



Ю. Д. Анисовец

Московский государственный университет,
Ломоносовский проспект, д. 27, корпус 4,
Москва, 119192, Россия
[aquarumnaya@gmail.com]

Moscow State University,
27 Lomonosov Avenue, Building 4,
Moscow, 119192, Russia
[aquarumnaya@gmail.com]

История естественно-научного изучения красочных пигментов верхнего палеолита Центральной и Западной Европы¹

Статья получена 10.05.2023, доработана 06.06.2023, принята 19.07.2023

Для цитирования: Анисовец Ю. Д. История естественно-научного изучения красочных пигментов верхнего палеолита Центральной и Западной Европы. *Первобытная археология. Журнал междисциплинарных исследований*. 2023 (2), 16–35, DOI: 10.31600/2658-3925-2023-2-16-35

For citation: Anisovets Yu. D. History of the natural-scientific study of colorful pigments of the Upper Paleolithic of Central and Western Europe. *Prehistoric Archaeology. Journal of Interdisciplinary Studies*. 2023 (2), 16–35, DOI: 10.31600/2658-3925-2023-2-16-35

Резюме. В статье представлена история естественно-научного изучения верхнепалеолитических минеральных пигментов за рубежом в период с 1902 г. по настоящее время. Дан обзор зарубежной литературы по этой теме, прослежено развитие методов и подходов к изучению красочных материалов. Рассмотрены исследования, посвящённые изучению составов и рецептур пигментов, включая попытки поиска органических связующих. Отдельно рассмотрены исследования последних лет на памят-

Anisovets Yu. D. History of the natural-scientific study of colorful pigments of the Upper Paleolithic of Central and Western Europe. The article presents a detailed overview of the history of natural scientific studies of the Upper Paleolithic mineral pigments in Western science from 1902 to the present. Special attention is given to the development of methods and approaches to the study of colorful materials during the period in question. Numerous works written by both natural scientists and archaeologists Western researchers

¹ Исследование выполнено в рамках гранта РФФИ 23-28-00468 «Разработка подхода к изучению географического происхождения верхнепалеолитических минеральных красочных пигментов (охры) Каповой пещеры и Каменной Балки II методами аналитической химии».

This research was supported by Russian Science Foundation project 23-28-00468 “Developing an approach to the study of geographic provenance of the Upper Paleolithic mineral pigments (ochre) of Kapova cave and Kamennaya Balka II by the methods of analytical chemistry”.

никах Франции, Италии, Испании и Германии. Сформулированы основные задачи, стоящие перед исследователями сегодня.

Ключевые слова: верхний палеолит, красочные пигменты, охра, естественно-научные анализы.

devoted to the study of the composition and preparation of pigments, including organic binders, are considered. Separate sections are devoted to recent research in France, Italy, Spain and Germany. In conclusion, the author sets out a list of main tasks facing researchers today.

Keywords: Upper Paleolithic, colorful pigments, ochre, natural science analyses.

Введение

Среди археологических материалов стоянок верхнепалеолитического времени выделяется категория красочных пигментов. Первые свидетельства использования минеральных красителей относятся к ашельскому периоду, однако до сих пор не удаётся установить их назначение (d'Errico 2008). Существуют свидетельства хозяйственно-бытового применения пигментов на памятниках, ассоциируемых с неандертальским человеком (Roebroeks et al. 2012).

Начиная с верхнего палеолита особенно широко распространяется как хозяйственно-бытовое, так и символическое применение пигментов (Salomon 2009). Красочные материалы встречаются на верхнепалеолитических памятниках в контекстах разных объектов культурного слоя, например скоплений каменного и костяного инвентаря, погребений и др. Пигменты присутствуют в культурном слое в порошкообразном состоянии, в виде карандашей, мазков, замазок и т. п.

Важнейшим элементом изучения минеральных пигментов является применение естественно-научных методов анализа, так как с помощью результатов этих исследований становится возможным ответить на широкий круг вопросов не только о самих красителях, но и символической и хозяйственно-бытовой деятельности человека в палеолитическую эпоху.

История изучения красочных пигментов в зарубежной литературе в XX веке

Изучение палеолитических красочных пигментов началось на заре XX века после признания подлинности пещерной живописи. Первыми в этой области стали исследования А. Муассана, нобелевского лауреата по химии, который в 1902–1903 гг. провёл несколько анализов пигментов из пещер Фон-де-Гом и Ла-Мут (Moissan 1902; 1903).

Материал для анализа из пещеры Фон-де-Гом был получен путём соскабливания пигмента со стен. А. Муассан старался отобрать как можно больше образцов одного оттенка, а цвета полученного порошка варьировались от «чёрно-коричневого» до яркого «охристо-красного» (Moissan 1902). Пигменты не растворялись в воде, А. Муассан не обнаружил также никаких связующих органических веществ. При микроскопическом исследовании химиком были отмечены включения карбоната извести («carbonate de chaux»), преимущественно

прозрачные, но окрашенные с одной стороны в чёрный или красный цвет. При большем увеличении удалось обнаружить, что насыщенный цвет получался из-за скопления мельчайших сильно окрашенных частиц, смешанных с блестящими зёрнами. А. Муассан отделил эти зёрна с помощью соляной кислоты и пришёл к выводу, что вещество проявляло все характеристики диоксида кремния².

Красный (охристый) материал представлял собой полоторный оксид железа с небольшим количеством оксида марганца. Чёрный порошок, наоборот, практически полностью состоял из оксида марганца с небольшой примесью полоторного оксида железа (Fe_2O_3) (данное соединение существует в виде красного железняка, бурого железняка или лимонита). Большинство частиц имели одинаковый размер, и красящее вещество было как бы «загрязнено» включениями кремнезёма (диоксида кремния) (*Ibid.*). А. Муассан пришёл к выводу о том, что красочные пигменты пещеры Фон-де-Гом представляют собой охры, образованные оксидами железа и марганца.

Чёрный пигмент из пещеры Ла-Мут представлял собой порошок, соскобленный с рисунка мадленского времени. Микроскопические исследования показали, что красящее вещество являло собой зёрна неправильной формы и разного размера с блестящими прозрачными включениями (кварц и кальцит). Порошок был получен путём дробления («contusion») и полностью состоял из оксида марганца. Таким образом, А. Муассан доказал, что пигмент из пещеры Ла-Мут аналогичен чёрному пигменту пещеры Фон-де-Гом, однако был приготовлен не столь тщательно. Судя по всему, на это химику указала менее равномерная степень измельчения частиц.

Благодаря этим работам проблема состава и происхождения краски казалась решённой, и многие исследователи, в том числе А. Брейль и Э. Картальяк, характеризовали состав краски для рисунков, используя лишь визуальный осмотр и упоминая в качестве источников для их приготовления пигменты, найденные в культурном слое, не проводя новых исследований (Clottes et al. 1997).

При этом необходимо отметить, что новые подходы к изучению археологического материала, привнесённые А. Леруа-Гураном и Ф. Бордом в третьей четверти XX века, заставили исследователей обращать более пристальное внимание на документирование пигментов, их отбор и хранение, в результате чего был накоплен внушительный материал для проведения многочисленных естественно-научных анализов. И всё же в то время сведения о пигментах в культурных слоях ограничивались лишь упоминаниями в публикациях. Это можно связать с укоренившимися представлениями о ритуальных и магических функциях красочных материалов верхнего палеолита (Salomon 2009). Однако использование прорывных методик полевых исследований, например на стоянке Пенсеван, позволило подробно зафиксировать и описать распространение пигментов в культурном слое памятника (Leroi-Gourhan A., Brézillon M. 1972). Отображение фрагментов гематита и следов охры на плане, анализ их взаиморасположения с очагами, зонами выбросов и участками распределения деби-

² Следует с осторожностью относиться к последующим интерпретациям проделанных анализов, так как А. Муассан указывает именно карбонат извести (карбонат кальция) и диоксид кремния, в то время как в последующих пересказах можно встретить упоминания «кальцита» и «кварца» (напр., Clottes et al. 1997). В случае, если материал не подвергался повторному исследованию на более современном оборудовании, невозможно с уверенностью утверждать, что в состав пигментов входили именно эти минералы, хотя они действительно являются наиболее распространёнными в указанных А. Муассаном группах.

