https://doi.org/10.71414/2181-032X-2025-2-33-100-118

ОБ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ ФРАГМЕНТОВ РОСПИСИ ИЗ СРЕДНЕВЕКОВОЙ БАНИ, НАЙДЕННОЙ В САМАРКАНДЕ

© 2025. [1]Реутова Марина Аркадьевна, [1]Саидов Муминхон Мунир угли, [2]Шаронов Иосиф Алексеевич, [1]Авазгелдиев Бекзод Панжиевич
[1]Самаркандский институт археологии имени Я. Гулямова
[2]Самаркандский Государственный Университет имени Ш. Рашидова

Ключевые слова: настенная живопись, средневековые бани, рентгенофлуоресцентный анализ, элементный состав, химические элементы, минералы, минеральные краски, штукатурка, Центральная Азия, Самарканд.

Работа посвящена исследованию минеральных красок древней настенной живописи из останков средневековой бани, найденной на территории махалли «Имом Восе» в Самарканде (Узбекистан). Обследовано 8 разных образцов с росписями, выполненными бордовой, красной, желтой, белой и черной краской с различными их оттенками. Исследование проводилось методом энергодисперсионного рентгено-флуоресцентного анализа, позволившим определить элементный состав красок, использованных древними мастерами. Определено, что бордовая, красная, желтая краски были изготовлены из железосодержащих природных минералов, вероятнее всего охры. Белая краска разных оттенков была изготовлена на основе карбоната кальция (кальцит) и сульфата кальция (гипс разных модификаций). Для определения элементного состава образцов был использован портативный энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр Vanta Element-S с аналитическим приложением «Геохимия», позволяющим определять содержание химических элементов ^{24}Mg, ^{27}Al, ^{28}Si, ^{31}P, ^{32}S, ^{35}Cl, ^{40}Ca, ^{48}Ti, ^{51}V, ^{52}Cr, ^{55}Mn, ^{56}Fe, ^{59}Ni, ^{59}Co, ^{64}Cu, ^{65}Zn, ^{75}As, ^{79}Se, ^{85}Rb, ^{88}Sr, ^{89}Y, ^{91}Zr, ^{93}Nb, ^{96}Mo, ^{108}Ag, ^{112}Cd, ^{119}Sn, ^{122}Sb, ^{137}Ba, ^{139}La, ^{140}Ce, ^{141}Pr, ^{144}Nd, ^{184}W, ^{207}Pb, ^{197}Au.

SAMARQANDDA TOPILGAN O‘RTA ASR HAMMOMINI BEZASHDA ISHLATILGAN DEVORIY SURAT PARCHALARINI RENTGENOFLUORESSENT TAHLILI TO‘G‘RISIDA

© 2025. [1]Reutova Marina Arkadevna, [1]Saidov Muminxon Munir o‘g‘li, [2]Sharonov Iosif Alekseevich, [1]Avazgeldiyev Bekzod Panjiyevich
[1]Y. G‘ulomov nomidagi Samarkand Arxeologiya Instituti
[2]Sh. Rashidov nomidagi Samarkand Davlat Universiteti

Kalit so‘zlar: Devoriy surat, o‘rta asr hammomlari, rentgenofluoressent tahlili, elementlar tarkibi, kimyoviy elementlar, minerallar, mineral bo‘yoqlar, suvoq, O‘rta Osiyo, Samarqand.

Maqola Samarqand shahridagi (O‘zbekiston) “Imom Vose” mahallasi hududidan topilgan o‘rta asrlarga oid hammom qoldiqlaridagi devor suratlarining mineral bo‘yoqlarini o‘rganishga bag‘ishlangan. Ushbu devoriy suratda jigarrang, qizil, sariq, oq va qora bo‘yoqlar bilan chizilgan turli rasmlardan iborat sakkiz xil namuna ko‘rib chiqildi. Tadqiqot energiya-dispersiv rentgenofluoressent tahlil usuli bilan amalga oshirildi va bu qadimgi ustalar tomonidan ishlatiladigan bo‘yoqlarning elementar tarkibini aniqlash imkonini beradi. Jigarrang, qizil va sariq rangli bo‘yoqlar tarkibida temirni o‘z ichiga olgan tabiiy minerallarda katta ehtimol bilan oxradan tayyorlanganligi borasida xulosalar qilindi. Turli xil intensivlikka ega oq bo‘yoq kaltsiy karbonat (kaltsit) va kaltsiy sulfat (turli modifikatsiyadagi gips) asosida yaratilgan. Namunalarning element tarkibini aniqlash uchun «Geoximiya» nomli analitik ilovasiga ega bo‘lgan *Vanta Element-S* turdagi kochma eneriya tarqatuvchi rentgen-fluorestsent spektrometridan foydalanildi.U mazkur tahlilda 24Mg, ^{27}Al, ^{28}Si, ^{31}P, ^{32}S, ^{35}Cl, ^{40}Ca, ^{48}Ti,

^{51}V, ^{52}Cr, ^{55}Mn, ^{56}Fe, ^{59}Ni, ^{59}Co, ^{64}Cu, ^{65}Zn, ^{75}As, ^{79}Se, ^{85}Rb, ^{88}Sr, ^{89}Y, ^{91}Zr, ^{93}Nb, ^{96}Mo, ^{108}Ag, ^{112}Cd, ^{119}Sn, ^{122}Sb, ^{137}Ba, ^{139}La, ^{140}Ce, ^{141}Pr, ^{144}Nd, ^{184}W, ^{207}Pb, ^{197}Au.
va boshqa kimyoviy elementlarning miqdorini aniqlash imkonini beradi.

Введение. В науке начало XXI века ознаменовано тем, что одним из наиболее значимых показателей эффективности и принципиальной новизны научных исследований стала считаться их междисциплинарность. В первую очередь это коснулось археологии, занимающей в сфере гуманитарных наук особое место. Отличие археологии от классической истории в том, что археологи имеют дело с материальными объектами – архитектурные сооружения, керамика, металл, стекло, скульптура, живопись и другие артефакты. Большая часть таких артефактов обычно классифицируется визуально по типологическим и макроскопическим признакам. Классификация по этим признакам может помочь во многих случаях, но выводы, которые археологи могут сделать, будут ограничены. Для более точной расшифровки артефактов, например, типа материала, из которой были сделаны изделия, технологии изготовления изделий и др., следует полагаться также на исследовательские методы естественных и технических наук. Это, например, различные естественно-научные методы анализа (элементный, химический, структурный, минералогический и др.).

Из популярных среди археологов физических методов анализа следует упомянуть рентгенофлуоресцентный анализ (РФА, XRF), рентгеноструктурный анализ (рентгено-дифракционный анализ, РСА, XRD), рамановскую и инфракрасную спектроскопию, сканирующую электронную микроскопию – энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (СЭМ-ЭДС, SEM-EDS), оптическую микроскопию и др. Исследованию такими методами разнообразных археологических артефактов посвящено множество научных публикаций, например (Tite 1972; Villar et al. 2006; Agnoli et al. 2007; Осипова 2012; Avlonitou 2016; Janssens et al., 2016; Kumar, 2017; Юдина и др. 2017; Мокрушин и др. 2020; Cerrato et al. 2021; Лобода и др. 2021; Young et al. 2023; Ioana Maria Cortea et al 2024).

