектора, угол захвата которого составлял 5° по 2θ с шириной канала 0.02° .

Образцы глин анализировались на порошковом дифрактометре Rigaku MiniFlex 600, излучение $\text{CuK}\alpha$ (40 kV , 15 mA). Сканирование проводилось с 5 до 55° по 2θ с шагом 0.05° , со скоростью 5 градусов в минуту.

Определение фазового состава проводилось с помощью программного комплекса WinX^{Pow} и программы Match! и связанной с ними порошковой базы данных PDF-2 (ICDD-2013). В результате обработки дифрактограммы было установлено соответствие образца с картотечными данными ICDD.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На первом этапе исследования была проведена микрофотосъемка образцов, что позволило зафиксировать их неоднородность, особенности структуры и цвет. Многие образцы представляют собой слоистые структуры, в которых слои краски чередуются с прослойками глины и иногда кальцита. Ввиду этого, в процессе пробоподготовки было осуществлено разделение разнородных слоев и затем проведен их отдельный анализ с применением порошковой рентгеновской дифракции. Также при микроскопическом исследовании были зафиксированы цветовые характеристики пигментов и их оптические особенности, такие как характерный для многих из них блеск.

Применение сканирующей электронной микроскопии позволило провести анализ пигмента отдельно от глинистой составляющей, см. таблицу 1. Примеси в гематите не обнаружены, размер его кристаллов варьирует от $0,4 \text{ мкм}$ в образцах охры и до 30 мкм в образцах спекулярита (рис. 2). Глинистые части образцов содержат в основном магний-калиевые фазы переменного состава с включениями слюды и гидрослюды.

В рамках работы был определен фазовый состав 23 проб, результаты анализа приведены в таблице 2. Во всех образцах фиксируются преимущественно три-четыре наиболее объемные фазы (гематит, кварц, кальцит, иллит/мусковит) и ряд более мелких включений (каолинит и слюды).

Ранее нами было показано, что разделение красок на приготовленные из охры или гематита возможно выполнить на основе данных об элементном составе образца. Для охры природного происхождения характерно высокое содержание кварца и глинистых минералов. Все проанализированные образцы пигментов из зала Хаоса возможно разделить на две группы. В первой из них обнаружены крупные частицы гематита – спекулярита, практически не содержащего примесей (С18-12, 16, 17, 23), а также образцы, в которых спекулярит смешан с глиной (С18-7, 11). Ко второй группе относятся образцы, отобранные с «палитры» в зале Хаоса, а также обнаруженные вокруг нее (С18-27, 28, 29, 30). Данные образцы имеют в массе светло-красный цвет и отдельные включения пигмента более насыщенного

Образец	Основной компонент	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Fe	O	Total	
C18-1a	пигмент				0,67	1,12					56,53	26,17	84,49
C18-1б	глина	0,36	1,21	9,01	22,1			5,34	2,56	0,48	4,61	38,53	84,2
C18-1в	пигмент		5,03	10,41	10,63			0,3			20,57	33,57	80,51
C18-2a	пигмент			0,59	0,75					0,37	60,03	27,42	89,16
C18-2б	глина		1,12	8,29	17,57	0,4		2,24	3,16		7,45	33,56	73,79
C18-4a	глина		4,5	10,14	19,31			1,9	0,57	0,4	11,43	39,77	88,02
C18-5a	глина			8,49	25,92			10,16			0,66	39,44	84,67
C18-5б	кальцит							34,68				13,84	48,52
C18-8a	глина		1,26	8,61	17,51			1,62	1,13	0,31	8,87	33,23	72,54
C18-9a	слода	0,34		8,19	24,32			10,79				37,32	80,96
C18-9б	глина	5,01		8,45	24,48			0,85	1,11		0,67	38,06	78,63
C18-9в	пигмент			1,88	2,02				0,75		56,44	28,52	89,61
C18-12a	глина		2,32	9,1	19,4			1,69	1,34	0,35	9,03	36,71	79,94
C18-12б	пигмент			0,63	1,18						66,21	30,36	98,38
C18-16a	пигмент			0,44	0,55				0,42		43,44	20,11	64,96
C18-17a	кварц				44,96						0,57	51,47	97
C18-17б	пигмент			0,52							60,28	26,36	87,16
C18-20a	кальцит		0,62	3,04	7,11	0,25		0,8	15,59		3,16	19,28	49,85
C18-20б	пигмент			1,09	1,12				0,78		58,49	27,68	89,16
C18-22a	пигмент			0,65	0,45				0,64	7,41	54,21	29,59	92,95
C18-26a	кальцит		0,32	1,47	2,81			0,35	22,43		5,94	16,29	49,61
C18-26б	пигмент			1,12	2,45	0,76			0,98		53,62	28,21	87,14
C18-29a	глина		1	5,73	15,56			1,47	1,38		5,05	26,49	56,68
C18-29б	пигмент		0,74	3,62	7,52				0,82		38,2	29,01	79,91
P004a	пигмент			1,86	4,12				1,04		42,75	43,86	93,63
P004б	глина		0,64	10,09	30,27			2,7	4,18		0,7	43,89	92,47
P008	пигмент		0,42	4,76	19,36			0,75	0,53	0,52	9,92	33,13	69,39