тажа позволили лучше понять поведение человека, связанное с использованием красочных веществ на стоянке (по: Baffier et al. 1991: 216).

Интерес к более подробному изучению красочных пигментов снова появился уже в конце 1970–1980 годов XX века благодаря масштабному исследованию пигментов пещер Ляско, Альтамира и Пеш-Мерль, а также развитию методов химического анализа. При этом внимание археологов обращалось к различным видам красочных пигментов (порошкам, карандашам) в качестве материала для естественно-научного изучения. В качестве примера можно привести исследования пигментов в раковинах из пещеры Альтамира, изучение десяти образцов порошковых пигментов и фрагментов гематита со следами использования из Ляско (Cabrerá Garrido 1978; Ballet et al. 1979; Couraud, Laming-Empeiraire 1979). Авторы последнего исследования отмечают, что несмотря на активное изучение памятника в предыдущие годы, на момент их работы ещё можно было собрать образцы пигмента с поверхности пола пещеры.

В 1978–1979 годах анализы красочных пигментов из Альтамиры показали, что чёрные и красные пигменты смешивались со слюдой и кварцем, а иногда — с органическими минералоидами, например с янтарём (Martí 1977; Cabrerá Garrido 1978). Красочные пигменты Ляско на протяжении 1952–1963 годов собирал А. Брейль. В 1979 году было проведено их комплексное изучение — К. Куро и А. Ляминг-Эмперер были подняты вопросы о происхождении сырья, технологии изготовления и способах нанесения на стены (Couraud, Laming-Empeiraire 1979).

Комплексное изучение материалов Ляско включало проработку архивных материалов и музейных коллекций разных лет исследований. Результаты изучения пигментов пещеры Ляско определили дальнейшие перспективы и направления исследований красочных материалов: сравнение краски со стен и красок из культурных слоёв, выявление происхождения охр, сравнение составов красок на различных памятниках, экспериментальные исследования с геологическими образцами. Анализы (рентгеновская дифракция, атомно-эмиссионная спектроскопия, магнитные анализы) пигментов показали использование в качестве красителя гематита, оксида марганца и древесного угля (Ballet et al. 1979). Систематическое присутствие кварца было истолковано как результат преднамеренных действий художника при подготовке краски — добавления минерального загустителя (Clottes, Walter 1990).

Большим шагом в изучении верхнепалеолитических пигментов послужило диссертационное исследование П. Вандивер (Vandiver 1983). Для исследования были отобраны красочные минералы из трёх пещер: Арси-сюр-Кюр, Ляско и Мас д'Азиль. П. Вандивер использовала методы оптической и электронной микроскопии, метод рентгеновской дифракции. Дополнительно привлекались эмиссионная спектроскопия, оже-спектроскопия, дифференциальный термический анализ. П. Вандивер сопоставила образцы пигмента из пещер с геологическими образцами в радиусе 15 км от них, а также с образцами охр с других стоянок Франции и из музейных фондов, в результате чего была создана обширная коллекция эталонов сырья. Результаты исследований красителей из Ляско позволили прийти к важным выводам о способе приготовления и использовании пигментов (измельчение, смешивание), а также предположению об отсутствии следов термической обработки готового порошка, в том числе влияющей на цвет краски. Прежде всего, было установлено, что на цветность пигмента влияет степень измельчения и примесь минералов.

Исследование затронуло большое количество новых комплексных вопросов: сырьевые стратегии, доступность источников бурых железняков, различия в обработке и приготвлении краски из разных минералов на разных памятниках, наличие примесей, термическая обработка. П. Вандивер поставила новые вопросы: о чём может свидетельствовать технология изготовления и нанесения пигмента? Существуют ли ограничения в применении пигмента в зависимости от его состава, цвета, технологии обработки? Есть ли какие-либо технологические ограничения для разных материалов? Каким образом осуществляется нанесение пигмента на влажную стену, формирование из пигмента «мелков» или «карандашей», и можно ли назвать различные стратегии использования пигментов в палеолите примерами «ранней изобретательности в решении проблем» (Ibid.: 4)?

Изучение пигментов проводилось на всё большем количестве памятников. К примеру, анализ красочных материалов пещеры Нио выявил примеси угля хвойных пород (вероятно, можжевельника) в пигменте на основе марганца на изображениях в Чёрном Салоне (Brunet et al. 1982). При этом исследование проводилось в том числе с целью изучения возможных путей сохранения рисунков от исчезновения. Образцы были отобраны с мест вермикуляции пигмента вокруг контуров фигур — с участков, на которые пигмент распространился за четыре года вследствие процессов деградации (Ibid.). Всего для исследования методом атомно-абсорбционной спектроскопии было отобрано девять образцов с разных панно и фигур для исследования на наличие гематита и марганца и четыре образца чёрного пигмента из Чёрного Салона. В результате исследования удалось также исключить предположение о том, что железо или марганец являются основными компонентами красочных веществ в пещере Нио, что считалось ранее неоспоримым по отношению ко всему массиву пещер с настенной живописью. Было доказано использование угля — при микроскопическом исследовании удалось проследить сохранившуюся древесную структуру.

В дальнейшем исследование пигментов из Нио, Ляско, Альтамыры, Пеш-Мерль, пещер без настенных изображений, таких как Ла Ваш, с помощью сканирующей электронной микроскопии подтвердило гипотезу об использовании оксидов железа и марганца, биотита и угля для создания красных и чёрных красителей и расширило представление о рецептуре красок (Buisson et al. 1989). Выяснилось, что при приготовлении красок минералы смешивались в разных пропорциях. Каждая группа художников обладала уникальной рецептурой, а различие составов красок может свидетельствовать о том, что на стенах пещеры рисовали, сменяя друг друга, несколько групп художников (Ibid.: 189).

С развитием естественно-научных методов анализа появилась возможность использовать их для датирования настенных изображений. Одна из первых попыток абсолютного датирования плейстоценовых минеральных пигментов красного цвета была предпринята не в Европе, а в Австралии, чему, однако, предшествовали похожие исследования в Южной Африке для рисунков более поздних периодов (Loy et al. 1990; Van der Merwe et al. 1987). Работа австралийских учёных примечательна ещё и тем, что она якобы претендует на звание одного из первых доказательств использования человеческой крови в качестве связующего вещества в составе верхнепалеолитических красок. Для исследования были отобраны образцы размером не более 0,5 см (Loy et al. 1990). Белки крови были обнаружены при проведении биохимического анализа, а затем

результат был подтверждён дот-блоттингом, показавшим наличие иммуноглобулина G (IgG). Это позволило применить метод радиоуглеродного AMS-датирования и получить даты 20320 +3100/-2300 л. н. для памятника Лори-Крик и более поздние — для пещеры Джудс. Исследование, помимо прочего, подтвердило имевшиеся ранее предположения, основанные на этнографических данных о жизни австралийских аборигенов. Стоит, однако, учитывать, что столь древняя дата была получена лишь по одному образцу. Результаты датирования вызвали споры и были поставлены под сомнение в том числе одним из авторов исследования (Nelson 1993). В дальнейшем Т. Г. Лой утверждал, что провёл несколько новых анализов, однако их результаты так и не были должным образом опубликованы (Loy 1994). На сегодняшний день, к сожалению, нет новых данных о датировке памятника Лори-Крик.

