

Исследование состава пигментов на поверхности женской статуэтки с палеолитической стоянки Костенки 1 методом инфракрасной спектроскопии отражения

© В.М. Золотарев¹, Г.А. Хлопачев²

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Музей антропологии и этнографии им. Петра Великого (Кунсткамера) РАН,
199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: vm-zolotarev@mail.ru

Поступила в редакцию 27.01.2020 г.

В окончательной редакции 27.01.2020 г.

Принята к публикации 06.02.2020 г.

Методом ИК спектроскопии отражения исследован структурно-химический состав окрашенного слоя, находящегося на поверхности женской статуэтки из бивня мамонта с восточно-граветийской стоянки Костенки 1, слой I, возраст 23–21 тысяча лет. Стоянка расположена на территории села Костенки в Хохольском районе Воронежской области России. Статуэтка находилась на дне ямки-хранилища с остатками краски красного цвета. Слой краски на фигурке состоит из глинозема и гипса, красящие пигменты — по преимуществу оксиды железа. Полученные данные позволяют предположить, что технология, использованная палеолитическим художником при окрашивании статуэтки палеолитической Венеры, включала этап предварительной подготовки поверхности — грунтовки обработанной поверхности с использованием гипса.

Ключевые слова: пигменты окраски палеолитических статуэток, аналитическая ИК спектроскопия отражения, нейронные сети.

DOI: 10.21883/OS.2020.05.49330.24-20

Введение

В настоящее время изучение состава пигментов, входящих в состав древнейших красок, является одним из активно развивающихся направлений исследований в современном палеолитоведении. Хорошо известны работы по определению пигментов различных красок, которые применялись как для нанесения изображений на скальные поверхности пещер и гротов [1,2], так и для раскрашивания резного декора на предметах искусства малых форм [3]. Применительно к материалам Восточной Европы большой резонанс получила гипотеза Н.Д. Праслова об использовании красной краски для окрашивания верхнепалеолитических женских статуэток из известняка, а черной краски — для окрашивания подобных фигурок из бивня мамонта [4]. Сложность подтверждения этой гипотезы заключается в том, что красная краска диагностируется на предметах из культурного слоя сравнительно легко, а черная краска имеет большое внешнее сходство с целым рядом природных образований. Например, черную краску легко спутать с черной пленкой двуокиси марганца, выпадающей на костях в процессе фильтрации жидких растворов солей, сопровождающих почвообразование [4]. Самой известной женской фигуркой со следами черной окрашенности на поверхности является крупная бивневая статуэтка из первого жилого комплекса верхнепалеолитической стоянки Костенки 1 (слой 1), ее возраст 23–21 тысяча лет. Фигурка выполнена в яркой реалистичной манере и

передает образ обнаженной, представленной в полный рост женщины. Статуэтка найдена в ходе раскопок П.П. Ефименко в 1931 г. на дне ямки-хранилища овальной формы 1.05×0.76 м и глубиной 0.35–0.40 м. В этой ямке обычное заполнение в виде „культурного слоя“ отсутствовало, а ее дно „было окрашено в красный цвет благодаря присутствию охры“ [5]. Пятна красной краски были диагностированы как наличие в яме-хранилище „обычной железистой краски“, что могло объяснять присутствие пятен красной краски на поверхности другой, находившейся рядом и разбитой в древности женской фигурки из известняка [5]. Что касается бивневой статуэтки, то автор находки отмечал, что она при извлечении из слоя имела иную — темно-коричневатую патину [5]. В настоящее время данная окрашенность сохранилась на различных участках статуэтки, где окрашенность была наиболее плотной и интенсивной. Здесь она имела плотный темно-вишневый цвет со стальным отливом. На других участках окрашенность сохранилась только фрагментарно.

Цель настоящего исследования состояла в изучении химического состава пигментов на разных участках поверхности бивневой статуэтки бесконтактным неразрушающим методом ИК спектроскопии отражения.

Морфология поверхности объекта

Для сравнения на рис. 1 представлены две женские палеолитические статуэтки, изготовленные из бивня



Рис. 1. Фото двух женских статуэток, выполненных по костенковскому канону, со стоянки Костенки 1, слой I (Воронежская обл., Россия): *a* — целая фигурка, находка 1936 г. (МАЭ 6051-2) [6,7], *b* — исследуемая фигурка, находка 1931 г. (голова утрачена в древности) (МАЭ 6051-1) [7]. Стрелками показаны зоны 1, 2 и 3 соответственно.

мамонта. Слева (рис. 1, *a*) показана целая статуэтка [6,7] без следов окраски, справа — исследуемая однотипная статуэтка со следами окрашивания (рис. 1, *b*). Заготовкой для изготовления последней послужил отщеп, сколотый с поверхности бивня мамонта без цементного слоя на наружной поверхности. Таким образом, исследуемая статуэтка образована дентином, состоящим на $\approx 75\%$ из апатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$, остальные $\approx 25\%$ приходятся на органику и воду. На поверхности фигуры (рис. 1, *b*) можно выделить три характерные области: окрашенные участки, которые имеют темно-вишневый цвет (зона 1), участки без окраски (зона 2) и частично окрашенные (зона 3). Изучение этих участков под оптическим микроскопом показало, что окрашенная поверхность зоны 1 гладкая, тогда как поверхность светлой зоны 2 шероховатая, шероховатость поверхности зона 3 — промежуточная между зонами 1 и 2. Важно отметить, что исследуемая фигура Венеры палеолита ранее подвергалась консервации путем нанесения защитной полимерной пленки, что видно из последующих спектроскопических исследований [8,9].