Учитывая историческую ценность уникальных археологических артефактов их исследование нужно проводить неразрушающими методами анализа. Таким, наиболее популярным среди археологов, является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), который позволяет проводить анализ веществ с высокой точностью без разрушения исследуемых объектов не только в аналитических лабораториях, но и в условиях in situ.

Одними из важных и интересных объектов культурного наследия является настенная живопись. Исследованные нами образцы с настенной живописью были найдены в останках одной из общественных бань в Самарканде. Поэтому мы сочли интересным сказать несколько слов об общественных банях Средней Азии.

Точное время возникновения общественных бань в Средней Азии неизвестно. Но результаты археологических раскопок показывают, что общественные бани в городах Средней Азии появились не ранее VIII века. Интенсивное строительство бань, как показывают раскопки (в частности на Афрасиабе), началось в начале IX века. Причиной этого считается распространение ислама и культурных связей с западными областями Халифата, где были живы традиции эллинизма и бани были важной частью городского быта (Беленицкий и др 1973: 307). Многочисленные бани были обнаружены при археологических раскопках многих древних памятников Средней Азии – Афрасиаб, Ахсикет, Ниса, Отрар, Тараз и др.

Большой комплекс бань, занимающих целый квартал и датируемых IX-X вв., был обнаружен при раскопках северо-западной части Афрасиаба (Шишкина 1973: 140). Шишкина Г.В. указывает, многие помещения бань были украшены яркой настенной живописью, орнаментальными панелями, резными ганчевыми панно.

К сожалению, в фондах Самаркандского института археологии ни краткого описания мотивов живописи, ни самих фрагментов росписи не было обнаружено.

Наиболее ранние бани в рабаде Самарканда были найдены к юго-западу от Афрасиаба. При раскопках, проводимых здесь в 1981-1983 гг. были обнаружены остатки бани X – начала XI вв., что датируется найденной керамикой и караханидским фельсом *(разменная мелкая медная арабская средневековая монета).* В завалах было найдено несколько фрагментов ганча, покрытого красной и голубой краской. Возможно, что некоторые из залов бани были покрыты росписью, что находит аналогию в восточных банях этого времени (Бурякова 1986: 165).

Об остатках живописи на стенах помещений бани упоминается в работах исследователей Ахсикента (Анарбаев, Ахраров 1991: 174). При раскопках на территории восточного рабада городища был вскрыт банный комплекс, который датируется началом XI в. Все стены помывочного помещения на высоте 0,75-0,95 м от пола были покрыты кыровой обмазкой, а выше оштукатурены ганчем. На восточной и северной стенах сохранилось 20-22 слоя кыровой штукатурки со следами синей и красно-коричневой краски. На восточной стене, на поверхности алебастровой штукатурки были обнаружены остатки надписи, выполненной арабским шрифтом, а также геометрические рисунки, сделанные черной и красной краской.

Похожая ситуация наблюдалась в банном комплексе Рабат-и Малик, функционировавшем в XII – XVII веках (Немцева, Сапаров 2002: 246). Находки в завалах цветных ганчевых многослойных штукатурок показывали, что стены моечных комнат были оштукатурены кыровой обмазкой, покрыты полихромными росписями, сделаными по ганчу красной, черной и желтой краской.

Банные комплексы в древнем городе Таразе также были украшены полихромной живописью, нанесенной на штукатурку водостойкими красками в основном красного, желтого, черного цвета (Байпаков и др. 2013). На фрагментах штукатурки, упавшей с потолка, обнаружены росписи в виде растительных сюжетов (вытянутые листья и стебли). Здесь преобладали голубые, синие и оранжевые цвета.

Особенностью декора общественных бань было полное отсутствие изображений живых существ. Все обнаруженные до настоящего времени остатки настенных росписей имели орнаментальный характер (геометрические фигуры, волнистые и зигзагообразные линии и пр.).

Метод испытаний. Для проведения исследований был выбран неразрушающий метод энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Метод РФА основан на том, что при воздействии рентгеновского излучения на вещество возникает вторичное излучение, в спектре которого появляются линии, соответствующие различным длинам волн (энергиям). Это связано с тем, что при рентгеновском облучении вещества происходит ионизация атомов, входящих в состав вещества, заключающаяся в выбивании электрона с ближайщей к атомному ядру электронной оболочки (энергетический уровень с самой низкой энергией, К-орбиталь в модели атома Бора). Образовавшаяся вакансия немедленно заполняется электроном с более высоких уровней (L-, M- и т.д. орбитали). Переходы электронов на более низкие энергетические уровни сопровождаются излучением, энергия которого зависит от энергий соответствующих атомных орбиталей, которые, в свою очередь, зависят от атомного номера химического элемента.

Энергии излучения, сопровождающего такие электронные переходы, индивидуальны для каждого химического элемента и образуют характеристический линейчатый энергетический спектр, состоящий из набора K-, L-, M-линий.

Следует отметить, что каждый химический элемент даёт свой индивидуальный спектр независимо от того, возбуждается атом этого элемента в свободном состоянии или в составе химического соединения.

В случае облучения вещества, имеющего сложный состав, флуоресцентное характеристическое излучение будет представлять собой излучение со спектром, в котором будут присутствовать линии от элементов, присутствующих в исследуемом веществе. В составе программного обеспечения любого современного РФА-спектрометра имеется библиотека спектральных данных, в которой есть информация об энергиях характеристических спектральных линий химических элементов. Программное обеспечение спектрометра сравнивает энергии спектральных пиков в измеренном спектре с характеристическими спектральными линиями химических элементов из этой библиотеки. При совпадении пиков излучения с библиотечными данными можно говорить о том, что в исследуемом веществе есть атомы того или иного элемента. Это есть основа качественного элементного анализа. Измерение также интенсивности спектральных линий даёт возможность определить и количественное содержание химического элемента в исследуемом образце.

Основными достоинствами метода РФА по сравнению с другими методами определения элементного состава веществ являются.

1. Однозначность и простота интерпретации характеристического рентгеновского спектра.
2. Возможность анализировать уникальные пробы, например, предметы искусства, предметы материального культурного наследия и др. без их разрушения.

Основы рентгенофлуоресцентного анализа, применение его приложений в археологии, анализе объектов окружающей среды и др. подробно описаны в технических документах Международной Комиссии по атомной энергии (МАГАТЭ), руководствах по РФА, научных статьях и др., например (Tite 1972; TECDOC-1456 2005; Handbook of X-ray spectrometry 1993; Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis 2006; Zschornack 2007; Ron Jenkin 2000).

Для элементного анализа образцов настенной живописи нами использовался ручной РФА-спектрометр Vanta Element-S. Надо заметить, что ручные РФА-спектрометры подобного класса изначально предназначались для использования в различных отраслях промышленности (геологическая разведка, металлургия и др.) и в экологическом мониторинге. Однако, несмотря на определенные недостатки ручных спектрометров (проблема с определением легких элементов), они скоро стали широко и успешно использоваться археологами. Это связано с тем, что при изучении археологических артефактов очень важна возможность использования неразрушающего метода анализа не только в лабораторных условиях, но и в условиях in situ. Использованная нами модель спектрометра (Vanta Element-S) имеет следующие основные характеристики:

- источник возбуждения - рентгеновская трубка с мощностью до 4 Вт с серебряным анодом и анодным напряжением до 50 кВ;
- детектор - кремниевый дрейфовый детектор (SDD) с энергетическим разрешением <135 эВ для спектральной линии Mn Kα (5.9 кэВ) и высокой скоростью счета импульсов 100 000 имп/сек.