Основной проблемой подобных исследований была и остаётся сохранность органических материалов (в частности белков крови) на протяжении столь большого количества времени. Некоторые американские учёные ещё с 1970-х годов пытались применить принцип Локара³ для анализа каменных орудий на предмет наличия на них остатков органики, позволяющих определить, по крайней мере, их принадлежность к тому или иному биологическому царству (Briuer 1976). Этот и другие методы обнаружения следов крови на орудиях были подвергнуты критике (Eisele et al. 1995).

Идею об абсолютном датировании пигментов развивал М. Лорбланше. В статье 1994 года упоминаются не только примеры радиоуглеродного датирования пигментов пяти европейских пещер (Альтамира, Куньяк, Нио, Коске и Эль Кастильо) по древесному углю (исследования Э. Валлада), но и проблемы, связанные с применением этого метода: загрязнение проб вследствие как природных факторов, так и неосторожного отбора образцов и последующего неправильного хранения и обработки в лабораторных условиях (Lorblanchet 1994; Valladas et al. 1992). М. Лорбланше предложил концепцию относительной внешней (косвенной) датировки изображений на основании микростратиграфии рисунков (Lorblanchet 1994: 161). Кроме того, именно М. Лорбланше принадлежит идея о наступлении «постстилистической эпохи», в которой абсолютное прямое датирование, а не стилистика изображений (например, схемы А. Брейля или А. Леруа-Гурана) будет играть решающую роль при дополнительном привлечении типологического метода (Lorblanchet 1990).

После австралийских исследований вопрос о связующем веществе, повышающем текучесть краски и её сцепление с поверхностью стены, оставался открытым для других регионов, и во многом его поиски затрудняла сложность и дороговизна процесса анализа. Прежде всего, для отбора проб необходима была полная уверенность в том, что образцы не были загрязнены, например, прикосновением рук (Clottes et al. 1997).

Спустя год после публикации результатов исследований памятников Австралии поиски органических примесей в верхнепалеолитических пигментах продолжились с применением газовой хроматографии/масс-спектрометрии уже на французских памятниках (Pere et al. 1991). Важным условием являлось отсутствие загрязнений, в том числе от рук археологов, и потому были выбраны рисунки в относительно недавно открытой пещере Фонтане. Поиск был нацелен на идентификацию жирных кислот и стеринов. В образцах была обнаружена

³ Криминалистический принцип — «каждый контакт оставляет след».

высокая концентрация насыщенных жирных кислот, что привело авторов к выводу об использовании растительного масла (*англ. oil, франц. huile*) в качестве связующего вещества в составе краски (*Ibid.*). Работа продемонстрировала не только ход химического анализа, но и возможности применения нового метода к изучению палеолитического искусства и пути интерпретации результата (*Clottes et al. 1997: 39*).

Нетрудно проследить увеличение количества исследований верхнепалеолитических пигментов с памятников французских Пиренеев с конца 1980-х годов. За период 1989–1993 гг. с расположенных в этом регионе памятников было отобрано свыше 100 проб для различных анализов (*Clottes 1993*). К началу 1990-х годов настала необходимость осмысления результатов и подходов в исследованиях красочных материалов, анализа новых методов и определения возможных будущих целей и задач. Подобной попыткой аккумуляции имеющихся данных стала статья Ж. Клотта (*Ibid.*), в целом посвящённая имевшимся данным исследований региона Арьеж (пещеры Нио), также включающая в себя различные общие вопросы исследования пигментов.

Благодаря развитию физико-химических методов анализа археологи получили возможность отбирать пробы малых размеров, чтобы свести к минимуму механические повреждения рисунков. Это позволило увеличить количество проб и повысить репрезентативность исследований. Таким образом, если раньше исследователь руководствовался количеством доступной для отбора краски, теперь он может исходить из тех целей и задач, которые ставит перед собой, гипотез, которые необходимо было проверить. Тем не менее, качественное исследование невозможно без чёткого целеполагания, а случайная выборка не всегда способна принести плодотворный результат (*Ibid.: 223*).

Вторым важным достижением, по мнению Ж. Клотта, является появление неразрушающих методов и возможность сохранения образца после анализа, что обеспечивает воспроизводимость и проверку результата в других лабораториях (*Ibid.: 224*).

Помимо вопросов методологии, Ж. Клотт обозначил круг вопросов, в решении которых помогает изучение красочных пигментов: проблемы синхронности создания изображений в разных отделах пещер, на отдельных участках панно, проблемы сходства изображений в нескольких палеолитических пещерах. Исследователь предложил идти от частного к общему — изучать сначала одну крупную пещеру, затем близкую группу пещер, а далее сравнивать полученные результаты на более высоком уровне, интегрируя полученные данные в «общую структуру» (*Ibid.*).

Позднее к сделанным в 1993 году выводам добавится осознание необходимости создания макрофотографий наряду с визуальным осмотром панно, а также использования специально адаптированного бинокулярного микроскопа, чтобы получить представление о микростратиграфии рисунков и порядке нанесения красочных слоёв на поверхности стен. Всё это позволяет исследователю исключить или, наоборот, показать необходимость отбора проб. Статья Ж. Клотта 1997 года уделяет внимание как краткой истории исследований пигментов, так и современному состоянию работ в этом направлении, а также применению и ограничениям анализов красочных материалов верхнего палеолита (*Clottes et al. 1997*).

Ж. Клотт выдвигал предположение о том, что возможность извлечения палео-ДНК из рисунков и отпечатков пальцев помогла бы расширить представ-

ления о художественных практиках древнего человека. Например, получить информацию об использовании крови и жира в качестве связующих веществ, количестве человек, принимавших участие в создании рисунков одной пещеры. Попытка провести подобные исследования в пещере Коске в 1994 году, к сожалению, не принесла достоверных результатов из-за слишком большого размера требуемых для анализов образцов (Ibid.: 39).

Отдельного внимания заслуживает изучение остатков охры на кремнёвых предметах стоянки Пенсеван, а именно — на двух нуклеусах (Baffier et al. 1991). Тщательный технологический анализ окрашенных нуклеусов показал, что пигмент не мог попасть на них случайным образом и должен был выполнять определённую функцию при создании заготовок. Свыше тысячи экспериментов (с различными составами, связующими веществами и технологическими операциями), призванных оставить похожие следы при получении пластинчатых заготовок, и последующее микроскопическое изучение образцов позволили исследователям создать список вероятных вариантов применений охры на памятнике, который, однако, по словам авторов, является далеко не полным и отображает лишь «приоритетные возможности» применения пигмента (Ibid.: 233).

Результаты масштабных междисциплинарных исследований пигментов из пещер региона Керси (Пеш-Мерль, Куньяк, Марсенак), которые велись М. Лорбланше свыше 15 лет, значительно расширили понимание использования красок в верхнем палеолите (Lorblanchet et al. 1990). Благодаря чрезвычайно внимательному отношению к местам распространения пигмента на поверхности пола пещеры Куньяк, например, удалось проследить, что на обнаруженное скопление охры ещё в палеолите были помещены обломки сталагмитов. На полевом плане скопление было чётко зафиксировано, отмечены места отбора проб, были также отображены сталагмиты, окрашенные пигментом. В завершение сталагмиты были убраны, а место скопления пигмента тщательно зачищено. Наблюдение за мельчайшими следами краски на полу и стенах, а также анализ взаиморасположения скопления пигмента и рисунков позволили М. Лорбланше предположить, что палеолитические художники окунали руки в скопление охры на полу, рисовали пальцами на стене и затем вытирали их о шероховатости пещеры, оставляя аморфные следы (Ibid.: 96). Это позволило сделать вывод о связи скоплений охры, обнаруженных на полу пещер, с изображениями на стенах.