Методика исследований и оптическая модель зон объекта

Исследования костенковской статуэтки проводились бесконтактным неразрушающим методом ИК спектроскопии отражения. Попытка использовать для исследова-

ния метод комбинационного рассеяния (спектрометр КР с микроскопом — модель *inVia confocal Raman* фирмы *Renishaw*, спектр КР возбуждался He–Ne-лазером) не дала ожидаемых результатов из-за сильной фотолюминесценции, что объясняется наличием на поверхности статуэтки консервационной полимерной пленки.

Учитывая существенные различия в отражательных свойствах поверхности объекта (не плоская геометрия поверхности и ее шероховатость), что приводило к существенному снижению измеряемого сигнала, были выбраны следующие режимы работы ИК фурье-спектрофотометра *ALPHA* фирмы *Bruker*: диаметр диафрагмы 6 mm, разрешение 4 cm^{-1} , 500 сканов. Классификация измеренных ИК спектров (рис. 2) проводилась с использованием баз данных (BD) ИК спектров неорганических веществ и полимеров: BD спектров абсорбции [10], BD спектров абсорбции пигментов [11], BD спектров диффузного отражения [12], BD спектров зеркального отражения [13]. Алгоритм поиска опирался на задаваемые оператором формы спектров и частоты наиболее интенсивных ИК полос поглощения пигментов, которые могли использоваться в древние времена. Эти сведения получены на основе информации об известных месторождениях минералов того региона, в котором был обнаружен исследуемый артефакт [6,7]. С учетом проведенной классификации по форме экспериментальных спектров установлено (рис. 2), что для зоны 1 характерен ИК спектр зеркального отражения, для зоны 2 — ИК спектр

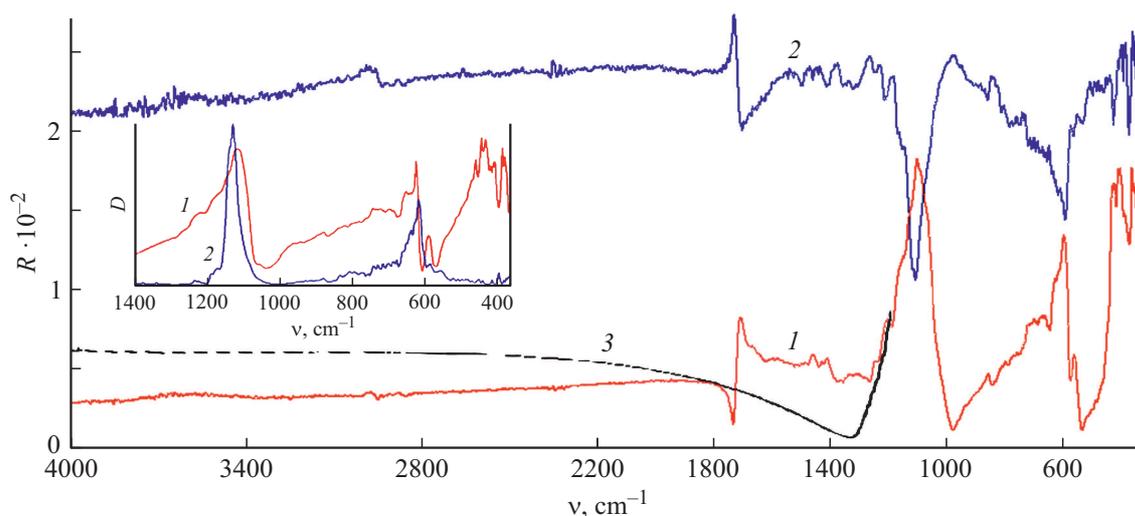


Рис. 2. Экспериментальные спектры отражения R двух участков исследуемой статуэтки: 1 — зона 1, 2 — зона 2 (кривая 2 смещена вверх), 3 — диапазон $4000\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ спектра 1 после коррекции. На вставке показаны результаты расчета оптической плотности D (relative units) вычисленные для зоны 1 (метод Крамерса-Кронига) и зоны 2 (метод Кубелки-Мунка).

диффузного отражения. Инфракрасный спектр зоны 3 носил промежуточный характер между спектрами зон 1 и 2. Коррекция исходного (экспериментального) ИК спектра отражения от зоны 1 проводилась по технологии сверточных нейронных сетей [14–17]. Исходный спектр (рис. 2, кривая 1) в области $4000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ предварительно корректировался в ближней ИК области по амплитуде с учетом ориентировочного долевого состава (глинозем+пигмент) окрашенного слоя. Поскольку основой пигментного слоя является вяжущий глинозем, значение R для этого диапазона определялось в первом приближении на основе значения показателя преломления n_D глинозема [18]. После первого этапа корректировки спектра, проводилась коррекция значений коэффициента отражения в области между основными полосами отражения. Эта коррекция опиралась на процедуру сопоставления формы и интенсивности основных полос исходного ИК спектра отражения с результатами расчета спектра с подобными параметрами, который выполнялся методом классического дисперсионного анализа [19]. После второго этапа корректировки спектр (рис. 2, кривая 2) достраивался в диапазоне $400\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ путем использования для этого диапазона данных [10] и последующей экстраполяции спектра R в область более низких частот по стандартной процедуре OPUS 7. После чего откорректированный спектр R обрабатывался с помощью метода Крамерса-Кронига [19]. Таким образом, из исходного ИК спектра R получили спектры оптической плотности D или оптических постоянных n и k . Спектр показателя поглощения k приведен на рис. 3, кривая 3, и сопоставлен затем с литературными данными для основных ИК полос абсорбции минералов-пигментов [20–24].