В процессе измерения образцов был использован режим Geochem_3-Beam (аналитическое приложение «Геохимия», позволяющее определять содержание химических элементов ^{24}Mg, ^{27}Al, ^{28}Si, ^{31}P, ^{32}S, ^{35}Cl, ^{40}Ca, ^{48}Ti, ^{51}V, ^{52}Cr, ^{55}Mn, ^{56}Fe, ^{59}Ni, ^{59}Co, ^{64}Cu, ^{65}Zn, ^{75}As, ^{79}Se, ^{85}Rb, ^{88}Sr, ^{89}Y, ^{91}Zr, ^{93}Nb, ^{96}Mo, ^{108}Ag, ^{112}Cd, ^{119}Sn, ^{122}Sb, ^{137}Ba, ^{139}La, ^{140}Ce, ^{141}Pr, ^{144}Nd, ^{184}W, ^{207}Pb, ^{197}Au). Анализ образцов выполнялся последовательно без прерывания облучения образца в 3 этапа:

1) этап Beam 1, анодное напряжение 40 кВ, время облучения 60 с, определяемые элементы Ag, As, Au, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, Y, Zn, Zr;

2) этап Beam 2, анодное напряжение 10 кВ, время облучения 30 с, определяемые элементы Al, Ca, Cl, Mg, Mn, P, S, Si, Ti;

3) этап Beam 3, анодное напряжение 50 кВ, время облучения 20 с, определяемые элементы Ag, Ba, Cd, Ce, La, Nd, Pr, Sb, Sn.

Объекты исследования. Материалы. При проведении археологических исследований на территории махалли «Имом Восе», расположенной в г. Самарканде между средневековыми памятниками «Биби-ханым» и «Шахи-Зинда», в шурфе № 1 на глубине 8,5 м от поверхности земли (так называемой «дневной поверхности») были найдены фрагменты многослойных штукатурок[1]. Особенностью этих штукатурок является то, что многие из них были изготовлены с использованием кырового раствора. Кыр, изготавливаемый из извести, камышовой золы и виноградной патоки, широко применялся древними среднеазиатскими мастерами для водоустойчивой штукатурки, которой покрывали поверхность, соприкасающуюся с водой – стены водохранилищ, бань и др. Кыровая штукатурка позволила говорить о том, что на месте раскопа, называемом далее раскопом «Имом Восе», находилась баня. Многочисленные слои кыровых обмазок (до 12 слоев) свидетельствуют о многочисленных ремонтных работах и, соответственно, о долговременной эксплуатации этой бани. Фрагменты керамики и монета, найденные в раскопе допускают датировку бани эпохой караханидов (XII в.). В течение прошедших веков, эта баня была разрушена, так как фрагменты обмазок сильно разбиты и довольно маленькие по размеру.

Для исследования элементного состава методом РФА красок, использованных для декора бани, была выбрана небольшая часть найденных фрагментов с полихромной живописью (таблица 1, рисунки 1 и 2). Живопись имела орнаментально-геометрический характер. Использовался ограниченный набор минеральных пигментов, из которых готовились красная, черная, желтая и белая краски. Определить какой-то мотив орнамента росписи было очень трудно из-за фрагментарности найденных кусков. Все элементы живописи выполнены крупными мазками и почти нет утонченных линий. Не прослеживается первоначальный рисунок, который мог бы быть выполнен контурными линиями, как это встречается в живописи раннего средневековья.

Говоря о материалах, используемых древними художниками Центральной Азии для настенной живописи, следует кратко сказать о природных минеральных пигментах, из которых могли быть сделаны краски, нанесенные на фрагменты живописи из раскопа «Имом Восе». Для получения бордовых, красных, розовых, желтых красок могли использоваться следующие минералы:

1. Охра. Природный минерал. Красящий компонент - FeO(OH) или $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. По цвету охры разделяют на светло-желтые (содержание Fe_2O_3 12-20% по массе), средние (2245%), темные и золотистые (45-80%). Кроме алюмосиликатов в охрах могут содержаться примеси SiO_2 (до 20%) и CaO+MgO (до 2%). При прокаливании жёлтые и оранжевые охры превращаются в безводную окись железа красного цвета (Fe_2O_3, железный сурик). При нагревании охры можно получить практически всю гамму оттенков от жёлтого и оранжевого до красно-бурого. Охра является одним из самых распространенных пигментов.

2. Гематит - Fe_2O_3. Широко распространённый минерал железа (руда). По характерному красному цвету также называют «железным суриком». В зависимости от вида и

[1] Раскопки проводились при финансовой поддержки Фонда развития культуры и искусства при Кабинете Министров Республики Узбекистан.

Таблица 1. Исследованные фрагменты живописи из раскопа «Имом Восе» (баня).
1-jadval. “Imom Vose” (hammom) qazishdan olingan devoriy surat parchalari.
Table 1. Examined fragments of paintings from the Imom Vose excavation (bathhouse).

Образец	Точки облучения	Облучаемый объект
Фрагмент Б1	Б1-1	Бордовая краска
	Б1-2	Бордовая краска
	Б1-3	Светло-красная краска
	Б1-4	Серая краска
	Б1-5	Черная краска
Фрагмент Б2	Б2-1	Подложка (гипс / ганч)
	Б2-2	Белая краска
	Б2-3	Черная краска в виде полосы на белой краске
Фрагмент Б3	Б3-1	Бордовая краска, второй слой краски
	Б3-2	Черная краска на желтой краске, верхний (первый) слой краски
	Б3-3	Подложка верхнего слоя краски (гипс / ганч)
	Б3-4	Подложка третьего слоя краски (гипс / ганч)
Фрагмент Б4	Б4-1	Желтая краска, верхний (первый) слой краски
	Б4-2	Бордовая краска, второй слой краски
	Б4-3	Подложка второго слоя краски (гипс / ганч)
	Б4-4	Черная краска на красной и желтой краске (верхний (первый) слой
Фрагмент Б5	Б5-1	Желтая краска, верхний (первый) слой краски
	Б5-2	Светло-красная краска, второй слой краски
	Б5-3	Черная краска, верхний (первый) слой краски
	Б5-4	Штукатурка серо-белая, третий слой (основа)
Фрагмент Б6	Б6-1	Красная краска
	Б6-2	Красная краска
	Б6-3	Желтая краска
Фрагмент Б7	Б7-1	Красная краска
	Б7-2	Белая краска
	Б7-3	Белая краска, загрязненная
	Б7-4	Черная краска в виде полосы на белой краске
Фрагмент Б8	Б8-1	Красная краска, второй слой краски
	Б8-2	Красная краска, второй слой краски
	Б8-3	Белая краска, второй слой краски
	Б8-4	Белая краска, второй слой краски
	Б8-5	Подложка первого слоя краски, скрытой под слоем земли
	Б8-6	Белая краска, третий слой краски

количества содержащихся в них оксидов железа цвет варьируется от желтого до красного и коричневого цветов.

3. Магнетит - $FeO \cdot Fe_2O_3$. Широко распространённый минерал железа (руда). В зависимости от вида и количества содержащихся в них оксидов железа цвет варьируется от желтого до красного и коричневого цветов.