Изучение К. Куро 23 кг пигмента из трёх пещер группы Арси-сюр-Кюр (пещеры Бизонов, пещеры Оленей, навеса Лагопед) включало описание морфологических характеристик, размеров, формы, веса, цвета, следов использования красочных материалов (Couraud 1991). Анализ состава пигментов и природных минералов из округи помог исключить преднамеренность включения кальцита и кварца человеком в состав краски. Кроме того, весьма важным оказалось наблюдение о возможности определения оксида марганца с помощью простого магнита. Было высказано также и предположение о том, что некоторые блоки оксида железа, имеющие чёрный оттенок, могли быть предварительно подвергнуты термической обработке при температуре 1000 °С, что дополнило гипотезу, выдвинутую А. Леруа-Гураном в 1961 году, о возможном нагреве железосодержащих минералов на шательперронских памятниках для экспериментов с цветностью пигмента (Ibid.: 21; Leroi-Gourhan 1961). Наиболее полезным методом анализа пигмента К. Куро признан метод рентгеновской дифракции (Couraud 1991: 23).

В самом конце XX века активно развивается применение метода рамановской спектроскопии (КР-спектроскопии). Применение этого метода важно в контексте состояния памятников пещерного искусства, так как позволяет выявить химические продукты биологического разложения и определить ряд причин ухудшения состояния рисунков (Edwards et al. 2000). Таким образом, естественно-научное исследование пигментов стало одной из задач по сохранению памятников пещерного искусства.

В последней четверти XX века возникает направление экспериментальных исследований красочных пигментов верхнего палеолита. Первыми в этом направлении стали эксперименты по поиску связующего вещества в составе красок и воспроизведению художественных практик, а также изучение возможных вариантов хозяйственно-бытового применения пигментов (Couraud 1988; Audouin, Plisson 1982). Последнее исследование утилитарного применения охры базировалось на находках множества окрашенных охрой каменных орудий (в основном, концевых скребков и шлифовальных камней), которые, предположительно, могли использоваться для обработки шкур. В ходе экспериментов удалось подтвердить, что использование пигмента характерно окрашивает не только орудия, но и определённые участки земли, на которых велась деятельность, связанная с красочными веществами. Ещё одним важным достижением работы стало создание реестра памятников, на которых отмечено наличие охры вне контекста пещерного искусства.

Экспериментальные исследования были также посвящены термической обработке жёлтого гётита, который при нагреве меняет свой цвет на красный. В этом направлении работала, в частности, М.-П. Поми с коллегами (Pomiès et al. 1999b). Образцы, подвергнутые термической обработке при температурах от 200 до 1000 °С в течение 18 ч, анализировались с помощью методов рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии для изучения изменения внутренней структуры минералов. Полученные эталоны сравнивались затем с археологическими образцами верхнепалеолитической пещеры Труба (Pomiès et al. 1999a). Позднее этим же коллективом авторов была окончательно подтверждена польза и эффективность методов рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии для изучения кристаллической структуры минералов и влияния процесса дегидратации на трансформацию гётита (Pomiès et al. 1999c).

Экспериментальные исследования расширяют представление о приготовлении красочных материалов. Они демонстрируют более сложное, чем кажется на первый взгляд, отношение к цвету пигментов в верхнем палеолите. Хотя и непосредственные полевые наблюдения достаточно убедительно доказывают, что подвергнутый термической обработке гётит является причиной преобладания именно красного, а не жёлтого пигмента на некоторых стоянках, а также объясняет наличие широкого спектра оттенков охр, обнаруженных вокруг очагов на различных памятниках.

Изучение красочных пигментов в XXI веке

С конца 1990-х годов в археологию всё глубже проникают естественно-научные методы, проведение анализов становится доступнее для археологов, а потому количество исследований неуклонно растёт.

Многочисленные исследования позволили выделить основные методы, полезные для изучения красочных пигментов в пещерах с настенными изображениями: оптическая, электронная микроскопия, сочетания методов газовой хроматографии и масс-спектрометрии, инфракрасная спектроскопия, рентгеновская дифракция и другие. Кроме того, основной тенденцией становится междисциплинарное взаимодействие и сочетание нескольких методов.

Большое количество исследований верхнепалеолитических пигментов традиционно проводится на материалах французских и испанских памятников, однако последние 20 лет активную работу в этом направлении проводят учёные в Германии и Италии. С недавнего времени появляются работы, посвящённые изучению других европейских памятников, например в Венгрии (напр., Trájer 2022).

Франция. В 2000-е годы французские ученые продолжили исследования в области нагрева оксидов железа и марганца. Например, в 2004 году были опубликованы результаты изучения образцов оксида марганца из пещеры Ляско (Chalmin et al. 2004). Работа была направлена на определение различий между термически обработанными и необработанными оксидами и составление протокола, который можно будет применять на других памятниках. Для достижения поставленных целей использовалось сочетание методов просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской и ИК-спектроскопии. В результате исследователи пришли к выводу, что для создания настенных изображений не использовался термически обработанный пигмент чёрного цвета. В целом авторы считают, что изучение пигментов позволит больше узнать о технологическом уровне верхнепалеолитического человека (Chalmin et al. 2003: 1590).

В 2014 году похожая работа была проведена на стоянках солютрейской и мадленской эпох, где с помощью рентгеновской дифракции и электронной микроскопии удалось обнаружить следы дегидратации и других структурных изменений, вызванных нагревом, что привело авторов к выводу об использовании печей или специальных конструкций для достижения высоких температур (до 800 °C) (Salomon et al. 2015). Выводы исследователей являются ещё одним доводом в поддержку гипотезы о преднамеренном нагреве железосодержащих пород.

Начало XXI века отмечено распространением применения рамановской микроскопии на материалах французских памятников. Например, исследование пигментов пещеры Рукадур позволило по-новому взглянуть на стратегию подбора сырья и его доступности для человека (Ospitali et al. 2006). Было выявлено, что палеолитический человек использовал геологические материалы, содержащие большое число примесей, и практически никак не модифицировал их. По всей видимости, для придания краске более тёмного оттенка могли добавляться уголь или сажа. В качестве одного из достоинств нового метода указывается возможность обнаружения связующих органических веществ, однако в случае пещеры Рукадур авторы предполагают, что порошок пигмент разводился с водой из пещеры и наносился непосредственно на стену, после чего вода испарилась и в краске кристаллизовался кальцит, который скреплял красочный материал со стеной. Ещё одним преимуществом метода рамановской микроскопии авторы указывают его пригодность для определения углеродсодержащих материалов, которые затем могут быть отобраны для радиоуглеродного датирования.

Однако не только непосредственное изучение пигментов может показать убедительные результаты. В 2008 году французскими исследователями были изучены фрагменты современных и палеолитических оленьих рогов и выявлены их структурные и химические отличия от кости и бивня (Chadefaux et al. 2008). Затем с помощью просвечивающей электронной микроскопии в образцах краски с изображений пещеры Ляско были обнаружены частицы оленьего рога. Это исследование согласуется с предположением, сделанным в 1999 году применительно к красочным пигментам Большого грота Арси-сюр-Кюр, об использовании костяных орудий для нанесения пигментов на поверхность стены (Baffier et al. 1999). По мнению исследователей, присутствие частиц оленьего рога в пигменте может быть обусловлено также преднамеренным добавлением измельчённого рога в состав краски или проведением работ по обработке рога недалеко от места приготовления красочного материала.

В последние годы большое внимание уделяется совмещению задач по изучению технологии приготовления красочных материалов, тафономии пещер с настенными изображениями, спелеоклиматических особенностей пещер, влияющих на сохранность изображений (Gay et al. 2015a; Kervazo et al. 2006). Так, в пещере Руффиньяк производился анализ настенных изображений методом рентгеновской дифракции и рентгенофлуоресцентной спектроскопии для выявления корреляции между тафономическими процессами (процессом образования натёков, выветривания) на стенах и составом красок (Gay et al. 2015b: 17).