Полученные данные позволяют сформировать оптическую модель объекта исследования, которая отличается

для зон 1 и 2. Для зоны 1 оптическая модель поверхности объекта может быть представлена в виде следующей системы слоев: пленка полимера (толщина d_1) — слой вещества неорганического происхождения (толщина d_2) — основание (подложка из дентина-бивня мамонта, d_3). Судя по классическому виду формы полосы отражения полимерной пленки 1730 cm^{-1} , поверхность в окрестности зоны 1 гладкая, а толщина консервационной пленки $d_1 \geq \lambda \approx 7\text{ }\mu\text{m}$. Исходя из использованного критерия для зон 2 и 3 толщина слоя $d_1 \geq \lambda$. Из анализа формы полосы 450 cm^{-1} (рис. 2, кривая 1) глинозема следует, что толщина слоя $d_2 \geq \lambda \approx 22\text{ }\mu\text{m}$, в результате подложка не проявляется в измеряемом спектре R . При этом вид ИК спектра отражения зоны 1 указывает, что слой d_2 не плоский и имеет микрорельеф. Эти особенности слоя d_2 приводят к общему ослаблению измеряемого сигнала (рис. 2, кривая 1), который к тому же имеет спектральную зависимость, обусловленную рассеянием. Это наглядно проявляется в поведении спектра в области $4000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, и особенно в повышении коэффициента отражения R в окрестности минимума с высокочастотной стороны полосы у 1124 cm^{-1} . Неточное (завышенное) значение измеряемой величины R в окрестности минимума интенсивных полос с высокочастотной стороны весьма критично для расчетов показателя поглощения k с использованием соотношений Крамерса-Кронига [25].

Оптическую модель зоны 2 можно представить в виде шероховатой поверхности (среднеквадратичная высота шероховатостей $d > \lambda \approx 7\text{ }\mu\text{m}$), где впадины частично заполнены остатками вещества неорганического происхождения. Поверхность зоны 2, так же как и зоны 1, закрыта консервационной полимерной пленкой. Такая система строения поверхности создает хорошие условия для диффузного отражения ИК излучения в средней ИК

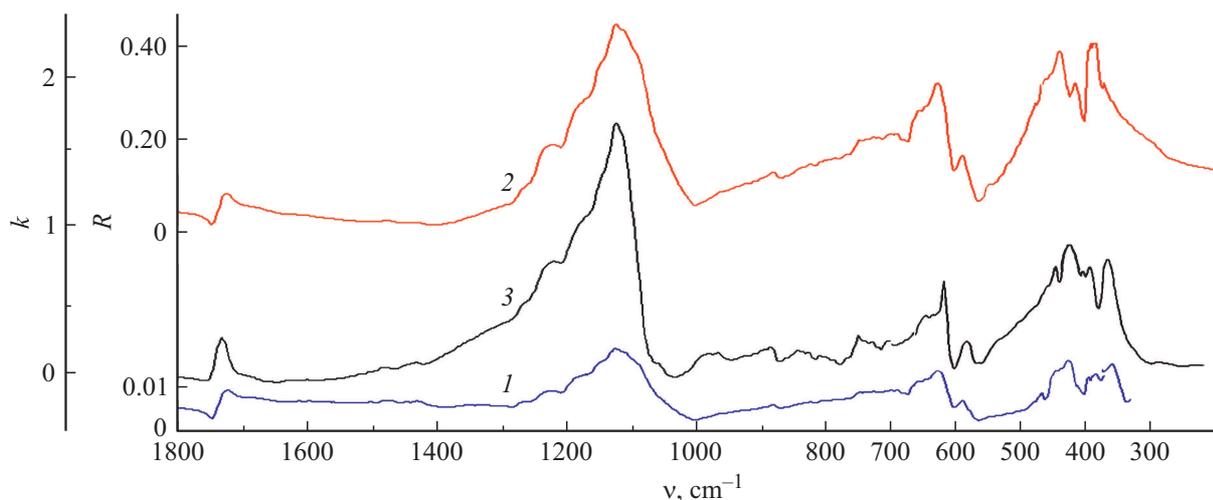


Рис. 3. Спектры коэффициента отражения R и показателя поглощения k зоны 1: 1 — исходный экспериментальный спектр (нижняя шкала R); 2 — спектр после коррекции величины R и экстраполяции к низким частотам (верхняя шкала R); 3 — показатель поглощения k , вычисленный из спектра 2 методом Крамера-Кронига.