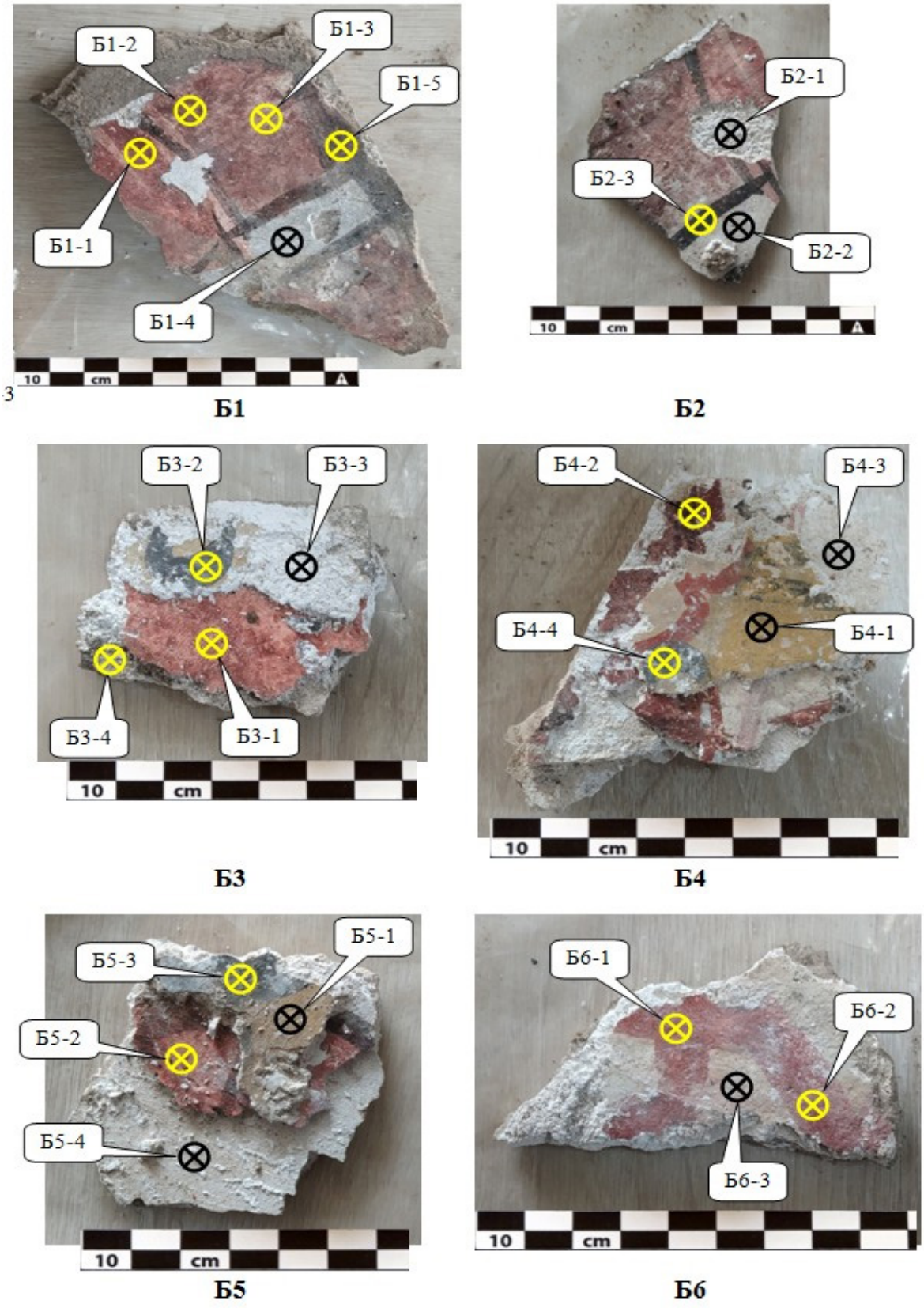


Рис. 1. Фотографии фрагментов Б1-Б6 из раскопа «Имом Восе» (баня)
1-rasm. B1-B6 parchalarining fotosuratlari “Imom Vose” (hammom)
Fig. 1. Photographs of fragments B1-B6 from the excavation “Imom Vose” (bathhouse)

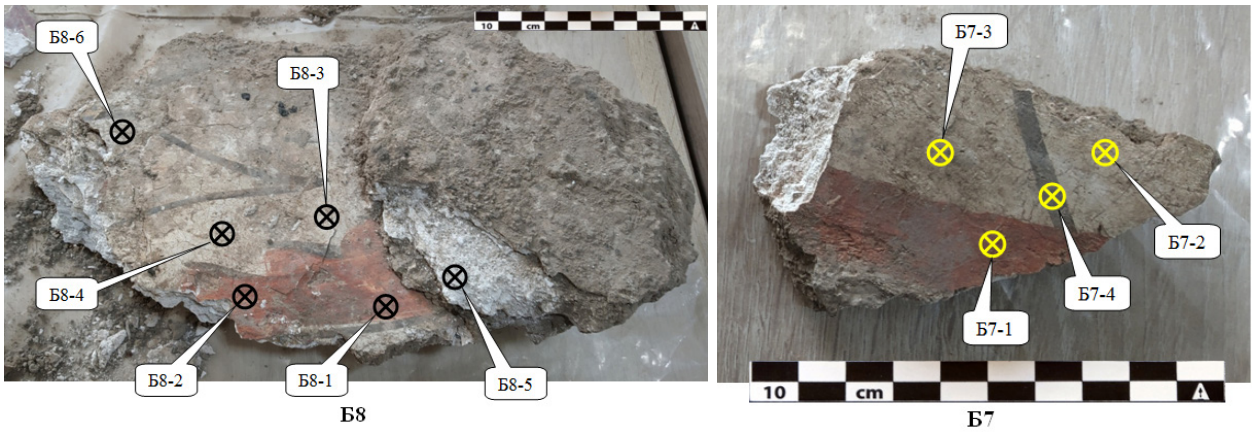


Рис. 2. Фотографии фрагментов Б7 и Б8 из раскопа «Имом Восе» (баня)
2-rasm. Б7 va Б8 parchalarining fotosuratlari “Imom Vose” (hammom)
Fig. 2. Photographs of fragments Б7 and Б6 from the excavation “Imom Vose” (bathhouse)

Табл. 2. Элементный состав красок бордового, красного и желтого цвета.
2-Jadval. Jigarrang, qizil va sariq ranglarning elementar tarkibi.
Table 2. Elemental composition of burgundy, red and yellow paints.

	C ± ΔC (ppm)	C ± ΔC (ppm)	C ± ΔC (ppm)	C ± ΔC (ppm)	C ± ΔC (ppm)
	Б1-1	Б1-2	Б1-3	Б3-1	Б4-1
	бордовый	бордовый	светло-красный	бордовый	желтый
Al	10500 ± 1400	7900 ± 1300	4300 ± 1200	6500 ± 1400	12000 ± 1400
As	244 ± 55	71 ± 41	50 ± 43	81 ± 19	-
Ba	-	-	150 ± 120	-	150 ± 110
Ca	352800 ± 2500	392200 ± 2500	426100 ± 2600	322400 ± 2300	338400 ± 2300
Cl	330 ± 130	610 ± 120	-	150800 ± 1500	49860 ± 580
Cr	101 ± 94	104 ± 92	-	100 ± 99	-
Cu	61 ± 18	62 ± 17	45 ± 16	48 ± 19	84 ± 19
Fe	16040 ± 360	10470 ± 280	5840 ± 210	15090 ± 370	13950 ± 320
Hg	-	-	-	-	-
Mn	348 ± 78	256 ± 71	222 ± 68	335 ± 85	637 ± 91
Mo	-	-	-	-	-
Nb	8 ± 5	-	-	-	5 ± 5
Ni	27 ± 18	26 ± 18	36 ± 19	46 ± 22	32 ± 18
P	440 ± 160	550 ± 150	360 ± 150		730 ± 150
Pb	4135 ± 80	2399 ± 55	2613 ± 58	332 ± 21	3267 ± 65
Rb	5 ± 4	3 ± 3	-	5 ± 3	8 ± 4
S	18180 ± 290	8970 ± 180	15170 ± 240	2880 ± 120	20980 ± 300
Si	30140 ± 720	24820 ± 630	14060 ± 470	16720 ± 560	32070 ± 720
Sn	-	-	-	49 ± 39	-
Sr	970 ± 20	878 ± 18	740 ± 16	412 ± 12	1436 ± 24
Ti	1060 ± 490	930 ± 460	-	760 ± 510	1520 ± 490
W	48 ± 46	-	-	81 ± 38	42 ± 41
Zn	36 ± 14	24 ± 12	27 ± 12	20 ± 13	39 ± 13
Zr	17 ± 8	17 ± 7	11 ± 7	10 ± 6	8 ± 8