Таблица 1. Результаты рентгеновского микроанализа

Номер образца	Гематит	Кварц	Кальцит	Иллит/		Анортит	Сидерит	Альбит	Клинохлор	Гётит
				Мусковит	Каолинит					
C18-7	22,14	10,62	35,89	25,94		5,41				
C18-11	27,13	40,94	6,95	19,4	5,58					
C18-12	98,93	0,5	0,25		0,14	0,18				
C18-16	98,67	0,12	0,04			1,17				
C18-17	98,23	0,1	1,67							
C18-23	97,82	0,57	0,1	1,51						
C18-27	18,83	53,65	12,31	4,55		10,66				
C18-29a (красный)	92,05	5,12				1,32			1,51	
C18-29б (красный)	79,88	12,29	4,66			2,27			0,9	
C18-29в (белый)		15,13	46,04	28,99		9,84				
C18-30a (красный)	68,9	22,84	2,65		5,61					
C18-30б (белый)	0,85	41,82	21,02	27,38	4,31	4,62				
C18-30в (бежевый)		59,03	2,25	25,23	7,24	5,89				0,36
P004a (красный)	44,63	49,83				5,54				
P004б (бежевый)		76,45		13,27		10,28				
P004в (белый)		30,97	69,03							
P008	69,17	26,14			4,69					
Глина-1 Зал Рисунков		16,52	24,46	5,02	48,91	4,42	0,67			
Глина-2 Зал Рисунков		75,92	6,91	1,11	4,93		3,39	7,74		
Глина-3 Зал Знаков		70,7		8,06	9,88	9,96	1,4			
Глина-4 Зал Хаоса		74	2,69	12,18		8,78	2,35			
Глина-5 Зал Купольный		76,56	1,32	3,69	1,67	7,62	1,35	7,79		

Таблица 2. Фазовый состав образцов



Капова 18-27 23

Рис. 1. Микрофотография образцов из зала Хаоса: C18-23 (справа) и C18-27 (слева)

