

Л.В. Лбова^{1, 2}, Н.А. Кулик¹, Ю.С. Губар²

¹Институт археологии и этнографии СО РАН

²Новосибирский государственный университет

E-mail: lbovapnr5@gmail.com

Петрографический и спектральный анализ пигментсодержащих материалов в составе коллекции Малой Сыи

Предложены результаты минералогического определения и спектрального элементного анализа пигментсодержащих материалов, обнаруженных в коллекции местонахождения Малая Сыя. Материалы получены при раскопках памятника в 1975–1980-х гг. экспедициями ИИФФ СО АН СССР под руководством В.Е. Ларичева. В настоящей публикации внимание уделено пигментсодержащему сырью, поскольку его характеристика и использование являются частью культурной оценки комплекса. В коллекции представлены пигментсодержащие материалы: магнетит, гематит, гётит, малахитсодержащие образцы. При исследовании использованы результаты анализа методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (SEM-EDX), которые показывают, что в эпоху раннего верхнего палеолита использовалось природное, не обработанное пигментсодержащее сырье и составлялись композитные искусственные краски.

Ключевые слова: пигментсодержащие материалы, минералогический анализ, элементный состав, верхний палеолит, Южная Сибирь.

L.V. Lbova^{1, 2}, N.A. Kulik¹, Y.S. Gubar²

¹Institute of Archaeology and Ethnography SB RAS

²Novosibirsk State University

E-mail: lbovapnr5@gmail.com

Petrographic and Spectral Analysis of Pigment-Containing Materials in the Collection of Malaya Syya-Site

Data of the petrographic and mineralogical identification and spectral elemental analysis of pigment-containing materials found in the collection of Malaya Syya site are described. The materials were collected during the excavation of the site in 1975-1980s by expeditions of the IIFF SB AS USSR under the leadership of V.Ye. Larichev. In this publication, attention is paid to the description of the pigment-containing raw materials, since its characteristics and use are significant for the cultural identification of the complex. The collection contains pigment-containing materials including magnetite, hematite, goethite, malachite-containing samples. The study is based on the data of analyses by scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) indicating that in the early Upper Paleolithic, people used natural and unprocessed pigments in the form of coarse raw materials and made up composite artificial paints.

Keywords: pigment-containing materials, mineralogical analysis, elemental composition, Upper Paleolithic, Southern Siberia.

Местонахождение Малая Сыя является верхнепалеолитическим объектом в северной части Минусинской котловины, с вероятным возрастом культурных остатков более 30 тыс. лет [Ларичев, Холушкин, 1992; Лисицын, 2000; Лбова и др., 2013, 2015, 2018]. В целом, изучаемая территория размещена в области сочленения трех крупных орографических структур – гор Кузнецкого Алатау, Батеневского кряжа

и Чебаково-Балахтинской впадины Минусинского межгорного прогиба. Морфологические черты и геологическое строение указанных орографических структур резко различаются (подробнее см. на геологической карте территории: http://www.vsegei.u.ru/info/gisatlas/sfo/khakasiya/15_geol_karta.jpg).

Обобщенная хронологическая позиция памятника по большинству дат определяется в пределах

30–28 тыс. л.н., хотя новые данные 2018 г. (получены в 2017 г. в лаборатории радиоуглеродного датирования RLАНА Университета Оксфорда; не опубликованы) подтверждают и опубликованные ранее даты в пределах 38–34 тыс. л.н. [Кузьмин и др., 2011; Лбова и др., 2015].

Анализ сырьевой базы коллекции артефактов выявляет территориальные связи населения и характер использования им природных ресурсов. Установлено, что в материалах памятника отражены минимум две адаптивные модели поиска и применения сырья: местного и импортируемого [Лбова и др., 2018]. Необходимо отметить, что при раскопках памятника, в процессе расчистки основных структур культурного слоя, В.Е. Ларичевым отмечались пятна черного, красного, бурого, малинового, белого, зеленого цвета [1976], однако эти замечания не были связаны с общей оценкой природного сырья, распространенного в пределах поселения.