Табл. 3. Элементный состав красок бордового, красного и желтого цвета (продолжение 1).
3-Jadval. Jigarrang, qizil va sariq ranglarning elementar tarkibi (davomi 1).
Table 3. Elemental composition of burgundy, red and yellow paints (continued 1).

	C ± ΔC (ppm)	C ± ΔC (ppm)	C ± ΔC (ppm)	C ± ΔC (ppm)	C ± ΔC (ppm)
	Б4-2	Б5-1	Б5-2	Б6-1	Б6-2
	бордовый	желтый	светло-красный	красный	красный
Al	5000 ± 1300	2000 ± 1100	6400 ± 1500	11600 ± 1400	15000 ± 1300
As	159 ± 45	43 ± 10	69 ± 16	118 ± 23	210 ± 37
Ba	-	-	-	210 ± 120	470 ± 130
Ca	333300 ± 2200	311200 ± 1900	368200 ± 2700	332600 ± 2200	345100 ± 2200
Cl	169900 ± 1500	196100 ± 1500	83580 ± 990	54480 ± 620	26260 ± 340
Cr	-	87 ± 87	100 ± 99	121 ± 95	127 ± 90
Cu	64 ± 18	65 ± 16	61 ± 20	63 ± 17	90 ± 18
Fe	11290 ± 300	6370 ± 200	11780 ± 340	13200 ± 310	16610 ± 340
Hg	-	-	22 ± 17	17 ± 13	-
Mn	399 ± 84	281 ± 68	630 ± 110	513 ± 86	478 ± 80
Mo	-	-	-	6 ± 6	7 ± 6
Nb	6 ± 5	-	6 ± 6	-	8 ± 5
Ni	46 ± 20	28 ± 16	35 ± 22	41 ± 19	38 ± 18
P	280 ± 130	-	-	390 ± 150	460 ± 150
Pb	2627 ± 58	109 ± 11	194 ± 17	639 ± 26	1970 ± 46
Rb	5 ± 3	7 ± 3	3 ± 3	6 ± 3	16 ± 4
S	11670 ± 210	2138 ± 89	1400 ± 110	22540 ± 310	18210 ± 260
Si	12050 ± 490	5760 ± 330	20670 ± 620	37060 ± 750	48630 ± 830
Sn	-	-	-	-	39 ± 34
Sr	575 ± 14	1084 ± 18	630 ± 16	1597 ± 26	940 ± 18
Ti	670 ± 490	720 ± 440	1000 ± 540	1450 ± 540	1490 ± 480
W	44 ± 44	41 ± 31	50 ± 41	±	50 ± 36
Zn	41 ± 14	41 ± 12	34 ± 15	41 ± 13	46 ± 13
Zr	20 ± 7	21 ± 7	13 ± 7	15 ± 9	26 ± 7

4. Киноварь - HgS. Включает, как правило, небольшое количество примесей, таких, например, как селен Se, сурьма Sb, мышьяк As и теллур Te. С древности применялась в качестве красной краски.

5. Реальгар - AsS. Минерал класса сульфидов: сульфид мышьяка. Дает ярко-оранжевый минеральный пигмент

6. Аурипигмент - As_2S_3. Минерал класса сульфидов: сульфид мышьяка. Дает желтую минеральную краску.

7. Миниум, «свинцовый сурик» - Pb_3O_4. Природная минеральная форма оксида свинца. Дает красную и красно-оранжевую минеральную краску.

8. Литаргит – PbO. Природная минеральная форма оксида свинца. Дает красную и красно-оранжевую минеральную краску.

Для получения белых и серых красок могли использоваться следующие минералы:

1. Кальцит – карбонат кальция, $CaCO_3$. Известен как известковый шпат. Одна из природных форм карбоната кальция (известняк, мел, мергель).

Табл. 4. Элементный состав красок бордового, красного и желтого цвета (продолжение 2).
4-Jadval. Jigarrang, qizil va sariq ranglarning elementar tarkibi (davomi 2).
Table 4. Elemental composition of burgundy, red and yellow paints (continued 2).

	C ± ΔC (ppm)	C ± ΔC (ppm)	C ± ΔC (ppm)	C ± ΔC (ppm)
	Б6-3	**Б7-1**	Б8-1	Б8-2
	желтый	**красный**	красный	красный
Al	9900 ± 1400	24200 ± 1600	15600 ± 1400	22200 ± 1600
As	124 ± 35	23 ± 8	-	18 ± 7
Ba	360 ± 120	93 ± 88	-	-
Ca	377700 ± 2500	260800 ± 2000	291300 ± 2000	270500 ± 2000
Cl	15240 ± 250	15060 ± 270	-	-
Cr	-	97 ± 91	89 ± 84	100 ± 90
Cu	83 ± 19	104 ± 19	72 ± 17	47 ± 16
Fe	6230 ± 220	12200 ± 290	10430 ± 260	9770 ± 260
Hg	-	14 ± 12	16 ± 12	20 ± 12
Mn	539 ± 89	513 ± 83	355 ± 72	752 ± 95
Mo	7 ± 6	-	-	-
Nb	5 ± 5	7 ± 5	-	-
Ni	48 ± 20	54 ± 19	50 ± 18	44 ± 18
P	450 ± 150	1650 ± 180	630 ± 150	340 ± 160
Pb	1632 ± 44	47 ± 9	106 ± 11	37 ± 8
Rb	9 ± 4	9 ± 3	10 ± 3	8 ± 3
S	8220 ± 170	1530 ± 130	39010 ± 470	23940 ± 350
Si	34860 ± 750	82100 ± 1200	53860 ± 920	68800 ± 1100
Sn	-	-	39 ± 34	41 ± 35
Sr	1479 ± 26	1055 ± 19	314 ± 9	543 ± 13
Ti	1240 ± 520	2190 ± 520	1870 ± 490	2280 ± 520
W	45 ± 38	39 ± 31	31 ± 30	-
Zn	47 ± 14	57 ± 13	52 ± 12	42 ± 12
Zr	16 ± 9	20 ± 7	28 ± 5	17 ± 6

В этом минерале встречаются примеси магния Mg, железа Fe, марганца Mn, цинка Zn, стронция Sr, никеля Ni, бария Ba, кобальта Co.

2. Гипс - сульфат кальция, $CaSO_4$.