В дальнейшем крупным международным коллективом авторов была проведена работа по совершенствованию методики применения рентгенофлуоресцентной спектроскопии *in situ*, где были обобщены результаты работы во французских пещерах Руффиньяк, Фон-де-Гом и испанской пещере Ла Гарма (Gay et al. 2016). Данный метод применялся с конца XX века для исследования в том числе элементного состава красочных пигментов, однако в начале века появилась возможность использовать портативные приборы (Jerkins 1995; Lahlil et al. 2012). Основная трудность, которую отмечают авторы, заключается в том, что краска покрывает стену тонким слоем, что усложняет отделение химического состава пигмента от состава так называемой подложки. В особенности это проявляется при исследовании красных и жёлтых пигментов, которые, помимо оксидов железа, содержат компоненты известняковых пород.

Одной из важнейших работ по исследованию пигментов стало диссертационное исследование Э. Саломон, посвящённое анализу источников, рецептов, применения верхнепалеолитических пигментов на различных памятниках (Salomon 2009). Этот труд стал обобщением всех известных сведений о красочных веществах ранней поры верхнего палеолита и является ценным источником сведений об истории изучения минеральных пигментов.

В 2021 году были опубликованы результаты изучения настенных изображений пещеры Пуан (Франция) с целью сравнения методов портативного рентгенофлуоресцентного анализа с результатами протонно-индуцированной рентгеновской эмиссии (PIXE) тех же образцов и масс-спектрометрии (Chanteraud et al. 2021). Авторы пришли к выводу, что проведение портативного рентгенофлуоресцентного анализа нецелесообразно (с точки зрения времени и средств, потраченных на процедуру анализа) для изучения настенной живописи, поскольку не позволяет получить информацию о количественном составе пигментов на стенах. Кроме того, проведение анализа сопряжено с рисками как для при-

бора, так и для изображений из-за ограниченного пространства пещеры. При этом авторы отмечают, что метод может быть использован для фиксации изменений состава стен, влияющего на сохранность изображений, однако эти результаты будут не более показательны, чем визуальный осмотр и бинокулярное исследование образцов. На основании этих выводов авторы рекомендуют отбор микропроб с рисунков с опорой на визуальный осмотр изображений (Ibid.).

Более точные результаты были получены при изучении рисунков пещеры Фон-де-Гом, нанесённых чёрной краской (Trosseau et al. 2021). Авторам удалось выделить несколько групп пигментов на основе оксида марганца с помощью портативной рамановской спектроскопии и доказать их связь с пигментами пещеры Руффиньяк. Тем не менее, подтверждение полученных данных, по мнению авторов, должно опираться на лабораторные анализы проб (Ibid.: 2458).

Французские археологи также активно занимаются поиском источников сырья, в частности на шатальперронских памятниках (Salomon 2014). Выводы свидетельствуют о том, что и неандертальцы в период начала верхнего палеолита представляли себе свойства различных материалов, а также добывали сырьё из ближних и относительно удалённых (до 50 км) источников. Изучение стратегии подбора охр и других пигментов в совокупности с изучением каменного сырья расширяет представления о социальной организации и хозяйственной специализации верхнепалеолитических обществ.

Испания. Наиболее значительных результатов на испанских памятниках удалось достичь исследователям пещеры Ла Гарма. В частности, анализы 50 образцов пигмента красного, чёрного, жёлтого, коричневого и фиолетового цветов со стен и пола пещеры были направлены на изучение технологии обработки красочных материалов и осмысление этапов освоения различных участков пещеры в верхнепалеолитическое время (Arias et al. 2011).

Авторы исследования следуют методике, разработанной ещё в 90-е годы XX века (Clottes, Walter 1990). Для исследования были тщательно подобраны образцы для анализа с учетом их репрезентативности. Для получения проб использовался тонкий скальпель. Размер проб не превышал по размеру булавочную головку, образцы не должны были быть загрязнены кальцитом, глиной, а их изъятие не должно нарушать визуальную целостность изображения. Небольшой размер полученных проб позволил использовать сканирующую электронную микроскопию, в то время как для проведения других анализов (рентгеновской дифракции, структурного анализа) необходимы были пробы большего объёма (Arias et al. 2011: 436). Кроме того, исследователями была проделана попытка поиска органического связующего вещества с помощью метода газовой хроматографии, для чего пробы после отбора хранились в стеклянных колбах, защищающих их от новых органических загрязнений. Результаты анализов позволили выделить несколько этапов создания изображений, выполненных чёрным цветом, а также установить рецептуру красок для рисунков в разных частях пещеры. С помощью газовой хроматографии не удалось обнаружить следы органических веществ.

Благодаря этой работе была продолжена дискуссия о причинах присутствия практически во всех красках примесей кальцита. Исследователи выдвигают предположение о том, что кальцит кристаллизуется в пигменте после высыхания воды, а также упоминают о необходимости экономии минерального

сырья в верхнем палеолите и его низких адгезионных свойствах, что могло служить причиной разбавления краски измельчённым кальцитом. Как было отмечено ранее, добавление кальцита не снижает красящих свойств оксидов железа и не отражается на оттенке краски (Pomiès et al. 1999a).

В 2000-х годах исследователи испанских памятников значительно продвинулись в области неинвазивных методов анализа пигментов на стенах пещер (напр., Olivares et al. 2013). Пещера Ла Пенья стала одной из первых, где был опробован метод дисперсоэнергетического рентгенофлуоресцентного анализа и рамановской спектроскопии *in situ*. В частности, были выявлены отличия в составе красок из разных отделов пещеры, что может быть объяснено различным происхождением сырья, разнообразием техник изготовления краски и времени нанесения изображений. Наблюдения позволили расширить представления о влиянии микроклимата пещеры на сохранность изображений благодаря возможности исследования труднодоступных мест.

В пещере Ла Гарма применялся метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии в рамках исследования трёх крупнейших европейских пещер (включая Руффиньяк и Фон-де-Гом) (Gay et al. 2015b). При этом авторы отмечают, что для полноценного исследования невозможно использование лишь одного портативного метода, необходим комбинированный подход, проведение анализов и в лабораторных условиях. Опробованный метод демонстрирует некоторую неточность в изучении химического состава краски из-за её низкой плотности и невозможности исключить из результатов анализ подложки, на которую нанесён рисунок.

Италия. Исследования итальянских археологов в области верхнепалеолитических пигментов в основном сосредоточены на двух памятниках: пещере Фумане и гроте Тальенте (Cavallo et al. 2017). Красочные материалы встречаются здесь в виде скоплений охры в культурном слое или на камнях как в виде отдельных конкреций, так и в состоянии порошка, «что свидетельствует об интенсивной обработке» пигментов на этих памятниках (Fontana et al. 2009).

Как и во многих европейских странах, в Италии слабо изучены минералогические и геохимические характеристики источников охры в районе исследуемых памятников, однако именно итальянские археологи обозначают эту проблему как приоритетную. Лишь в последние годы учёные обратились к естественно-научным методам, таким как рентгеновская дифракция и сканирующая микроскопия (напр., Cavallo et al. 2015). Полученные результаты подготовили почву для применения масс-спектрометрии в ближайшем будущем.

При попытке выявить основные источники охры для памятников Фумане и Тальенте и проведении типологического анализа образцов выяснилось, что стратегии подбора сырья на двух памятниках отличаются: в Фумане в течение всего периода использования пещеры в верхнем палеолите сохраняется одинаковая рецептура красок и используются одни и те же источники сырья, в то время как в Тальенте наблюдаются различия в используемом сырье (Cavallo et al. 2017: 453).