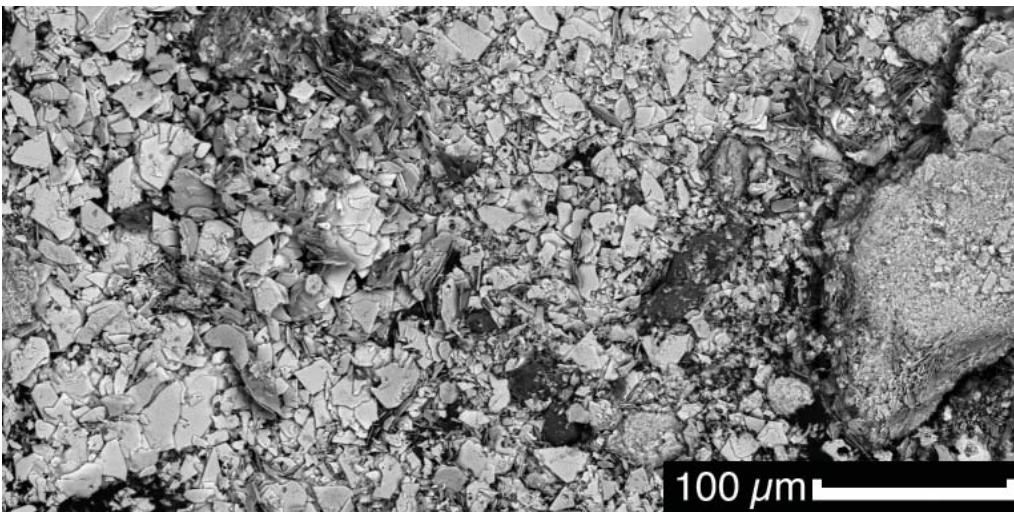


Рис. 2. Изображение образца C18-12 в обратнорассеянных электронах

цвета (рис. 1). Стоит отметить, что для анализа выбирались наиболее чистые и насыщенные по цвету частицы пигмента, которые содержат чистый гематит, однако цвет и состав красочной массы, полученной в процессе приготовления краски, в среднем отличается от состава таких локальных включений. Образцы красочной массы в объеме имеют менее насыщенный цвет, что связано со смешиванием гематита с глиной.

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Большинство отобранных образцов представляет собой многокомпонентные смеси, в которых основной массой является пигмент красного цвета, но также включающие в себя частицы белого (кальцит), бежевого (глина) и черного (уголь) цвета, а также полупрозрачные частицы кварца. Для проведения анализов образцы по возможности разделялись на компоненты по их цвету и затем проводился отдельный анализ каждой субпробы.

Гематит. Цвет образцов 18-1...26 – темно-вишневый и 18-27...30 – светло-красный, что обусловлено схожими параметрами кристаллов гематита, определяющих цвет красочной массы⁴. Высокий процент содержания гематита во многих образцах связан с тем, что они представляют собой частицы чистой породы, которую затем смешивали с глиной, тогда как в образцах охр преобладает содержание кварца.

Кальцит. Поскольку Капова пещера является карстовой полостью, образованной в известняке, кальцит является неотъемлемым компонентом практически всех образцов. Светлые включения в образцах С18-29б и С18-30б являются частицами кальцита, которые могли попасть в краску в процессе её приготовления при использовании орудий из известняка, однако такие орудия со следами краски пока не обнаружены.

Анортит. Анортит может встречаться как в культурных слоях – и тогда он характеризует минералогический состав почв в данной местности⁵, так и в красках, отражая их специфический состав⁶. В образцах из Каповой пещеры анортит был обнаружен практически во всех образцах, однако наибольшее его содержание наблюдается в образцах глин и красок, в которых содержится менее 20% гематита. Небольшая примесь анортита в образцах С18-12, 16 и 29 является следствием их загрязнения, поскольку пигмент находился в культурном слое в непосредственном контакте с глиной.

Альбит. Альбит присутствует в глинах из зала Рисунков и Купольного. Ранее альбит также фиксировался в глинах из разных частей пещеры⁷. Отдельные зерна минерала были обнаружены при элементном картировании в образцах красок, однако их количество недостаточно для надежной фиксации с применением метода порошковой рентгеновской дифракции.

⁴ Пахунов 2016.

⁵ Román 2015.

⁶ Huntley 2015; Rosso 2016.

⁷ Потапов 2013.

Иллит и мусковит. Мусковит является калиевой слюдой и зачастую используется как компонент белой краски⁸, но также широко встречается в охрах⁹. Иллит является продуктом частичного гидролиза мусковита, поэтому зачастую разделение иллит-мусковит посредством порошковой рентгеновской дифракции бывает трудноосуществимым¹⁰. Ввиду малого размера проб осуществить достоверное разделение иллита и мусковита не было возможно и данные об их содержании приводятся суммарно. В образцах из Каповой пещеры минералы были обнаружены только в глинах и в глинистых частях образцов. Ранее мусковит был обнаружен как компонент краски с «палитры» в зале Хаоса и компонент руды, предположительно использовавшейся для приготовления данной краски¹¹, а также как компонент краски из крупного скопления в зале Хаоса¹². В значительных количествах минералы присутствуют во второй группе образцов, ассоциированных с «палитрой», обнаруженной под камнем в зале Хаоса¹³.

Каолинит. Каолинит является одним из наиболее распространенных компонентов глин. Он может встречаться в виде минерала и в таком случае использоваться в качестве белого пигмента¹⁴. Также каолинит зачастую является основным компонентом красных охр, состав которых может существенно варьировать¹⁵. Каолинит был обнаружен во всех образцах глин, за исключением образца из зала Хаоса, вместе с тем он присутствует в глинистых частях образцов из данного зала. Отсутствие каолинита в образцах пигментов возможно объяснить как их чистотой – многие из них содержат до 99% гематита, так и использованием глины, взятой непосредственно с пола в зале. Однако анализ образцов глин показал существенное различие в их составе, в том числе в одном зале, что, вероятно, связано с разными геохимическими условиями их формирования.