3. Гидроцеруссит - $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$. Редкий вторичный минерал в окисленных частях месторождений свинца.

4. Церуссит - карбонат свинца, $PbCO_3$. Известен как свинцовые белила. В этом минерале встречаются примеси серебра Ag, кальция Ca, цинка Zn, стронция Sr, магния Mg.

Для получения черных красок могли использоваться уголь, магнетит, жженая кость, сажа.

Информацию о минеральных пигментах, применяемых для изготовления минеральных красок для живописи можно найти в различной литературе, посвященной древней живописи, например (Косолапов, Маршак 1999; Bayerova 2016; Ioana Maria Cortea et al 2024; Historical Painting Techniques, Materials… 1995; Слетов).

Табл. 5. Элементный состав подложек из гипса / ганча.
5-Jadval. Gips va ganch asoslarining elementar tarkibi.
Table 5. Elemental composition of gypsum / ganch substrates.

	C ± ΔC (ppm)	C ± ΔC (ppm)	C ± ΔC (ppm)	C ± ΔC (ppm)
	Б2-1	**Б3-3**	**Б3-4**	**Б4-3**
Al	4700 ± 1400	3200 ± 1200	6200 ± 1300	2900 ± 1300
As	620 ± 140	28 ± 9	31 ± 8	245 ± 47
Au	-	14 ± 10	11 ± 9	-
Ba	-	120 ± 110	-	110 ± 110
Ca	314100 ± 2800	390700 ±2500	306200 ±2200	387100 ±2500
Cl	21050 ± 380	27850 ± 370	48150 ± 580	68450 ± 780
Cr	99 ± 95	98 ± 92	103 ± 93	-
Cu	103 ± 21	73 ± 18	63 ± 17	69 ± 19
Fe	6650 ± 230	4190 ± 170	5810 ± 200	3030 ± 160
Hg	-	-	-	18 ± 17
Mn	730 ± 100	492 ± 85	1490 ± 130	266 ± 76
Mo	10 ± 8	7 ± 6	-	-
Nb	27 ± 7	6 ± 5	-	6 ± 5
Ni	46 ± 22	33 ± 18	58 ± 20	41 ± 20
P	560 ± 160	-	400 ± 150	240 ± 140
Pb	26020 ± 390	58 ± 10	33 ± 8	2682 ± 61
Rb	-	5 ± 3	3 ± 3	4 ± 3
S	3700 ± 140	451 ± 78	1040 ± 100	19150 ± 280
Si	21990 ± 690	16680 ± 510	25170 ± 660	10930 ± 470
Sn	-	45 ± 35	-	42 ± 38
Sr	942 ± 23	1965 ± 31	711 ± 15	752 ± 17
Th	-	-	-	24 ± 17
Ti	1060 ± 460	790 ± 450	750 ± 460	850 ± 490
W	-	-	-	59 ± 45
Y	-	-	-	-
Zn	58 ± 19	45 ± 13	44 ± 12	30 ± 14
Zr	-	-	17 ± 7	18 ± 7

Говоря о штукатурках под настенную живопись, следует отметить некоторую разницу между химическим составом гипса, ганча и кыра. Гипс - это сульфат кальция $CaSO_4$. Ганч - смесь гипса (30%-60% двуводного сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и 40%-70% мелких частиц глины, часто с примесями кварца (диоксид кремния SiO_2), кальцита (карбонат кальция $CaCO_3$) и лёсса. Используемый для водостойкой штукатурки кыр, изготавливается из извести, камышовой золы и виноградной патоки. Известь - $CaCO_3$. Материал, получаемый путём обжига карбонатных горных пород (известняк, мел), Известь почти полностью состоит из оксидов кальция CaO и магния MgO с преимущественным содержанием CaO. Древесная зола - это остатки, образующиеся после полного сгорания древесины. Кроме углерода может содержать CaO (до 30%), примеси калия K, магния Mg, бора B, марганца Mn, цинка Zn, меди Cu, железа Fe, фосфора P.

Табл. 6. Элементный состав подложек из гипса / ганча (продолжение).
6-Jadval. Gips va ganch asoslarining elementar tarkibi (davomi).
Table 6. Elemental composition of gypsum / ganch substrates (continued).

	C ± ΔC (ppm)	C ± ΔC (ppm)	C ± ΔC (ppm)
	Б5-4	**Б8-5**	**Б8-6**
Al	2700 ± 1300	5700 ± 1700	16900 ± 1500
As	22 ± 8	33 ± 29	25 ± 15
Au	-	-	-
Ba	-	-	-
Ca	391600 ±2700	274800 ±6400	317700 ±2300
Cl	-	640 ± 160	-
Cr	150 ± 100	-	125 ± 95
Cu	36 ± 16	54 ± 20	122 ± 21
Fe	2110 ± 130	10710 ± 430	12020 ± 300
Hg	13 ± 12	-	13 ± 13
Mn	590 ± 96	870 ± 120	623 ± 92
Mo	-	-	-
Nb	-	7 ± 6	-
Ni	50 ± 21	50 ± 23	45 ± 19
P	-	-	610 ± 170
Pb	22 ± 8	912 ± 43	255 ± 17
Rb	-	11 ± 4	12 ± 3
S	1919 ± 100	3540 ± 180	25120 ± 360
Si	13670 ± 500	34800 ± 1300	57710 ± 1000
Sn	-	-	-
Sr	791 ± 18	185 ± 10	1016 ± 20
Th	-	21 ± 17	-
Ti	670 ± 470	1230 ± 560	1990 ± 530
W	47 ± 35	58 ± 43	33 ± 32
Y	-	8 ± 6	4 ± 4
Zn	23 ± 12	49 ± 16	77 ± 15
Zr	7 ± 7	36 ± 7	23 ± 8

Наличие таких примесей при использовании элементного анализа, имеющего высокую чувствительность и большой диапазон определяемых химических элементов, может приводить к разному выявленному элементному составу гипса, ганча и кыра.

Результаты. Результаты исследования образцов Б1-Б8 методом РФА приведены в таблицах 2-9, в которых показан элементный состав красок, определенный в контрольных точках. Под контрольными точками облучения подразумевается область на поверхности образца, диаметром около 10 мм, что связано с апертурой рентгеновских лучей, исходящих из рентгеновской трубки спектрометра на образец. Информация в таблицах представлена в группировке по цветам: состав красок бордового, красного и желтого цвета показан в табл. 2-4; гипсовых/ганчевых подложек – в табл. 5 и 6; белой краски – в табл. 7; черной краски – в табл. 8 и 9. В связи с тем, что многие выявленные химические элементы обнаружены в очень малых концентрациях (сотые и менее доли процента), все результаты приведены в единицах ppm.

Табл. 7. Элементный состав белых красок.
7-Jadval. Oq bo’yoqlarning elementar tarkibi.
Table 7. Elemental composition of white paints.