области спектра, что обеспечивает выполнение соотношения Кубелки-Мунка [19]. В результате реализуется пропорциональная зависимость между измеряемой величиной диффузного отражения и концентрацией вещества, находящегося в углублениях между шероховатостями [26–28]. Следует отметить, что в длинноволновой области ИК спектра размер шероховатостей d для зоны 2 становится сопоставим с длиной волны λ , в результате чего контрастность таких полос (например, полоса 450 см^{-1}) уменьшается (рис. 2, кривая 2). Этот эффект обусловлен нарушением глубинного режима рассеяния для больших длин волн, поскольку с ростом длины волны отношение λ/d возрастает. Вместе с тем для этой области спектра оптические характеристики краски, состоящей из глинозема и пигментов, имеют большие значения коэффициента поглощения k [11,20]. В результате с ростом λ усиливается вклад зеркальной компоненты R в измеряемый сигнал и как следствие возникает отступление от условий, необходимых для выполнения соотношения Кубелки-Мунка. Уменьшение контраста полосы 450 см^{-1} в спектре зоны 2 хорошо видно из сопоставления спектров зон 1 и 2 (рис. 2). По этой причине на рис. 4 для зоны 2 не приводится спектр в диапазоне $550\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Отмеченная особенность спектров зон 1 и 2 дает дополнительные аргументы в пользу того, что для зоны 1 толщина слоя $d_2 \gg \lambda$, т.е. отражение в данном случае реализуется от массивной среды. При этом, как и в случае зоны 1, для зоны 2 подложка из дентина оказывает слабое влияние на результирующий спектр R .

Результаты

В спектрах зон 1 и 2 (рис. 2 и 3) наблюдаются полосы 2952, 1730, 1426, 1272, 1229, 1185, 1170, 943, 810,

732 см^{-1} , которые принадлежат полимерной пленке, что позволяют отнести их к консервационному покрытию на основе сополимера метакриловой кислоты: бутилметакрилата и метакриловой кислоты (БМК-5) или сополимера полиметилметакрилата (ПММА) [19,29]. В частности, интенсивность характерного пика поглощения группы C=O у 1730 см^{-1} (имеется в спектрах ПММА и БМК-5), полученная расчетом для зоны 1 (рис. 3, кривая 3) с учетом коррекции величины R по описанной выше методике, соответствует литературным данным для показателя поглощения ($k = 0.44$) ПММА [19,30], для БМК-5 таких данных нет.

Спектры зон 1 и 2 имеют инверсный характер (рис. 2), что объясняется различием микрорельефа поверхности этих зон. Разные отражательные свойства локальных участков поверхности древних археологических объектов отмечены также в работе [31], в которой методом ИК спектроскопии отражения исследовались костные останки человека.

В исследованной статуэтке зона 1 не плоская, но гладкая, и окрашенный слой d_2 достаточно толстый по сравнению с длиной волны зондирующего излучения (случай зеркального отражения, рис. 2, кривая 1), следовательно, полосы подложки d_3 (дентин) не будут проявляться в ИК спектре зоны 1 для области, где слой d_2 поглощает. Зона 2 не плоская и шероховатая, в результате наблюдается тип спектра (рис. 2, кривая 2), характерный для диффузного рассеяния с глубинным режимом поглощения веществ (для ИК диапазона $\approx 4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$), находящихся между выступами микрорельефа зоны 2. Таким образом, инверсный характер спектров для зон 1 и 2 показывает, что внутри не окрашенной белой шероховатой зоны 2 тем не менее имеются отдельные, хотя и менее интенсивные ИК частоты колебаний, характерные для зоны 1. Например, к таким частотам принадлежат

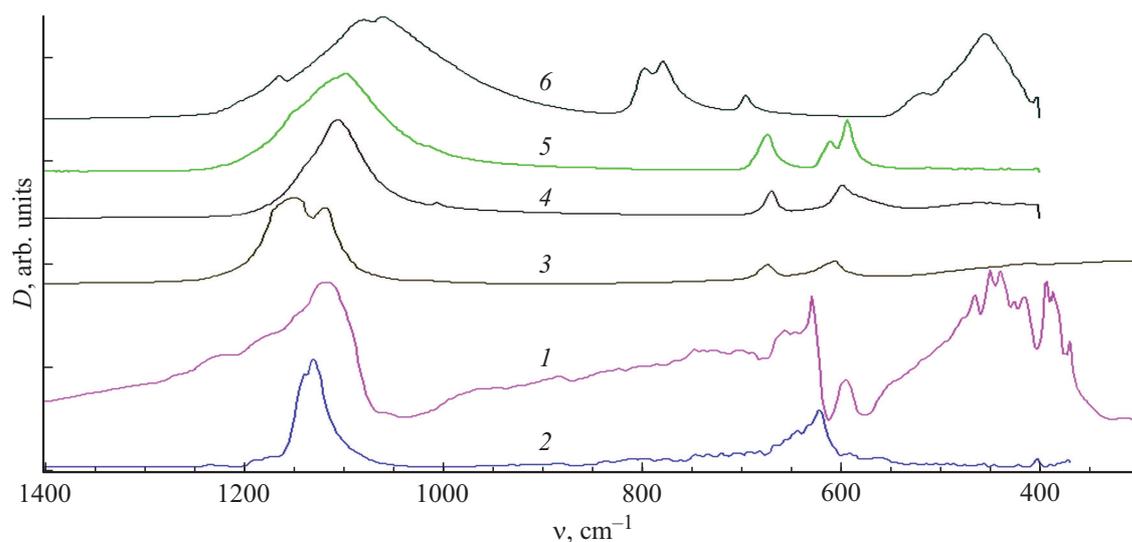


Рис. 4. Спектры поглощения (оптической плотности D) двух участков исследуемой статуэтки (1 — зона 1, 2 — зона 2) в сопоставлении со спектрами поглощения гипса (3) [51] и спектрами нарушенного полного внутреннего отражения (Attenuated total reflection, ATR) гипса (4) [10], ангидрита (5) [10], кварца (6) [10]).