Следы использования пигментов широко распространены в зале Хаоса Каповой пещеры. Они представлены скоплениями красочной массы вишневого оттенка, которая была спрятана между камнями с целью сохранения подготовленного для последующего использования материала. Краска в таких скоплениях состоит преимущественно из смеси спекуларита с глиной. Также встречаются отдельные локальные следы пигмента на близлежащих к скоплениям камнях, содержащие чистый гематит. Это позволяет рассматривать их как частички породы, упавшие на поверхность камня во время транспортировки или подготовки краски. Преднамеренность смешивания пигмента с глиной подтверждается рядом наблюдений о микростратиграфии образцов: зафиксировано несколько чередующихся слоев пигмента и глины, глинистые включения в массу пигмента, а также характерная ориентация крупных частиц спекуларита по направлению движения глинистой массы (рис. 3).

⁸ Hernanz 2008; Huntley 2018.

⁹ Bernatchez 2008; Huntley 2015; d'Errico 2016.

¹⁰ Dayet 2013.

¹¹ Подурец 2016.

¹² Пахунов, Житенев 2015.

¹³ Котов 2008.

¹⁴ Stuart, Thomas 2017; Huntley 2018.

¹⁵ Elias 2009; Iriarte 2009.

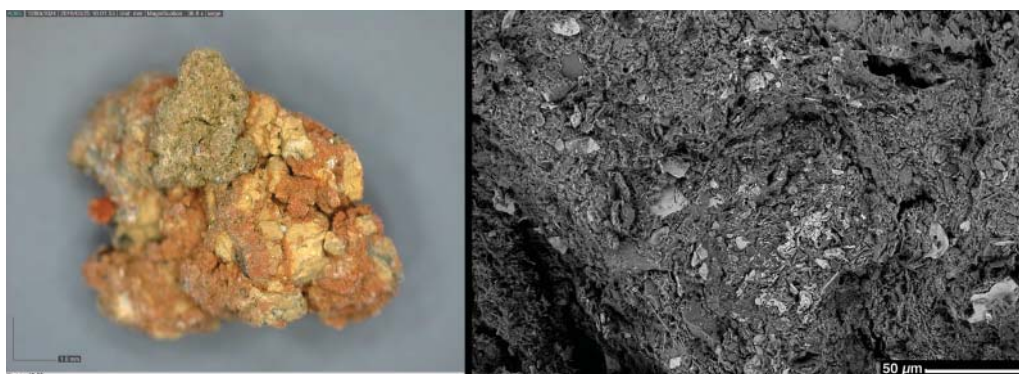


Рис. 3. Микрофотография образца С18-30 и изображение образца С18-2 в обратнорассеянных электронах

К настоящему времени на полу зала Хаоса обнаружены красочные массы двух оттенков: красного и вишневого, в то время как рисунки в зале выполнены красками как минимум трех разных оттенков. Наибольшее количество – краской вишневого оттенка, соответствующего пигментам в скоплениях, часть изображений выполнена светло-красной краской, и особое место занимает геометрическое изображение, цвет краски которого оранжевый. Данная краска, содержащая характерные дискообразные частицы гематита и каолинит, аналогична краске с изображения верблюда и точечных следов в зале Знаков¹⁶. Среди проанализированных образцов наиболее близок к ним пигмент, обнаруженный рядом с «палитрой», также содержащий мелкие частицы гематит сложной формы и каолинит (образец С18-30). Крупных источников сырья такого цвета на полу зала Хаоса пока обнаружено не было, но принимая во внимание сложный рельеф пола и загрязненность поверхности камней, нельзя исключать возможность нахождения следов использования такого рода пигмента в будущем.