	C ± ΔC (ppm)	C ± ΔC (ppm)	C ± ΔC (ppm)	C ± ΔC (ppm)	C ± ΔC (ppm)
	Б2-2	**Б7-2**	**Б7-3**	**Б8-3**	**Б8-4**
Al	2600 ± 1100	7200 ± 1200	12900 ± 1400	11700 ± 1300	10200 ± 1300
As	-	19 ± 7	17 ± 7	-	16 ± 8
Au	-	9 ± 9	-	-	-
Ba	-	-	100 ± 100	-	-
Ca	389900 ± 2200	365000 ± 2200	341800 ± 2300	346700 ± 2200	243000 ± 1800
Cl	141500 ± 1200	31630 ± 390	-	-	157400 ± 1400
Cr	93 ± 91	102 ± 86	87 ± 86	-	88 ± 88
Cu	54 ± 16	108 ± 19	110 ± 19	55 ± 16	74 ± 18
Fe	1430 ± 100	4020 ± 160	5760 ± 200	7210 ± 220	9600 ± 260
Hg	-	16 ± 12	-	17 ± 12	14 ± 13
Mn	242 ± 69	362 ± 73	427 ± 79	432 ± 77	458 ± 82
Mo	-	-	-	-	-
Nb	-	-	-	5 ± 5	5 ± 5
Ni	25 ± 17	28 ± 16	40 ± 18	31 ± 17	45 ± 19
P	190 ± 120	1250 ± 150	1570 ± 170	320 ± 150	150 ± 130
Pb	3077 ± 61	33 ± 8	36 ± 8	248 ± 16	38 ± 8
Rb	-	4 ± 3	6 ± 3	10 ± 3	8 ± 3
S	3840 ± 110	2560 ± 120	6570 ± 170	27570 ± 360	19460 ± 280
Si	6420 ± 350	26640 ± 630	41040 ± 830	39600 ± 760	32780 ± 710
Sn	54 ± 34	-	-	39 ± 34	-
Sr	574 ± 13	748 ± 15	847 ± 17	670 ± 14	946 ± 18
Th	16 ± 15	13 ± 12	-	-	-
Ti	-	1110 ± 430	920 ± 460	1210 ± 440	1360 ± 490
W	-	29 ± 28	46 ± 31	32 ± 31	41 ± 32
Y	20 ± 7	-	-	6 ± 4	-
Zn	30 ± 12	58 ± 13	56 ± 13	47 ± 12	56 ± 13
Zr	13 ± 6	14 ± 6	13 ± 7	27 ± 6	26 ± 7

Это единица измерения применяется для оценки малых концентраций (1 ppm = 0,0001% = 10^{-6}). Для весовых концентраций 1 ppm соответствует концентрации 1 мг/кг.

Обсуждение. Результаты анализа красок бордового, красного и желтого цвета показали очень низкое содержание цветообразующих элементов ртути Hg и мышьяка As - Hg отсутствует или порядка 20 ppm=0.002%, As менее 244 ppm=0.024%. Содержание свинца Pb в образцах перечисленных красок от 37 ppm=0.004% (Б8-2) до 4135 ppm=0.4% (Б1-1). Содержание железа Fe от 5840 ppm=0.58% (Б1-3, светло-красная краска) до 16040-16610 ppm=1.60-1.66% (Б1-1, Б6-2, красная и бордовая краска). Это позволяет сказать, что при изготовлении красок бордового, красного и желтого цвета для живописи «Имом Восе» не использовались киноварь HgS, реальгар AsS, аурипигмент As_2S_3, миниум Pb_3O_4 и литаргит PbO.

Табл. 8. Элементный состав черных красок.
8-Jadval. Qora bo’yoqlarning elementar tarkibi.
Table 8. Elemental composition of black paints.

	Б1-4	Б1-5	Б2-3	Б3-2
	серо-черный	черный	черный на белом	черный на желтом
	C ± ΔC (ppm)	C ± ΔC (ppm)	C ± ΔC (ppm)	C ± ΔC (ppm)
Al	5000 ± 1200	8900 ± 1400	4800 ± 1200	2400 ± 1100
As	98 ± 41	-	-	30 ± 10
Ba	-	-	130 ± 110	-
Ca	397000 ± 2300	354600 ± 2400	399800 ± 2400	418200 ± 2400
Cl	116400 ± 1100	45150 ± 560	62160 ± 670	38720 ± 450
Co	-	-	-	-
Cr	94 ± 94	121 ± 98	-	-
Cu	51 ± 17	73 ± 19	50 ± 16	59 ± 16
Fe	3210 ± 160	4150 ± 180	3100 ± 150	4860 ± 180
Mn	346 ± 79	413 ± 84	290 ± 71	320 ± 72
Ni	39 ± 19	43 ± 20	36 ± 18	38 ± 18
P	260 ± 130	400 ± 150	390 ± 130	-
Pb	2201 ± 52	1704 ± 46	3714 ± 70	85 ± 11
Rb	-	4 ± 3	5 ± 3	8 ± 3
S	15840 ± 230	21020 ± 310	7160 ± 150	1138 ± 80
Se	4 ± 4	-	-	4 ± 3
Si	18630 ± 520	28660 ± 700	14730 ± 470	9740 ± 400
Sn	-	54 ± 38	57 ± 35	32 ± 30
Sr	737 ± 16	497 ± 13	443 ± 12	1631 ± 26
Th	17 ± 16	-	19 ± 15	-
Ti	580 ± 480	810 ± 480	740 ± 450	580 ± 440
W	40 ± 39	-	-	36 ± 30
Y	-	10 ± 6	25 ± 8	-
Zn	34 ± 13	36 ± 13	22 ± 12	29 ± 11
Zr	19 ± 7	11 ± 6	15 ± 6	17 ± 8

Заметное содержание железа Fe предполагает использование пигментов на основе охры $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, гематита Fe_2O_3 или магнетита $FeO \cdot Fe_2O_3$. Эти железосодержащие минералы путем разбавления бордовой и красной краски гипсом ($CaSO_4$) позволяют получать краски разных оттенков красного цвета (розовые, желтые, красные). Следует также отметить, что при температурной обработке охры можно получить практически всю гамму оттенков от жёлтого и оранжевого до красно-бурого цвета. Охра является одним из самых распространенных пигментов, используемых в древней настенной живописи, поэтому мы предполагаем, что для живописи «Имом Восе» вероятнее всего использовалась охра.

Надо сказать, что из-за существенных размеров зоны облучения на поверхности образца (~10 мм), неоднородной поверхности красочного слоя (трещины, выбоины до поверхности нижележащего слоя штукатурки или краски, посторонние вкрапления, разная насыщенность цветов краски, попадающей в зону облучения и т.д.) мы имеем дело с интегральными, а не точечными значениями концентраций химических элементов, попадающих в зону облучения.

Табл. 9. Элементный состав черных красок (продолжение).
9-Jadval. Qora bo’yoqlarning elementar tarkibi (davomi).
Table 9. Elemental composition of black paints (continued).

	Б4-4	Б5-3	Б7-4
	черный на красном и желтом	черный	черный на белом
	C ± ΔC (ppm)	C ± ΔC (ppm)	C ± ΔC (ppm)
Al	3000 ± 1100	3100 ± 1100	8200 ± 1300
As	411 ± 44	41 ± 12	23 ± 8
Ba	-	140 ± 120	108 ± 100
Ca	366700 ± 2200	375800 ± 2100	346600 ± 2300
Cl	107540 ± 1000	161300 ± 1300	15390 ± 250
Co	-	52 ± 52	-
Cr	114 ± 89	86 ± 85	98 ± 87
Cu	54 ± 16	57 ± 17	114 ± 19
Fe	6800 ± 210	5540 ± 200	4570 ± 170
Mn	421 ± 77	401 ± 79	345 ± 73
Ni	33 ± 17	30 ± 17	39 ± 18
P	270 ± 120	-	1670 ± 160
Pb	2702 ± 55	150 ± 13	39 ± 8
Rb	5 ± 4	9 ± 3	7 ± 3
S	17430 ± 240	2643 ± 96	2000 ± 120
Se	-	4 ± 3	-
Si	12670 ± 440	11090 ± 400	30090 ± 710
Sn	52 ± 35	53 ± 34	-
Sr	1743 ± 26	791 ± 16	888 ± 17
Th	-	15 ± 15	-
Ti	820 ± 440	630 ± 450	1040 ± 440
W	65 ± 39	44 ± 32	51 ± 31
Y	-	-	-
Zn	35 ± 12	41 ± 12	57 ± 13
Zr	18 ± 9	17 ± 7	12 ± 7

Поэтому мы неизбежно получаем отличающиеся значения содержания химических элементов в красках одного цвета, полученные в разных контрольных точках. Например, содержание железа в красной краске в точке Б6-1 равно 13200 ppm (1.32%), в точке Б6-2 - 16610 ppm (1.66%), а в точке Б8-2 - 9770 ppm (0.98%).