Метод сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (SEM-EDX), использованный при анализе материалов, является наиболее доступным и экономичным, позволяет исследовать микроструктуру образцов в точке сканирования и определять элементный состав. В нашем случае анализ выполнялся на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM3000 (Япония) и элементном анализаторе Bruker Nano GmbH Quantax 70 (Германия) (оборудование Центра коллективного пользования СО РАН «Геохронология кайнозоя»).

Основную массу находок (артефактов) в коллекции составляют каменные изделия из алевролита, песчаниковых и эффузивных пород, слагающих аллювий р. Белый Июс, которые были взяты человеком в непосредственной близости от памятника. В рамках поставленной задачи выявления материалов для потенциального получения пигмента главными объектами исследования послужили минералы-пигментоносители – магнетит, гематит, гётит, лимонит, малахит; их образцы на памятнике составили коллекцию в 56 экз., 15 из которых использованы для спектрального анализа.

Магнетиты (32 экз.) представлены крупными, а также средними и мелкими обломками железной руды. В трех случаях на поверхности отмечены следы искусственного скалывания. Магнетит – широко распространенный минерал черного (или темно-серого) цвета из класса оксидов, с металлическим, до тусклого, блеском, сильно магнитный. Минералогический анализ показал, что большинство материалов в коллекции являются образцами первичной магнетит-гематитовой руды, из зоны окисления, где произошло псевдоморфное замеще-

ние гематита гётитом, а также образование мелких почковидных агрегатов гётита, включенных в глинистый агрегат, выполняющий полости в первичном рудном материале.

Элементный состав магнетита показал, что основным компонентом является железо, содержание остальных элементов значительно меньше – варьирует от 7,4 до 2 %. Ниже порога значимости расположены элементы, составляющие, как правило, искусственные добавки – натрий, калий, магний. Известно, что магнетит (Fe_3O_4) мог применяться для получения краски черного цвета [Булах, 1999].

Гематит, гётит, «охра», гидрооксид железа (24 экз.). Группа выделена благодаря красящим свойствам минералов и агрегатов, определяющим возможность получения цветных пигментов оттенков красного и коричневого цвета на этой основе.

Гематиты представлены крупнопластинчатыми агрегатами, с разнонаправленными пачками листочков, в большинстве случаев явно замещенных гётитом (коричневая черта) с образованием псевдоморфоз замещения. В элементном составе образцов гематита доминирующим элементом является железо, его содержание варьирует от 20 до 41 %, вероятно в зону спектра попала смесь гематита с вмещающими его минералами. В составе «охры» содержание кремния ок. 15–16,6 %, значительно отличается содержание остальных элементов – кальция от 7 до 2,5 %, алюминия от 2 до 5 %, калия 1 %. В образцах № 1 и 5 содержится азот.

Образцы гётита представлены зернистыми, мелкопластинчатыми агрегатами, в пустотах образуются почковидные формы. Встречается почковидный натечный агрегат лимонита поверх гётита, в состав почек входит большое количество кальцита с гидроокислами железа, промежутки заполнены глинистым веществом и карбонатом. Спектральный анализ образца гётита (№ 2) показал, что содержание кремния и железа незначительно меньше, чем в остальных образцах, содержание алюминия, магния и калия варьируется от 5 до 1 %. По доминированию кальция можно предположить, что точка анализа пришлась на зону смеси карбонатно-глинистого материала, окрашенного гётитом.

Красочные глины представляют собой тонкодисперсные осадочные породы, в состав которых входят оксиды кремния и алюминия (каолинит) [Криштофович, 1955]. Для получения охры различных оттенков, от красного до желто-коричневого, используется смесь глины с тонкодисперсным гематитом или лимонитом. Также красную охру можно получить путем обжига железистых конкреций гётит-гематитового состава. Охрой в археологии могут называть сырье для пигмента, сам пигмент,

а также краску, получаемую после смешивания пигмента с различными добавками. Доминирующим элементом в таких образцах Малой Сьи является железо (26,5 до 33,1 %). Содержание добавок до 18 %.