Кроме того, итальянскими учёными были повторно исследованы материалы погребений (Пагличчи II, III), обнаруженных в 1971-м и 1988–1989 годах соответственно, с применением новейших методов: рентгеновской дифракции, электронной микроскопии, жидкостной хроматографии (Ronchitelli et al. 2015). В основном исследование было направлено на поиск источников оксидов желе-

за и марганца из погребений, однако в результате авторы установили, что крупные охристые конкреции, помещённые в погребения, использовались людьми и до совершения захоронения.

Германия. Интерес к пигментам на памятниках Германии возник позднее, чем, например, во Франции. Это обусловлено тем, что до рубежа XX–XXI веков считалось, что пещеры Швабии не содержат настенных изображений. Однако обнаружение в культурном слое пещеры Холе Фельс фрагмента окрашенного известняка, который, по предположениям исследователей, являлся отделившейся в результате естественных процессов частью стены пещеры, позволило исследователям выдвинуть гипотезу о развитии в мадленский период пещерного искусства (Floss, Conard 2001).

В последние годы проводились достаточно объёмные исследования на материалах пещер Юго-Западной Германии. В частности, активно изучаются пигменты многослойного пещерного памятника Холе Фельс (Velliku et al. 2018). Культурный слой пещеры хорошо датирован и имеет чёткую стратиграфию. Высокий методический уровень полевых исследований позволил получить коллекцию из 869 образцов охры из слоёв, относящихся к трём этапам верхнего палеолита (ориньяк, граветт, мадлен). Каждому образцу был присвоен индивидуальный номер и для каждого было проведено точное определение оттенка с помощью программы CIELab. Образцы исследовались по трём характеристикам: тип минерала, размер образца и цвет. Помимо этого, образцы разделялись на содержащие достоверные следы антропогенной модификации («шлифовка, растирание, рифление, огранка, скругление»), вероятно модифицированные и немодифицированные (Ibid.: 17). Образцы, содержащие на себе следы пигмента, были также разделены на преднамеренно окрашенные, непреднамеренно окрашенные и естественно окрашенные (в результате, например, постдепозиционных процессов). На основании всех выделенных критериев авторами были сделаны выводы о взаимосвязи сценариев встречаемости охры на памятнике и климатических изменений на протяжении верхнего палеолита, а также изменений ландшафта. Например, на поздних этапах верхнего палеолита наблюдалась меньшая вариативность состава пород, используемых в качестве красителя, что связывается авторами с установлением более устойчивых социокультурных предпочтений и большей доступностью удалённых источников этих пород в периоды граветта и мадлена в связи с изменениями ландшафта (Ibid.: 29).

Другими исследователями отмечается, что сырьевые стратегии в мадленский период действительно были основаны на более широкой географии источников (Wolf et al. 2018). Подобные выводы являются логическим продолжением трудов немецких учёных последних лет, посвящённых миграциям человека современного вида в период верхнего палеолита (напр., Conard 2006).

В 2019 году были исследованы источники охры в Южной, Западной и Восточной Германии (Velliku et al. 2019). Работа стала продолжением изучения красочных материалов пещеры Холе Фельс на более широком уровне. При этом авторы ставили перед собой те же вопросы: каким образом изменение ландшафта повлияло на изменение сырьевой стратегии, как сильно варьируется сырьё в различных источниках. Для анализа были собраны образцы из основных месторождений в обследованных областях, а также привлечены материалы геологических коллекций. Затем 139 образцов исследовались методом

нейтронно-активационного анализа. В результате удалось выделить несколько схожих между собой групп охр, которые, однако, имели некоторые отличительные особенности.

В 2021 году были опубликованы результаты изучения красочных материалов трёх пещер: Холе Фельс, Гайсенклёстерле и Фогельхерд, а также проведено их сравнение с близлежащими и удалёнными источниками сырья. Работа проводилась с использованием методов нейтронно-активационного анализа, рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии (Velliky et al. 2020). Результаты демонстрируют длительную доступность ближайших источников на протяжении ориньякского времени, однако периодически встречается охра из удалённых местностей (до 300 км). Это исследование расширяет представление о возможных передвижениях людей в самом начале верхнего палеолита. В частности, было установлено, что источники встреченной на памятниках Швабской Юры охры находились за 300 км от пещер и использовались на протяжении тысячелетий, при этом авторы не исключают возможность обмена сырьём между группами людей, населявших в палеолитическое время территории разных регионов современной Германии и соседних стран (Ibid.: 187).

В 2021 году немецкими учёными были опубликованы результаты изучения порошкового пигмента, обнаруженного на украшениях ориньякского времени из пещер Холе Фельс и Фогельхерд с помощью электронной микроскопии — энергодисперсионной спектрометрией (СЭМ-ЭДС) (Velliky et al. 2021). Результаты анализов показали, что пигмент представляет собой измельчённый гематит. Поскольку в основном окрашенные участки концентрировались у просверленных в украшениях отверстий, исследование стало важным свидетельством использования гематита в качестве абразива (Ibid.: 11). Эта идея ранее разрабатывалась Р. Вайтом на основе изучения бусин ориньякского времени, однако в данном случае следует отметить роль именно естественно-научного изучения пигментов (напр., White 2004).

Несмотря на то что приведённые исследования не сосредоточены на естественно-научном изучении археологических пигментов, описанный в них подход к документации образцов, их отбору и классификации представляется универсальным для подготовки к проведению любого рода анализов. Публикации результатов содержат протокол, которому другие исследователи могут следовать при проведении аналогичных изысканий. Представляется, что изучение красочных материалов с памятников Швабской Юры продолжится и дополнится ещё более полными результатами большего числа естественно-научных анализов, а нынешнее состояние исследований являет собой систематическое осмысление и структурирование накопленного за последние десятилетия материала. При этом немецкие исследователи уделяют особое внимание изучению миграций и сырьевых стратегий верхнепалеолитического человека и активно привлекают результаты исследований пигментов к решению этих вопросов.

Отдельно стоит упомянуть работы, посвящённые радиоуглеродному датированию пигментов. До начала 90-х годов XX века исследование пигментов строилось преимущественно вокруг изучения пещерной живописи (за редкими исключениями, упомянутыми выше): образцы отбирались со стен пещер и служили для датирования изображений или изучения состава и происхождения краски. Например, проблема подлинности изображений пещеры Руффи-

няка, поднятая П.-Г. Баном, могла быть решена с помощью датирования пигмента, а не только определения его состава (Bahn 1993; Clottes et al. 1997: 39). Важное место в ряду исследований, посвящённых радиоуглеродному датированию изображений, выполненных углём или содержащих уголь в составе красок, занимают работы по датированию рисунков пещеры Шове (Clottes et al. 1995; Quiles et al. 2016). В работе 2016 года представлен результат датирования пигментов с изображений, образцов угля с поверхности пола пещеры и костей пещерного медведя. Благодаря этим исследованиям удалось подтвердить древний возраст изображений, уточнить вероятные интервалы двух периодов посещения пещеры (между 37 000–33 500 и 31 000–28 000 кал. л. назад) и определить время создания подавляющего большинства рисунков как ранний эпизод использования подземной полости (Delannoy, Geneste 2020).

Заключение

Изучение верхнепалеолитических пигментов имеет довольно долгую историю. Безусловно, возможности для исследования красочных материалов напрямую связаны с расширением междисциплинарного взаимодействия и развитием естественных наук и новых методов анализа элементного и минерального состава веществ. Тем не менее, это было бы невозможно без тщательной полевой фиксации пигментов не только на стенах пещер, но и в культурном слое памятников открытого типа и пещерных памятников.