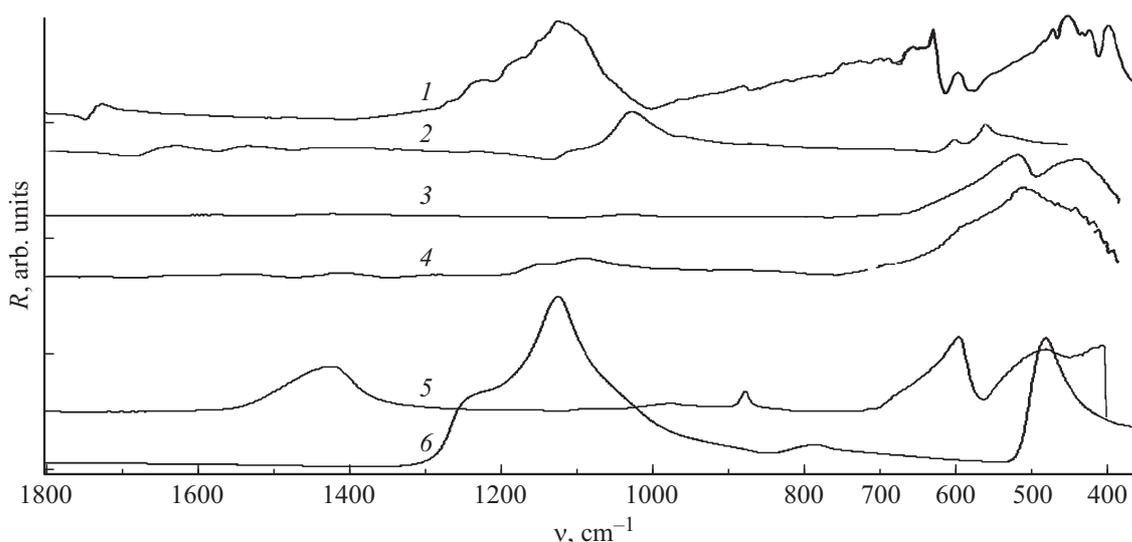


Рис. 5. Спектры отражения зоны 1 в сопоставлении со спектрами дентина, кварца и минералов, содержащих окислы Fe и Mn: 1 — зона 1, 2 — дентин бивня мамонта [27,28], 3 — Fe_2O_3 (Hematite) [10], 4 — MnO_2 (Pyrolusite) [10], 5 — Mn_3O_4 (Hausmannite) [10], 6 — SiO_2 silica (плавленный кварц) [19,25]. Для кривых 1, 2 и 6 соблюден масштаб величины R .

полосы $1138, 672, 606 \text{ cm}^{-1}$, которые относятся к группе O—S—O ангидрида (CaSO_4) или гипса — водного сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (рис. 4) [10]. Высокая контрастность спектра 2 связана с более высокой чувствительностью режима получения ИК спектра, который реализуется для зоны 2 по сравнению с зоной 1 [26–28].

Полосы в районе 1222 (плечо), 1117 и 440 cm^{-1} в спектре оптической плотности D для зоны 1 (рис. 4, кривая 1) относятся к группе O—Si—O глинозема ($\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5][\text{OH}]_4$) [18]. Смещение и уширение полосы 1100 cm^{-1} , характерной для группы O—Si—O чистого (SiO_2) (рис. 4, кривая 6), относительно полосы

глинозема 1117 cm^{-1} связано с особенностями метода ATR [4,19], а также с химическим составом глинозема и добавками к массе глинозема порошка гипса (кривая 3) или ангидрида (кривая 5) в процессе приготовления краски [10,11]. Для спектра зоны 2, которая имеет белую окраску, наблюдается смещение полосы на 16 cm^{-1} и сужение более чем в 2 раза по сравнению с центром полосы 1117 cm^{-1} для зоны 1 (рис. 4), что может быть связано со снижением содержания вяжущего компонента (глинозема) краски в зоне 2 и тем самым более высокой концентрацией частиц гипса в поверхностном слое этой зоны. Полученные результаты дают основание

Частоты основных ИК полос оксидов Fe и Mn, Fe-фосфатов и Fe-сульфатов

Минералы, формула	Частоты, cm^{-1}	Источник
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hematite	575, 485, 385, 360 544, 471, 344	[44] [51]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ maghemite Fe_3O_4 magnetite	693, 639, 565, 455 565, 360 1145, 546	[23] [44] [10]
MNS- Fe_3O_4	1221, 1184, 651	[43]
MnO_2 pyrolusite	660–620, 592, 545, 502, 444, 388 580, 510, 440	[49] [10]
Mn_3O_4 hausmannite	1220, 820, 753, 635, 535 1422, 876, 710, 596, 480	[50] [10]
$\text{CaMn}_2 + 3\text{Mn}_2+(\text{Si}_5\text{O}_{15})$ rhodonite	1050, 1018, 946, 889, 718, 664, 562, 490, 452	[10]
FePO_4	1069, 1035, 690, 665, 575	[24]
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1155, 1046, 1103, 880, 640, 576, 553, 337, 285	[46]
$\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1094, 990, 715, 593, 552	[46]
NaFePO_4	1066, 1014, 950, 700, 628, 585, 533, 464	[45]
FeSO_4	1284, 1179, 578	[45]
$\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1184, 1136, 1049, 654 1193, 1106, 1053, 1033	[45] [48]
NaFeSO_4	1258, 1100, 997, 688, 595	[45]
M-amorphous Fe^{3+} sulfate	1200, 1100, 1140, 1120, 580, 440, 240	[45]
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	1024, 964, 866, 604, 5, 565	[10]
Дентин мамонт (полированный)	1036, 964, 880, 605, 566	[27,28]
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1146, 665, 596, 452	[10]