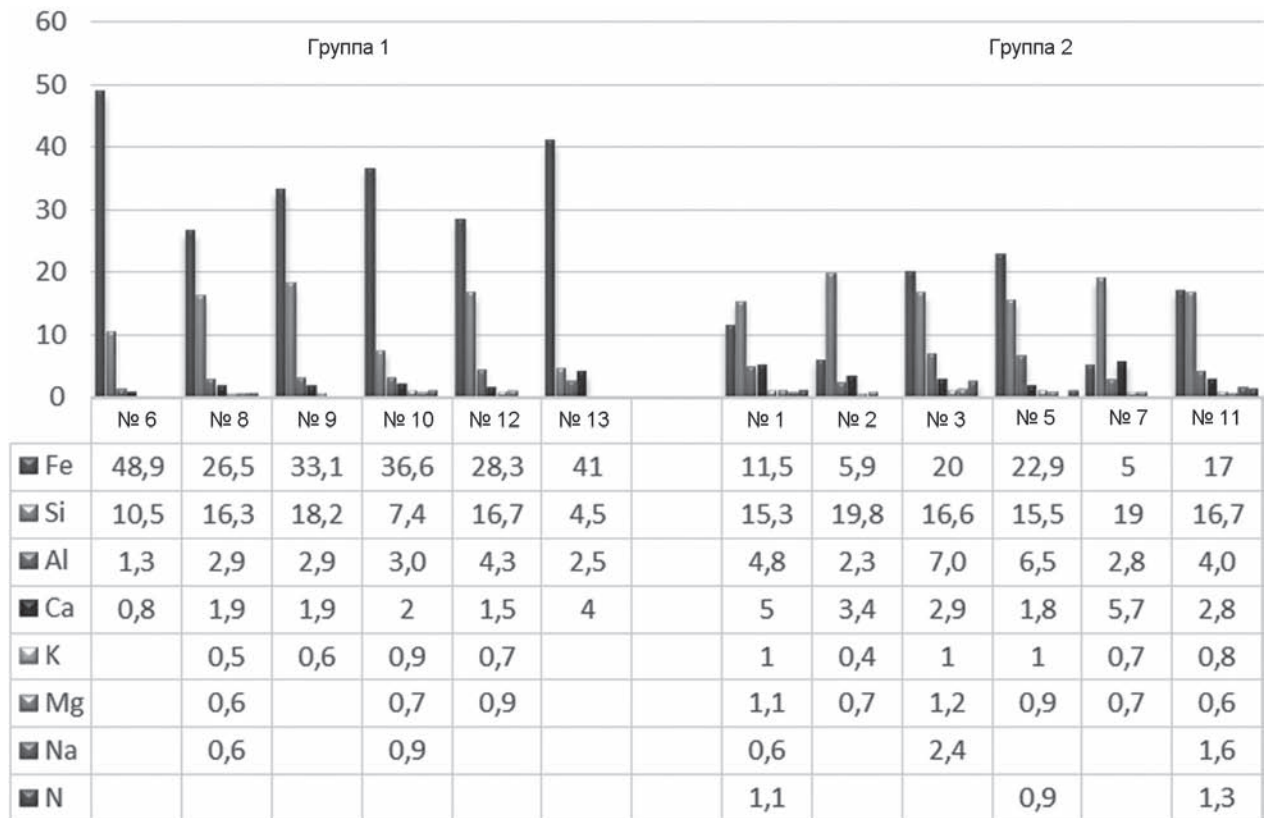
Малахитсодержащие породы (4 экз.) с ярко выраженными пятнами зеленовато-голубоватого тона. Следов обработки на образцах нет. Под глинисто-карбонатными натекками, полностью покрывающими образец, никаких первичных рудных минералов не отмечается. Содержание меди в таких образцах в пределах 6,5–21 %, что позволяет выделить эту группу как самостоятельную.

В результате исследования были выделены две группы пигментсодержащих материалов. Фрагменты природных минеральных носителей пигментов (гётит, гематит, магнетит, малахит) с высоким процентным содержанием железа (от 25 до 50 %) – образцы № 4, 6, 8–10, 12–15 выборки. К искусственным пигментам отнесены образцы № 1, 2, 3, 5, 7, 11 с присутствием железа в пределах 5–20 % и довольно высоким содержанием устойчивых добавок – кальция, алюминия и кремния, более разнообразным набором элементов, входящих в состав: калия, магния, натрия, мышьяка, серы и др. (см. рисунок). В минералогическом отношении эти образцы были

определены как гётит и гематит. На основании дополнительного изучения пигментов, отнесенных к группе искусственных, был использован метод кристаллооптического анализа, который показал однородную фракцию измельчения твердых компонентов (гематита, костного материала и др.) и добавление глинистого материала.