ЛИТЕРАТУРА

- Котов, В.Г., Ляхницкий, Ю.С., Пиотровский, Ю.Ю. 2004: Методика нанесения и состав красочного слоя рисунков пещеры Шульган-Таш (Каповой). *Уфимский археологический вестник* 5, 65–71.
- Пахунов, А.С., Дэвлет, Е.Г., Пресняков, М.Ю., Малахов, С.Н., Шушунов М.Н., Светогоров, Р.Д., Сенин, Р.А., Яцишина, Е.Б. 2019: Изобразительный ряд, цвет и состав красок Каповой пещеры (Шульган-Таш). *РА* (принята в печать).
- 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.
- Пахунов, А.С., Житенев, В.С., Дэвлет, Е.Г., Лофрументо, К., Риччи, М., Бекуччи, М., Парфенов, В.А. 2016: Анализ пигментов «кладов охры» из Каповой пещеры. *КСИА* 245, 240–253.
- Подурец, К.М., Калоян, А.А., Котов, В.Г., Грешников, Э.А., Головова, Е.А., Велигжанин, А.А., Шушунов, М.Н. 2016: Исследование красителя палитры из пещеры Шульган-

¹⁶ Пахунов 2019.

- Таш и реконструкция технологии его изготовления. В сб.: Ф.Г. Хизамитдинова, В.Г. Котов, Ш.В. Нафиков (ред.). *Древние святилища: археология, ритуал, мифология*, 126–132.
- Потапов, С.С., Паршина, Н.В., Червяцова, О.Я. 2013: К минералогии пещеры Шульган-Таш (Башкортостан). *Минералогия техногенеза* 14, 66–88.
- Bernatchez, J.A. 2008: Geochemical characterization of archaeological ochre at Nelson Bay Cave (Western Cape Province), South Africa. *South African Archaeological Bulletin* 187, 3–11.
- d'Errico, F., Bouillot, L.D., García-Diez, M., Martí, A.P., Pimentel, D.G., Zilhão, J. 2016: The technology of the earliest European cave paintings: El Castillo Cave, Spain. *JAS* 70, 48–65.
- Dayet, L., Texier, P.J., Daniel, F., Porraz, G. 2013: Ochre resources from the Middle Stone Age sequence of Diepkloof Rock Shelter, Western Cape, South Africa. *JAS* 40 (9), 3492–3505.
- Elias, M., Chartier, C., Prévot, G., Garay, H., Vignaud, C. 2006: The colour of ochres explained by their composition. *Materials Science and Engineering* 127 (1), 70–80.
- Froment, F., Tournie, A., Colombari, P. 2008: Raman identification of natural red to yellow pigments: ochre and iron-containing ores. *Journal of Raman Spectroscopy* 39 (5), 560–568.
- Hernanz, A., Gavira-Vallejo, J.M., Ruiz-López, J.F., Edwards, H.G. 2008: A comprehensive micro Raman spectroscopic study of prehistoric rock paintings from the Sierra de las Cuerdas, Cuenca, Spain. *Journal of Raman Spectroscopy* 39 (8), 972–984.
- Huntley, J., Aubert, M., Ross, J., Brand, H.A., Morwood, M.J. 2015: One colour, (at least) two minerals: a study of mulberry rock art pigment and a mulberry pigment 'quarry' from the Kimberley, northern Australia. *Archaeometry* 57 (1), 77–99.
- Huntley, J., George, S., Sutton, M.J., Taçon, P. 2018: Second-hand? Insights into the age and 'authenticity' of colonial period rock art on the Sunshine Coast, Queensland, Australia. *JASR* 17, 163–172.
- Iriarte, E., Foyo, A., Sanchez, M.A., Tomillo, C., Setién, J. 2009: The origin and geochemical characterization of red ochres from the Tito Bustillo and Monte Castillo caves (northern Spain). *Archaeometry* 51 (2), 231–251.
- Photos-Jones, E., Knapp, C.W., Venieri, D., Christidis, G.E., Elgy, C., Valsami-Jones, E., Gounaki, I., Andriopoulou, N.C. 2018: Greco-Roman mineral (litho) therapeutics and their relationship to their microbiome: The case of the red pigment miltos. *JASR* 22, 179–192.
- Román, R.S., Banón, C.B., Ruiz, M.L. 2015. Analysis of the red ochre of the El Mirón burial (Ramales de la Victoria, Cantabria, Spain). *JAS* 60, 84–98.
- Román, R.S., Ruiz, M. L., Juan-Juan, J., Bañón, C.B., Straus, L.G., Morales, M.G. 2019: Sources of the ochres associated with the Lower Magdalenian "Red Lady" human burial and rock art in El Mirón Cave (Cantabria, Spain). *JASR* 23, 265–280.
- Rosso, D.E., Martí, A.P., d'Errico, F. 2016: Middle Stone Age Ochre Processing and Behavioural Complexity in the Horn of Africa: Evidence from Porc-Epic Cave, Dire Dawa, Ethiopia. *PloS one* 11 (11), e0164793.
- Stuart, B.H., Thomas, P.S. 2017: Pigment characterisation in Australian rock art: a review of modern instrumental methods of analysis. *Heritage Science* 5 (1), 10.