Примечание. MNS-магнитные наночастицы, диаметр 13–19 nm, ИК спектр дентина получен от механически обработанного бивня мамонта.

предположить, что гипс использовался древним человеком для раскрашивания в качестве белого пигмента и для грунтовки обработанной поверхности перед ее раскраской. Упоминание о наличии гипса в окрашенных артефактах, найденных при раскопках древних культур более поздних эпох, прослеживается в ряде работ, выполненных с помощью современных физических методов [31–44].

На рис. 5 проведено сравнение ИК спектра зоны 1 со спектрами основных пигментов, содержащих окислы железа (кривая 3) и марганца (кривая 4). Для окислов Fe разной валентности характеристические ИК полосы находятся в диапазоне $800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (таблица), где поглощение консервационной пленки ПММА весьма слабое, что облегчает анализ ИК полос этого диапазона частот для зон 1 и 2. Основные полосы 540 (плечо) и 440 cm^{-1} (рис. 5, кривая 1) относятся к колебанию связи Fe–O минерала $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematite, пигмент красная охра) [10]. Полосы $628, 593, 445\text{ cm}^{-1}$ относятся к колебанию связи Fe–O минерала Fe_3O_4 (magnetite) [45]

(таблица). Полоса 630 cm^{-1} также может принадлежать к модификации окисла $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite) [20].

Полосы в диапазоне $650\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ относятся к окислам железа разной валентности и смешанным ион-замещенным соединениям типа $(\text{Me})\text{PO}_4$ и $(\text{Me})\text{SO}_4$, где $\text{Me} = \text{Fe}^+, \text{Mn}^+, \text{Li}^+, \text{Co}^+, \text{Ni}^+, \text{Cu}^+$. Процесс замещения ионов в процессе диффузионного обмена характерен для приграничных слоев веществ, находящихся в длительном контакте с таким материалом, как дентин, состоящим по преимуществу из апатита. При определенных условиях (влажность, температура) ион Ca^+ апатита может замещаться на ион Fe^+ . В результате образуются соединения типа FePO_4 , $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [46] или более сложного состава типа MeFePO_4 (таблица). В присутствии гипса или ангидрита-безводный сульфат кальция (CaSO_4) образуются соединения типа FeSO_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при этом многие ИК полосы этих соединений относительно широкие и слабо различаются по частоте. Например, ИК спектр FePO_4 (таблица) имеет основные частоты в диапазоне $700\text{--}570\text{ cm}^{-1}$, а соединение NaFePO_4 имеет частоты в этом же диапа-

зоне $700\text{--}530\text{ cm}^{-1}$ [47]. Таким образом, в окрашенном поверхностном слое зоны 1 верхнепалеолитической статуэтки, состоящем из глинозема, гипса и пигментов из окислов Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , может за счет химического взаимодействия с дентином образовываться широкий спектр соединений с участием ионов Fe^{+} с переменной валентностью на основе сложных композитов, включающих в свой состав группы PO_4 и SO_4 . Образование такого рода соединений типа ferric phosphates $\text{FePO}_4 \cdot \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$, где X — число молекул воды и ferric sulfates $\text{FeSO}_4 \cdot \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$ приводит к дополнительному уширению полосы 1100 cm^{-1} группы O—Si—O (например, $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеет полосы 1184 , 1136 и 1049 cm^{-1}) [45]. Другие аморфные hydro ferric sulfates обнаруживают сильную зависимость ширины полосы 1100 cm^{-1} от содержания в их структуре числа молекул H_2O [44–51]. Образование таких соединений (таблица), названных в [41] „unspecific iron oxides“, приводит к уширению основных ИК полос и появлению дополнительных. Следует отметить, что положение и интенсивность полос оксидов Fe изменяются в зависимости от кристалличности, размера частиц, формы и частичного замещения иона Fe^{+} другими ионами [40–45]. Краски на основе пигментов, содержащих Fe, обычно включают в свой состав различные компоненты (гипс, кальцит, каолин, кварц и другие силикатные минералы) [33–36], и если содержание этих компонентов высокое, они зачастую маскируют ИК полосы пигмента. Следует дополнительно отметить, что темно-вишневый цвет также имеют артефакты из бивня мамонта в виде фигурок летящих лебедей, найденные в Восточной Сибири (возраст примерно 25–23 тысячи лет), в ИК спектре которых очень четко видны полосы 594 и 538 cm^{-1} , что указывает на наличие в составе поверхности этих объектов окислов Fe_2O_3 и Fe_3O_4 .