Наиболее ранние свидетельства использования пигментов в Сибири ассоциируются с появлением человека современного физического типа и представлены в палеолитических комплексах с датами от 50 до 35–40 тыс. л.н. [Деревянко, Рыбин, 2005; Lbova, 2016].

Анализ коллекции пигментосодержащего сырья из коллекции Малой Сьи показывает, что весь материал происходит из местной зоны окисления: образцы сопровождаются пленками и рыхлыми скоплениями бурого глинистого материала, а также явными гидроксидами железа – псевдоморфным и тонкодисперсным гётитом в глинистом материале, и, судя по зеленым примазкам малахита, есть медная минерализация (отдельно от железной). Таким образом, установлено, что краску получали из местного сырья: для черной использовали магнетиты, для спектров красной – гематиты, желтой – гётиты, зеленой – малахитсодержащее сырье.



Сравнительный анализ основных химических элементов в составе групп пигментосодержащих материалов: группа 1 – природные материалы; группа 2 – искусственные пигменты.

Результаты проведенного исследования на основе минералогического определения и элементного анализа показали определенные физико-химические свойства пигментсодержащих материалов и принадлежность их к местному сырью. Микроскопические и спектральные определения композитного, искусственного состава пигментов характеризуют технологию формирования красок, с добавлением глины, используемых для повышения пластичности, осветления и стойкости краски, или оксидов марганца для более темного оттенка.

Список литературы

- Булах А.Г.** Общая минералогия. – СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 1999. – С. 184.
- Деревянко А.П., Рыбин Е.П.** Древнейшее проявление символической деятельности древнего человека на Горном Алтае // Переход от среднего к верхнему палеолиту в Евразии: гипотезы и факты. – Новосибирск: Изд-во ИАЭТ СО РАН, 2005. – С. 232–255.
- Криштофович А.Н.** Геологический словарь. – М.: Госгеолтехиздат, 1955. – Т. I. – С.178.
- Кузьмин Я.В., Орлова Л.А., Зенин В.Н., Лбова Л.В., Дементьев В.Н.** Радиоуглеродное датирование палеолита Сибири и Дальнего Востока России: материалы к каталогу C-14 дат (по состоянию на конец 2010 г.) // *Stratum plus* – 2011. – № 1. – С. 171–202.
- Ларичев В.Е.** У истоков верхнепалеолитических культур и искусства Сибири (к открытию в Кузнецком Алатау поселения Малая Сья и скульптурного изображения черепахи) // Рериховские чтения, 1976 год. – Новосибирск: Наука, 1976. – С.14–26.
- Ларичев В.Е., Холюшкин Ю.П.** Археология верхнепалеолитического поселения Малая Сья // Археология, геология и палеография палеолитических памятников Юга Средней Сибири (Северо-Минусинская впадина, Кузнецкий Алатау, Восточный Саян). – Красноярск: Зодиак, 1992. – С. 109–122.
- Лбова Л.В., Барков А.В., Харевиц В.М., Стасюк И.В., Томилова Е.А., Кукса Е.Н.** Позднепалеолитическое местонахождение Малая Сья: итоги полевых исследований 2013 г. // Проблемы археологии, этнографии, антропологии Сибири и сопредельных территорий. – Новосибирск: Изд-во ИАЭТ СО РАН, 2013. – Т. XIX. – С. 104–108.
- Лбова Л.В., Панов В.С., Зенин В.Н., Барков А.В.** Новые данные о радиоуглеродном возрасте местонахождения Малая Сья // Проблемы археологии, этнографии, антропологии Сибири и сопредельных территорий. – Новосибирск: Изд-во ИАЭТ СО РАН, 2015. – Т. XXI. – С. 103–106.
- Лбова Л.В., Кулик Н.А., Волков П.В., Барков А.В., Ванхарен М., Марченков Д.В., Ковалев В.С.** Технология обработки «экзотических» минеральных ресурсов в позднем палеолите Южной Сибири (по материалам местонахождения Малая Сья) // *Stratum Plus: Archaeology and Cultural Anthropology*. – 2018. – № 1. – С. 199–211.
- Лисицын Н.Ф.** Поздний палеолит Чулымо-Енисейского междуречья. – СПб.: Центр «Петербургское востоковедение», 2000. – С. 26–30.
- Lbova L.V.** Using of the color pigment on the Early Upper Paleolithic stage in Siberia // *WAC – VIII. Abstracts*. – Kyoto, 2016. – Vol. 14 *Art and Archaeology*. – P. 362.