REFERENCES

- Bernatchez, J.A. 2008: Geochemical characterization of archaeological ochre at Nelson Bay Cave (Western Cape Province), South Africa. *South African Archaeological Bulletin* 187, 3–11.
- Dayet, L., Texier, P. J., Daniel, F., Porraz, G. 2013: Ochre resources from the Middle Stone Age sequence of Diepkloof Rock Shelter, Western Cape, South Africa. *Journal of Archaeological Science* 40 (9), 3492–3505.

- d'Errico, F., Bouillot, L.D., García-Diez, M., Martí, A.P., Pimentel, D.G., Zilhão, J. 2016: The technology of the earliest European cave paintings: El Castillo Cave, Spain. *Journal of Archaeological Science* 70, 48–65.
- Elias, M., Chartier, C., Prévot, G., Garay, H., Vignaud, C. 2006: The colour of ochres explained by their composition. *Materials Science and Engineering* 127 (1), 70–80.
- 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.
- Hernanz, A., Gavira-Vallejo, J. M., Ruiz-López, J. F., Edwards, H. G. 2008: A comprehensive micro-Raman spectroscopic study of prehistoric rock paintings from the Sierra de las Cuerdas, Cuenca, Spain. *Journal of Raman Spectroscopy* 39 (8), 972–984.
- Huntley, J., Aubert, M., Ross, J., Brand, H.A., Morwood, M.J. 2015: One colour, (at least) two minerals: a study of mulberry rock art pigment and a mulberry pigment 'quarry' from the Kimberley, northern Australia. *Archaeometry* 57 (1), 77–99.
- Huntley, J., George, S., Sutton, M. J., Taçon, P. 2018. Second-hand? Insights into the age and 'authenticity' of colonial period rock art on the Sunshine Coast, Queensland, Australia. *Journal of Archaeological Science: Reports* 17, 163–172.
- Iriarte, E., Foyo, A., Sanchez, M.A., Tomillo, C., Setién, J. 2009: The origin and geochemical characterization of red ochres from the Tito Bustillo and Monte Castillo caves (northern Spain). *Archaeometry* 51 (2), 231–251.
- Kotov, V.G., Lyakhnitsky, Yu.S., Piotrovsky, Yu.Yu. 2004: Metodika naneseniya i sostav krasochnogo sloya risunkov peshchery Shul'gan-Tash (Kapovoy) [The application technique and composition of the paint layer of the Shulgan-Tash (Kapova) Cave drawings]. *Ufimskiy arkheologicheskii vestnik [Ufa Archaeological Herald]* 5, 65–71.
- Pakhunov, A.S., Devlet, E.G., Presnyakov, M.Yu., Malakhov, S.N., Shushunov, M.N., Svetogorov, R.D., Senin, R.A., Yatsishina, Ye.B. 2019: Izobrazitel'nyy ryad, tsvet i sostav krasok Kapovoy peshchery (Shul'gan-Tash) [The images, color and composition of paints at the Kapova Cave (Shulgan-Tash)]. *Rossiyskaya arkheologiya [Russian Archaeology]* (accepted article).
- Pakhunov, A.C., Zhitenev, V.C. 2015: Rezul'taty estestvennonauchnykh issledovaniy skopleniya krasochnoy massy: novye dannye o recepture izgotovleniya krasok v Kapovoy peshchere [The results of natural scientific studies of the accumulation of the colorful mass: new data on the formulation of the manufacture of paints in the Kapova Cave]. *Stratum plus. Arkheologiya i kul'turnaya antropologiya [Stratum plus. Archeology and cultural anthropology]* 1, 125–135.
- Pakhunov, A.S., Zhitenev, V.S., Devlet, E.G., Lofrumento, K., Ricci, M., Becucci, M., Parfenov, V.A. 2016: Analiz pigmentov «kladov ohry» iz Kapovoy peshchery [Analysis of pigments "ocher hoards" from the Kapova Cave]. *Kratkie soobshcheniya Instituta arkheologii [Brief Communications of the Institute of Archaeology]* 245, 240–253.
- Photos-Jones, E., Knapp, C.W., Venieri, D., Christidis, G.E., Elgy, C., Valsami-Jones, E., Gounaki, I., Andriopoulou, N.C. 2018: Greco-Roman mineral (litho) therapeutics and their relationship to their microbiome: The case of the red pigment miltos. *Journal of Archaeological Science: Reports* 22, 179–192.
- Podurets, K.M., Kaloyan, A.A., Kotov, V.G., Greshnikov, E.A., Golovkova, E.A., Veligzhanin, A.A., Shushunov, M.N. 2016: Issledovanie krasitelya palitry iz peshchery Shul'gan-Tash i rekonstruktsiya tekhnologii ego izgotovleniya. In: F.G. Hisamitdinova, V.G. Kotov, Sh.V. Nafikov (eds.), *Drevnie syatilishcha: arkheologiya, ritual, mifologiya [Ancient Sanctuaries: Archeology, Ritual, Mythology]*. Ufa, 126–132.
- Potapov, S.S., Parshina, N.V., Chervyatsova, O.Ya. 2013: K mineralologii peshchery Shul'gan-Tash (Bashkortostan) [On the mineralogy of the Shulgan-Tash cave (Bashkortostan)]. *Mineralogiya tekhnogeneza [Mineralogy of Technogenesis]* 14, 66–88.