При сравнении ИК спектров для зон 1 и 2 (рис. 4) можно заметить не только сильное сужение полосы O—Si—O у 1100 cm^{-1} для зоны 2, а также сильное уменьшение по сравнению с зоной 1 интенсивности полос 528 и 594 cm^{-1} , положение которых совпадает с наиболее интенсивными полосами окислов Fe и Mn в форме наночастиц [44–48]. Это наряду с белым цветом зоны 2 указывает на отсутствие в этой зоне пигментов на основе окислов Fe. Интенсивные полосы 644 и 626 cm^{-1} в спектрах для зон 1 и 2 принадлежат деформационным колебаниям группы O—S—O аморфной формы гипса (ангидрит), для которой характерна слабая интенсивность полос H_2O . Существенно, что зона 1 имеет весьма плотный относительно толстый слой d_2 , содержащий пигмент. У зоны 2 такой слой заметно тоньше и пигмент отсутствует. Спектр зоны 2 образован высокодисперсным гипсом (глинозем и пигменты отсутствуют), частично заполняющим впадины шероховатой поверхности. Состав зоны 1 образован смесью глинозем-гипс и сложным по химическому составу поверхностным слоем с темно-вишневой окраской, в котором присутствуют преимущественно окислы Fe переменной валентности и группы типа $(\text{Me})\text{PO}_4$. Таким образом, обнаружение

гипса в зоне 1 поверхности статуэтки показывает, что его наличие связано с деятельностью древнего человека. С учетом коэффициентов экстинкции основной абсорбционной полосы 1117 cm^{-1} гипса (рис. 4) для зоны 2 можно вычислить эффективную толщину пленки гипса, которая на основе такой оценки составляет величину порядка нескольких микрон.

В заключение следует отметить, что оценка относительного содержания окислов Fe и Mn в поверхностном слое окрашенной зоны 1 женской статуэтки указывает на преобладание пигмента Hematite (Fe_2O_3), что согласуется с темно-вишневой окраской зоны 1 [4,33,44]. Тогда как наличие окислов Mn в составе пигмента в поверхностном слое зоны 1 должно бы придавать этому слою черную окраску [4,34,50]. Сделанные выводы по преимущественному содержанию окислов железа в составе краски исследованной статуэтки косвенно подтверждаются данными по распределению месторождений марганца и гипса в регионах России. Месторождения марганца в европейской части России имеются только на Урале, тогда как месторождения железа и гипса широко распространены. Достаточно, например, отметить, что в России зарегистрированы 86 промышленных месторождений гипсового сырья.

Вместе с тем окончательное суждение по затронутому вопросу, связанному с использованием древним человеком на территории России черных пигментов на основе марганца, может быть сделано путем привлечения дополнительных независимых методов рентгеновского флуоресцентного анализа и порошковой рентгеновской дифрактометрии, которые обеспечивают анализ элементного состава краски.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 18-09-40043_Древности.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Leroi-Gourhan Arl., Allaain J.* Lascaux inconnu. Paris, 1979.
- [2] *Menu M., Walter Ph., Vigears D., Clottes J.* // Bulletin de la société préhistorique Française. 1993. V. 90. N 6. P. 426–432.
- [3] *Buisson D., Menu M., Pinçon G., Walter Ph.* // Bulletin de la société préhistorique Française. 1989. V. 86. N 6. P. 183–191.
- [4] *Праслов Н.Д.* // Краткие сообщ. ин-та археологии. 1992. В. 206. С. 95–101.
- [5] *Ефименко П.П.* Костенки I. М., Л.: Изд. АН СССР, 1958. 452 с.
- [6] *Gvozdover M.D.* 1995: Art of the Mammoth Hunters: The Finds from Avdeev (Oxbow Monograph 49). Oxford.
- [7] *Хлопачев Г.А.* (отв. редактор). Верхний палеолит. Образы, символы, знаки. Каталог предметов искусства малых форм из археологического собрания МАЭ РАН. СПб, 2016.