References

Bulakh A.G. *Obshhaya mineralogiya*. St. Petersburg: St. Petersburg Univ. Press, 1999, 184 p. (in Russ.).

Derevianko A.P., Rybin E.P. Drevneishee proyavlenie simvolicheskoi deyateli'nosti drevnego cheloveka na Gornom Altae. In *Perekhod ot srednego k verkhnemu paleolitu v Evrazii: gipotezy i fakty*. Novosibirsk: IAET SB RAS Publ., 2005, pp. 232–255 (in Russ.).

Krishtofovich A.N. *Geologicheskii slovar'*. Moscow: Gosgeoltekhizdat, 1955, vol. I, 178 p. (in Russ.).

Kuz'min Ya.V., Orlova L.A., Zenin V.N., Lbova L.V., Dement'ev V.N. Radiouglerodnoe datirovanie paleolita Sibiri i Dal'nego Vostoka Rossii: materialy k katalogu S-14 dat (po sostoyaniyu na konets 2010 g.). *Stratum plus*, 2011, No. 1, pp. 171–202 (in Russ.).

Larichev V.E. U istokov verkhnepaleoliticheskikh kul'tur i iskusstva Sibiri (k otkrytiyu v Kuznetskom Alatau poseleniya Malaya Syya i skul'pturnogo izobrazheniya cherepakhi). In *Rerikhovskie chteniya, 1976 god*. Novosibirsk: Nauka, 1976, pp.14–26 (in Russ.).

Larichev V.E., Kholuyshkin Yu.P. Arkheologiya verkhnepaleoliticheskogo poseleniya Malaya Syya. In *Arkheologiya, geologiya i paleografiya paleoliticheskikh pamyatnikov Yuga Srednei Sibiri (Severo-Minusinskaya vpadina, Kuznetskii Alatau, Vostochnyi Sayan)*. Krasnoyarsk: Zodiak, 1992, pp. 109–122 (in Russ.).

Lbova L.V. Using of the color pigment on the Early Upper Paleolithic stage in Siberia. *WAC – VIII. Abstracts*. 2016, Kyoto, vol. 14: *Art and Archaeology*, 362 p.

Lbova L.V., Barkov A.V., Kharevich V.M., Stasyuk I.V., Tomilova E.A., Kuksa E.N. Pozdnepaleoliticheskoe mestonakhozhdenie Malaya Syya: itogi polevykh issledovaniy 2013 g. In *Problems of Archaeology, Ethnography, Anthropology of Siberia and Neighboring Territories*. Novosibirsk: IAET SB RAS, 2013, vol. XIX, pp. 104–108 (in Russ.).

Lbova L.V., Panov V.S., Zenin V.N., Barkov A.V. Novye dannye o radiouglerodnom vozraste mestonakhozhdeniya Malaya Syya. In *Problems of Archaeology, Ethnography, Anthropology of Siberia and Neighboring Territories*. Novosibirsk: IAET SB RAS Publ., 2015, vol. XXI, pp. 103–106 (in Russ.).

Lbova L.V., Kulik N.A., Volkov P.V., Barkov A.V., Vankharen M., Marchenkov D.V., Kovalev V.S. Tekhnologiya obrabotki «ekzoticheskikh» mineral'nykh resursov v pozdnem paleolite Yuzhnoi Sibiri (po materialam mestonakhozhdeniya Malaya Syya). *Stratum Plus: Archaeology and Cultural Anthropology*, 2018, No. 1, pp.199–211 (in Russ.).

Lisitsyn N.F. Pozdnii paleolit Chulymo-Eniseiskogo mezhdurech'ya. St. Petersburg: Tsentr "Peterburgskoe vostokovedenie", 2000, pp. 26–30 (in Russ.).