Обобщая результаты исследований, представленные в рамках статьи, на сегодняшний день можно обозначить основной круг вопросов, ответы на которые могут быть получены с применением естественно-научных методов:

1. Поиск источников сырья, изучение сырьевых стратегий и дальности перемещения людей в верхнем палеолите.
2. Изучение рецептуры красок (в том числе наличие органических связующих веществ), технологии изготовления пигментов. Получение информации о различии или сходстве красочных материалов настенных изображений и пигментов из культурного слоя.
3. Получение информации о нагреве (обжиге) пигментов.
4. Получение данных о технологии нанесения изображений.
5. Прямое датирование органических пигментов из культурного слоя и с изображений в пещерах.
6. Вопросы сохранности пещерных изображений, влияния спелеоклимата и антропогенного воздействия на состояние настенной живописи.

Список литературы

- Arias P., Laval E., Menu M., Sainz C. G., Ontañón R. 2011. Les colorants dans l'art pariétal et mobilier paléolithique de La Garma (Cantabrie, Espagne). *L'Anthropologie* 115, 425–445.
- Audouin F., Plisson H. 1982. Les ocres et leurs témoins au Paléolithique en France: enquête et expériences sur leur validité archéologique. *Cahiers du Centre de recherches préhistoriques* 8, 33–80.
- Baffier D., Beyries S., Bodu P. 1991. Histoire d'ocre à Pincevent. La question des lames ocrées. In: Beyries S., Meignen L., Texier P.-J. (dir.). *25 ans d'études technologiques en préhistoire: bilan et perspectives*. Juan-les-Pins: APDCA, 215–234.

- Baffier D., Girard M., Menu M., Vignaud C. 1999. La couleur à la Grande grotte d'Arcy-sur-Cure (Yonne). *L'Anthropologie* 103, 1–21.
- Bahn P. G. 1993. The 'dead wood stage' of prehistoric art studies: style is not enough. In: Lorblanchet M., Bahn P. G. *Rock Art Studies: The Post-Stylistic Era, Or, Where Do We Go from Here*. Oxford: Oxbow Books, 51–59.
- Ballet O., Bocquet A., Bouchez R., Cornu A., Coey J.M. D. 1979. Etude technique de poudres colorées de Lascaux. *Gallia Préhistoire* 12, 170–174.
- Briuer F.L. 1976. New clues to stone tool function: plant and animal residues. *American antiquity* 41, 478–484.
- Brunet J., Callède B., Oriol G. 1982. Tarascon sur Ariège (Ariège), grotte de Niaux: mise en évidence de charbon de bois dans les traces préhistoriques du Salon Noir. *Studies in Conservation* 27, 173–179.
- Buisson D., Pinçon G., Walter P. 1989. Les objets colorés du Paléolithique supérieur: cas de la grotte de La Vache (Ariège). *Bulletin de la Société préhistorique française* 86, 183–191.
- Cabrera Garrido J. M. 1978. Les matériaux de peinture de la caverne d'Altamira. *Actes de la cinquième réunion triennale du comité de conservation de l'ICOM*. Zagreb, 1–9.
- Cavallo G., Riccardi M. P., Zorzin R. 2015. Powder diffraction of yellow and red natural earths from Lessini Mountains in NE Italy. *Powder Diffraction* 30, 122–129.
- Cavallo G., Fontana F., Gonzato F., Peresani M., Riccardi M. P., Zorzin R. 2017. Textural, microstructural, and compositional characteristics of Fe-based geomaterials and Upper Paleolithic ocher in the Lessini Mountains, Northeast Italy: Implications for provenance studies. *Geoarchaeology* 32, 437–455.
- Chadefaux C., Vignaud C., Menu M., Reiche I. N. A. 2008. Multianalytical study of Palaeolithic reindeer antler. Discovery of antler traces in Lascaux pigments by TEM. *Archaeometry* 50, 516–534.
- Chalmin E., Menu M., Vignaud C. 2003. Analysis of rock art painting and technology of Palaeolithic painters. *Measurement Science and Technology* 14, 1590–1597.
- Chalmin E., Vignaud C., Menu M. 2004. Palaeolithic painting matter: natural or heat-treated pigment? *Applied physics A* 79, 187–191.
- Clottes J. 1993. Paint analyses from several Magdalenian caves in the Ariège region of France. *Journal of Archaeological Science* 2, 223–235.
- Clottes J., Chauvet J.-M., Brunel-Deschamps E., Hillaire C., Daugas J.-P., Arnold M., Cachier H., Évin J., Fortin P., Oberlin C., Tisnerat N., Valladas H. 1995. Les peintures préhistoriques de la Grotte Chauvet-Pont d'Arc (Ardèche, France): Datations directes et indirectes par la méthode du radiocarbone. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences IIA*, 1133–1140.
- Clottes J., Menu M., Walter P. 1997. New laboratory techniques and their impact on Paleolithic cave art. In: Conkey M., Soffer O., Stratmann D., Jablonski N. G. (eds.). *Beyond Art: Pleistocene Image and Symbol*. Berkeley, CA: University of California Press, 37–52.
- Clottes J., Walter P. 1990. La préparation des peintures magdaléniennes des cavernes ariégeoises. *Bulletin de la Société préhistorique française* 87, 170–192.
- Conard N. J. (ed.). 2006. *When Neanderthals and modern humans met*. Tübingen: Kerns.
- Couraud C. 1988. Pigments utilisés en Préhistoire. Provenance, préparation, mode d'utilisation. *L'Anthropologie* 92, 17–28.
- Couraud C. 1991. Les pigments des grottes d'Arcy-sur-Cure (Yonne). *Gallia préhistoire* 33, 17–52.
- Couraud C., Laming-Emperaire, A. 1979. Les colorants. *Gallia Préhistoire* 12, 153–170.
- Delannoy J.-J., Geneste, J.-M. (dir.). 2020. *Monographie de la grotte Chauvet-Pont-d'Arc, vol. 1: Atlas de la grotte Chauvet-Pont d'Arc*. Paris: Editions de la Maison des Sciences de l'Homme.
- d'Errico F. 2008. Le rouge et le noir: implications of early pigment use in Africa, the Near East and Europe for the origin of cultural modernity. *South African Archaeological Society Goodwin Series* 10, 168–174.