- [8] http://www.kunstkamera.ru/lib/rubrikator/08/08_02/5-88431-126-6/
- [9] *Кириянов А.В.* Реставрация археологических предметов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 96 с.
- [10] RRUFF Database Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry files. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.ruff.info>
- [11] *Vahur S., Teearu A., Peets P., Joosu L., Leito I.* // *Analyt. Bioanal. Chem.* 2016. V. 408. N 13. P. 3373–3379. doi 10.1007/s00216-016-9411-5
- [12] *Baldrige A.M., Hook S.J., Grove C.I., Rivera G.* // *Remote Sensing of Environment.* 2009. V. 113. P. 711–715.
- [13] *Ostrooumov M., Lasnier B., Lefrant S.* Database: Infrared reflection spectrometry of minerals and gems. Catalogue of the spectrum. Nantes. 1993–2009. Электронный ресурс. Режим доступа: http://www.mineralog.net/?page_id=10
- [14] *Acquarelli J., van Laarhoven T., Gerretzen J.* // *Analyt. Chim. Acta.* 2017. V. 954. P. 22–31.
- [15] *Liu H., Liu S., Zhang Z., Sun J., Shu J.* // *Appl. Optics.* 2014. V. 53. P. 8240–8248.
- [16] *Liu H., Zhang Z., Liu S.* // *Appl. Spectr.* 2015. V. 69. P. 1013–1022.
- [17] *Yan Luxin, H. Liu, Chen Liqun, Fang Houzhang, Chang Yi, Zhang Tianxu* // *J. Mod. Opt.* 2013. V. 60. P. 970–982.
- [18] *Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals* / Ed. by Gates W.J., Klopogge T., Madejova J., Bergaya F. V. 8. 2017. 620 p.
- [19] *Золотарев В.М., Никоноров Н.В.* Оптические методы исследования материалов фотоники. LAP Lambert Acad. Publ., 2018. 479 с.
- [20] *Glotch D.T., Rossman G.R.* // *Icarus.* 2009. V. 204. P. 663–671.
- [21] *Balalubramaniam R., Ramesh Kumar A.V., Dillmann P.* // *Curr. Sci.* 2003. V. 85. N 11. P. 1546–1555.
- [22] *Li Ying-Sing, Charch J.F., Woodhead A.L.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2012. V. 324. N 8. P. 1543–1550.
- [23] *Potter R.M., Rossman G.R.* // *Amer. Mineralogist.* 1979. V. 64. P. 1199–1218.
- [24] *Thomas M., George K.C.* // *Ind. J. Pure Appl. Phys.* 2010. V. 48. P. 104–109.
- [25] *Handbook of Optical Constants of Solids* / Ed. by Palik E.D. San Diego: Acad. Press, 1985.
- [26] *Золотарев В.М., Хлопачев Г.А.* // *Опт. и спектр.* 2013. Т. 114. № 4. С. 134–148.
- [27] *Zolotarev V.M., Khlopachev G.A.* // *Glob. J. Arch. Anthropol.* 2018. V. 7. P. 555719.
- [28] *Золотарев В.М.* // *Опт. и спектр.* 2014. Т. 116. № 4. С. 645–660.
- [29] *Дехант Н., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 472 с.
- [30] *Золотарев В.М., Волчек Б.З., Власова Е.Н.* // *Опт. и спектр.* 2006. Т. 101. № 5. С. 763–770.
- [31] *Legan L., Leskovar T., Črešnar M., Cavalli F., Innocenti D., Ropretae P.* // *J. Cult. Her.* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2019.07.006>
- [32] *Miliani C., Rosi F., Daveri A., Brunetti B.G.* // *Appl. Phys. A.* 2012. V. 106. N 2. P. 295–307.
- [33] *Siddall Ruth* // *Minerals.* 2018. V. 8. N 201. P. 2–35. doi 10.3390/min8050201
- [34] *Gettens R.J., Stout G.L.* *Painting Materials: A Short Encyclopedia*, Courier Corporation, 2012, 368 p.
- [35] *Poliszuk A., Ybarra G.* // *Infrared Spectroscopy: Theory, Developments and Applications* / Ed. by Cozzolino D. Nova Science Publishers, P. 519–536.
- [36] *Ploeger R., Chiantore O., Scalarone D., Poli T.* // *Appl. Spectr.* 2011. V. 65. N 4. P. 429–435.
- [37] *Reddy et al.* // *J. Laser Opt. Photonics.* 2015. N 2. P. 2–5.
- [38] *Clottes J.* *What Is Paleolithic Art?: Cave Paintings and the Dawn of Human Creativity.* Pasta blanda, 2016. 208 p.
- [39] *Mazzocchin G.A., Agnoli F., Colpo I.* // *Analyt. Chim. Acta.* 2003. V. 478. P. 147–161.
- [40] *Srividhya J. Iyengar, Mathew Joy, Chandan Kumar Ghosh et al.* // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 64919–64929. doi 10.1039/c4ra11283k
- [41] *Roldán García C., Villaverde Bonilla V., Ródenas Marín I., Murcia Mascarós S.* // *PLoS One.* 2016. V. 11. P. e0163565. doi 10.1371/journal.pone.0163565
- [42] *Rifkina R.F., Prinsloob L.C., Dayet L. et al.* // *J. Arch. Sci.* 2016. Rep. 5. P. 336–347.
- [43] *Mehdi Forouzani* // *World J. Org. Chem.* 2016. V. 4. P. 1–7. doi 10.12691/wjoc-4-1-1
- [44] *Gotic M., Music S.* // *J. Mol. Struct.* 2007. V. 834–836. P. 445–453. doi 10.1016/j.molstruc.2006.10.059
- [45] *Jensen B., Rogers A.D., Reeder R.J.* // *45th Lunar and Planetary Sci. Confer.* 2014. P. 2709.
- [46] *Zaghib K., Julien C.M.* // *J. Power Sourc.* 2005. V. 142. N 1–2. P. 279–284. doi org/10.1016/j.jpowsour.2004.09.042
- [47] *Barpanda P., Murugesan C., Lochab S., Baskar S.* // *ChemCatChem.* 2017. V. 10. doi 10.1002/cctc.201701423
- [48] *Majzlan J. et al.* // *Chem. Geology.* 2011. V. 284. P. 296–305.
- [49] *Wang, Hong-En et al.* // *Nanotechnology.* 2007. V. 18. P. 115616. doi 10.1088/0957-4484/18/11/115616TY
- [50] *Pugazhvadivu K.S., Ramachandran K., Tamilarasan K.* // *Physics Procedia.* 2013. V. 49. P. 205–216. doi 10.1016/j.phpro.2013.10.028
- [51] *National Institute of Standards and Technology (NIST).* Электронный ресурс. Режим доступа: <https://webbook.nist.gov>