- Román, R.S., Banón, C.B., Ruiz, M.L. 2015: Analysis of the red ochre of the El Mirón burial (Ramales de la Victoria, Cantabria, Spain). *Journal of Archaeological Science* 60, 84–98.
- Román, R.S., Ruiz, M. L., Juan-Juan, J., Bañón, C.B., Straus, L.G., Morales, M.G. 2019: Sources of the ochres associated with the Lower Magdalenian “Red Lady” human burial and rock art in El Mirón Cave (Cantabria, Spain). *Journal of Archaeological Science: Reports* 23, 265–280.
- Rosso, D.E., Martí, A.P., d’Errico, F. 2016: Middle Stone Age Ochre Processing and Behavioural Complexity in the Horn of Africa: Evidence from Porc-Epic Cave, Dire Dawa, Ethiopia. *PloS one* 11 (11), e0164793.
- Stuart, B.H., Thomas, P.S. 2017: Pigment characterisation in Australian rock art: a review of modern instrumental methods of analysis. *Heritage Science* 5 (1), 10.

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE MINERAL COMPOSITION OF PIGMENTS
FROM THE CULTURAL LAYER IN THE CHAMBER OF CHAOS
AT KAPOVA CAVE (SHULGAN-TASH)

Aleksandr S. Pakhunov

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

Abstract. The paper is aimed at studying the traces of paint and pigment residues in the chamber of Chaos at Kapova Cave (Shulgan-Tash), the floor relief of which was formed by large blocks of limestone as a result of a partial collapse of the ceiling. It was on the surface of the stones and in the space between them that numerous caches of a pigment of specific mulberry and bright red shades were found, as well as small pigment residues with a diameter of less than 1 cm. 10 samples of such pigments were analyzed. For comparison, samples of pigments from the cultural layer of the Chamber of Signs and the Dome Chamber and five samples of clays from the cave were also selected. A total of 22 samples were analysed using powder X-ray diffraction and 15 samples using scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. It was found that two types of pigment were used for the preparation of paints: specularite, which is a form of hematite with large platy crystals up to 30 microns, and red ochre with a size of hematite crystals of 0.4-0.6 microns. For the preparation of paint, the pigments were mixed with clay, which was used as a filler. The presence of illite/muscovite in clay is typical for samples from Chamber of Chaos. Kaolinite also was found in pigment samples, which is probably a component of red ochre, and not just clay. Thus, the finds caches of pigment on the floor in the Chaos Hall have two fundamentally different compositions: the first contains pure specularite or mix with clay and the second is red ochre. Anorthite is present in almost all samples, which can probably be a diagnostic sign of local origin minerals.

Keywords: cave art, paints, technology, sources of raw materials, analytical methods, Kapova Cave