- Edwards H. G. M., Newton E. M., Russ J. 2000. Raman spectroscopic analysis of pigments and substrata in prehistoric rock art. *Journal of Molecular Structure* 550, 245–256.
- Eisele J. A., Fowler D. D., Haynes G., Lewis R. A. 1995. Survival and detection of blood residues on stone tools. *Antiquity* 69, 36–46.
- Floss H., Conard N. J. 2001. *Malerei in der Eiszeitkunst des Süddeutsch-Schweizerischen Jura*. Stuttgart: Theiss.
- Fontana F., Cilli C., Cremona M. G., Giacobini G., Gurioli F., Liagre J., Malerba G., Rocci R. A., Veronese C., Guerreschi A. 2009. Recent data on the Late Epigravettian occupation at Riparo Tagliente, Monti Lessini (Grezzana, Verona): a multidisciplinary perspective. *Preistoria Alpina* 44, 49–57.
- Gay M., Alfeld M., Menu M., Laval E., Arias P., Ontañón R., Reiche I. 2015a. Palaeolithic paint palettes used at La Garma Cave (Cantabria, Spain) investigated by means of combined in situ and synchrotron X-ray analytical methods. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30, 767–776.
- Gay M., Müller K., Plassard F., Reiche I. 2015b. Les pigments et les parois des grottes préhistoriques ornées. Apport des développements analytiques récents à l'identification et à l'évaluation de leur évolution dans le temps. *Les nouvelles de l'archéologie* 138, 14–18.
- Gay M., Müller K., Plassard F., Cleyet-Merle J. J., Arias P., Ontañón R., Reiche I. 2016. Efficient quantification procedures for data evaluation of portable X-ray fluorescence — Potential improvements for Palaeolithic cave art knowledge. *Journal of Archaeological Science: Reports* 10, 878–886.
- Kervazo B., Feruglio V., Baffier D., Debard E., Ferrier C., Anne-Sophie Perroux A-S., Aujoulat N., Delannoy J-J., Perrette Y. 2006. Parois et art pariétal: approche taphonomique. L'exemple de la grotte de Chauvet-Pont d'Arc (Ardèche). *Paleo, Revue d'archéologie préhistorique*. Suppl. 3, 43–52.
- Lahlil S., Lebon M., Beck L., Rousselière H., Vignaud C., Reiche I., Menu M., Paillet P., Plassard F. 2012. The first in situ micro-Raman spectroscopic analysis of prehistoric cave art of Rouffignac St-Cernin, France. *Journal of Raman Spectroscopy* 43, 1637–1643.
- Leroi-Gourhan A. 1961. Les fouilles d'Arcy-sur-Cure (Yonne). *Gallia préhistoire* 4, 3–16.
- Leroi-Gourhan A., Brézillon M. 1972. Fouilles de Pincevent. Essai d'analyse ethnographique d'un habitat magdalénien. *Persée-Portail des revues scientifiques en SHS* 7(1). Paris: CNRS.
- Lorblanchet M. 1990. The archaeological significance of the results of pigment analyses in Quercy caves. *Rock Art Research* 7, 19–20.
- Lorblanchet M. 1994. La datation de l'art pariétal paléolithique. *Bulletin de la Société des études littéraires, scientifiques et artistiques du Lot* 115, 161–182.
- Lorblanchet M., Labeau M., Vernet J. L., Fitte P. 1990. Étude des pigments de grottes ornées paléolithiques du Quercy. *Bulletin de la Société des études littéraires, scientifiques et artistiques du Lot* 111, 93–143.
- Loy T. H., Jones R., Nelson D. E., Meehan B., Vogel J., Southon J., Cosgrove R. 1990. Accelerator radiocarbon dating of human blood proteins in pigments from Late Pleistocene art sites in Australia. *Antiquity* 64, 110–116.
- Loy T. H. 1994. Direct dating of rock art at Laurie Creek (NT), Australia: a reply to Nelson. *Antiquity* 68, 147–148.
- Martí J. 1977. *Informe sobre los estudios realizados en las cuevas de Altamira*. Madrid: Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC.
- Moissan H. 1902. Chimie analytique - Sur les matières colorantes des figures de la grotte de Font de-Gaume. *Compte rendu de l'Académie des Sciences* 134, 1539.
- Moissan H. 1903. Chimie Analytique - Sur une matière colorantes des figures de la grotte de la Mouthé. *Compte rendu de l'Académie des Sciences* 136, 144.
- Nelson D. E. 1993. Second thoughts on a rock-art date. *Antiquity* 67, 893–895.
- Olivares M., Castro K., Corchón M. S., Gárate D., Murelaga X., Sarmiento A., Etxebarria N. 2013. Non-invasive portable instrumentation to study Palaeolithic rock paintings:

- the case of La Peña Cave in San Roman de Candamo (Asturias, Spain). *Journal of Archaeological Science* 40, 1354–1360.
- Ospitali F., Smith D. C., Lorblanchet M. 2006. Preliminary investigations by Raman microscopy of prehistoric pigments in the wall-painted cave at Roucadour, Quercy, France. *Journal of Raman Spectroscopy* 37, 1063–1071.
- Pepe C., Clottes J., Menu M., Walter P. 1991. Le liant des peintures paléolithiques ariégeoise. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris* 312, 929–4.
- Pomiès M. P., Barbaza M., Menu M., Vignaud C. 1999a. Préparation des pigments rouges préhistoriques par chauffage. *L'Anthropologie* 103, 503–518.
- Pomiès M. P., Menu M., Vignaud C. 1999b. Red palaeolithic pigments: Natural hematite or heated goethite? *Archaeometry* 41, 275–285.
- Pomies M. P., Menu M., Vignaud C. 1999c. TEM observations of goethite dehydration: application to archaeological samples. *Journal of the European Ceramic Society* 19, 1605–1614.
- Quiles A., Valladas H., Bocherens H., Delqué-Količ E., Kaltnecker E., van Der Plicht J., Delannoy J.-J., Feruglio V., Fritz C., Monney J., Philippe M., Tosello G., Clottes J., Geneste J. M. 2016. A high-precision chronological model for the decorated Upper Paleolithic cave of Chauvet-Pont d'Arc, Ardèche, France. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 113, 4670–4675.
- Roebroeks W., Sier M. J., Nielsen T. K., De Loecker D., Parés J. M., Arps C. E., Múcher H. J. 2012. Use of red ochre by early Neandertals. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109, 1889–1894.
- Ronchitelli A., Mugnaini S., Arrighi S., Atrei A., Capecchi G., Giamello M., Longo L., Marchettini N., Viti C., Moroni A. 2015. When technology joins symbolic behaviour: the Gravettian burials at grotta Paglicci (Rignano Garganico–Foggia–Southern Italy). *Quaternary International* 359, 423–441.
- Salomon H. 2009. *Les matières colorantes au début du Paléolithique supérieur: sources, transformations et fonctions*. Ph.D. dissertation. Université Bordeaux 1.
- Salomon H., Coquinot Y., Beck L., Vignaud C., Lebon M., Odin G. P., François M., Julien M. 2014. Stratégies spécialisées d'acquisition de pigments rouges durant le Châtelpéronien de la grotte du Renne à Arcy-sur-Cure (Yonne, France). *Paléo: revue d'archéologie préhistorique*, numéro special, 125–133.
- Trájer A. J. 2022. Placing of the second oldest red ochre mine in mainland Europe, Lovas, Hungary, to human, paleoenvironmental and paleobiogeographic context. *Quaternary Science Reviews* 292, 107670.
- Valladas H., Cachier H., Maurice P., De Quirost F. B., Clottes J., Valdes V. C., Uzquiano P., Arnold M. 1992. Direct radiocarbon dates for prehistoric paintings at the Altamira, El Castillo and Niaux caves. *Nature* 357, 68–70.
- Van der Merwe, N. J., Sealy J., Yates R. 1987. First accelerator carbon-14 date for pigment from a rock painting. *South African Journal of Science* 83, 56–57.
- Vandiver P. 1983. *Paleolithic pigments and processing*. Ph.D. dissertation. Massachusetts Institute of Technology.
- Velliky E. C., Porr M., Conard, N. J. 2018. Ochre and pigment use at Hohle Fels cave: Results of the first systematic review of ochre and ochre-related artefacts from the upper Palaeolithic in Germany. *PLoS ONE* 13, e0209874.
- Velliky E. C., Barbieri A., Porr M., Conard N. J., MacDonald B. L. 2019. A preliminary study on ochre sources in Southwestern Germany and its potential for ochre provenance during the Upper Paleolithic. *Journal of Archaeological Science: Reports* 27, 101977.
- Velliky E. C., MacDonald B. L., Porr M., Conard N. J. 2020. First large-scale provenance study of pigments reveals new complex behavioural patterns during the Upper Palaeolithic of south-western Germany. *Archaeometry* 63, 173–193.
- Velliky E. C., Schmidt P., Bellot-Gurlet L., Wolf S., Conard N. J. 2021. Early anthropogenic use of hematite on Aurignacian ivory personal ornaments from Hohle Fels and Vogelherd caves, Germany. *Journal of Human Evolution* 150, 102900.

- White R. 2004. La parure en ivoire des hommes de Cro-Magnon. *Pour La Science* 43, 98–103.
- Wolf S., Conard N. J., Floss H., Dapschaskas R., Velliky E., Kandel A.W. 2018. The use of ochre and painting during the Upper Paleolithic of the Swabian Jura in the context of the development of ochre use in Africa and Europe. *Open Archaeology* 4, 185–205.