Следует напомнить, что РФА основан на регистрации характеристического излучения от ионизированных атомов, поэтому по результатам РФА нельзя отличить друг от друга молекулы охры, гематита и магнетита. Чтобы достоверно сказать о типе использованных железосодержащих минералов необходим не элементный, а молекулярный анализ, например, рамановская спектроскопия, так как эти минералы имеют свои индивидуальные характерные рамановские спектры.

Белая краска разных оттенков изготавливалась на основе карбоната кальция (кальцит, $CaCO_3$) и/или сульфата кальция (гипс разных модификаций, дигидрат $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, ангидрит $CaSO_4 \cdot H_2O$).

Использование церуссита $PbCO_3$ и гидроцеруссита $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ менее вероятно из-за очень низкого содержания свинца в анализируемых точках белого цвета - 3077 ppm=0.3% (Б2-4), 33-38 ppm=0.003-0.004% (Б7-2, Б7-3, Б8-4).

Черная краска была получена, на наш взгляд, на основе углерода сажи, жженной кости или угля. Использование магнетита $FeO \cdot Fe_2O_3$ мало вероятно из-за низкого содержания железа в контрольных точках черного цвета - 3100-6800 ppm (0.31-0.68%).

Обращает на себя внимание высокое содержание хлора Cl в многих образцах, достигающее величины 196100 ppm=19.6% в Б6-2. В некоторых образцах содержание хлора менее одного процента, в некоторых хлор не обнаружен. Какой-либо корреляции с цветами красок не наблюдается, поэтому мы считаем, что наличие хлора может быть объяснено взаимодействием фрагментов живописи, находящихся в грунте в раскопе, с почвенной влагой, содержащей хлоридсодержащие вещества.

Статья подготовлена в рамках научных направлений лаборатории химико-технологический исследований, реставраци и консервации археологических находок и фундаментального гранта Социально экономическая жизнь Центрального Согда в эпоху Карахандов в междисциплинарных исследованиях (FL8323102132)

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

Анарбаев А.А., Ахраров И.А. Баня средневекового Ахсикента // ИМКУ. Вып. 25. Ташкент, 1991. С.173-183.

Байпаков К.М., Воякин Д.А., Сейталиев М.К., Буранбаев Р.Н. Некоторые итоги исследования бани-хаммам на городище Тараз в 2012 году. // Известия Национальной Академии наук Республики Казахстан. № 3. 2013. С. 187-199.

Беленицкий А.М., Бентович И.Б., Большаков О.Г. Средневековый город Средней Азии / Отв. ред. Массон В.М. Л.: Наука, 1973. 393 с.

Бурякова Э.Ю. Раскопки бань на территории средневекового Самарканда // ИМКУ. Вып.20. Ташкент, 1986. С.162-172.

Косолапов А.И., Маршак Б.И. Стенная живопись Средней и Центральной Азии / Ред. Шишкова Н.А. Санкт-Петербург. Изд-во «Формика». 1999. 79 с.

Лобода А.Ю., Трунькин И.Н., Светогоров Р.Д., Пожидаев В.М., Камаев А.В., Малахов С.Н., Пельве К.Ю., Терещенко Е.Ю., Хайрединова Э.А., Айбабин А.И., Яцишина Е.Б. Исследование пигментов и связующих красочных слоев росписей храма X–XIII вв. на плато Эски-Кермен // Материалы по археологии, истории и этнографии Таврии. 2021. Выпуск XXVI. С.156-174. DOI: https://doi.org/10.37279/2413-189X.2021.26.156-174

Мокрушин И.Г., М.П. Красновских, Ю.А .Подосенова, А.Н.Сарапулов. Физико-химические методы анализа в археологических исследованиях // Труды Камской археолого-этнографической экспедиции Пермского государственного гуманитарно-педагогического университета. Вып. XVII. 2020. С.14-26. DOI: 10.24412/2658-7637-2020-17-14-26

Немцева Н.Б., Сапаров Н.Ж. Банный комплекс Рабат-и- Малика // ИМКУ. Вып.33. Ташкент, 2002. С.243-248.

Осипова Т.В. Применение методов естественных наук в современных археологических исследованиях // Известия ПГПУ им. В.Г. Белинского. 2012. № 27. С. 870-872.

Слётов, В.А. Минеральные пигменты в иконописной традиции // Сайт Проекта «Рисуя Минералы». Доступно на URL: https://mindraw.web.ru/bibl15.htm

Шишкина Г.В. Городской квартал VIII-XI вв. на севере-западе Афрасиаба // Афрасиаб. Вып. II. Ташкент, 1973. С.117-156.

Юдина Е.А., М.О. Тонкушина Н.А. Кулеш, Л.Л. Косинская, А.А. Остроушко, И.В. Усачева. Элементный анализ археологических находок охры с территории урочища Барсова Гора: методический аспект // Известия Иркутского государственного университета. Серия «Геоархеология. Этнология. Антропология». 2017. Т. 19. С. 103–128.

Agnoli Francesca, Irene Calliari, Gian-Antonio Mazzocchin. 2007. Use of Different Spectroscopic Techniques in the Analysis of Roman Age Wall Paintings // Annali di Chimica 2007; 97(1-2): 1-7. doi: 10.1002/adic.200690093

Avlonitou, Lydia. 2016. Pigments and colours: An inside look at the painted decoration of the Macedonian funerary monuments // Journal of Archaeological Science. Reports 7. 668–678.

Bayerova, Tatjana. 2016. Insights into the Painting Materials and Techniques of the Original Interior Decoration // In: NAKO. Research and Conservation in the Western Himalayas. Ed. Martina Haselberger. Böhlau Verlag GmbH & Co. KG, Wien Köln Weimar. Pp. 235-273. Available by URL: https://www.researchgate.net/publication/309963014_33_ Insights_into_the_Painting_Materials_and_Techniques_of_the_Original_Interior_Decoration_Research_and_Conservation_in_the_Western_Himalayas

Cerrato Emilio J., Daniel Cosano, Dolores Esquivel, Cesar Jimenez-Sanchidrian, Jose Rafael Ruiz. 2021. Spectroscopic analysis of pigments in a wall painting from a high Roman Empire building in Cordoba (Spain) and identification of the application technique // Microchemical Journal, Vol. 168, 106444. doi.org/10.1016/j.microc.2021.106444.

Handbook of X-ray spectrometry: Methods and techniques / Eds.Van Grieken, R.E., Markowicz, A.A. New York: Marcel Dekker, Inc. 1993. 718 p.

Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis / Eds. B. Beckhoff, B. Kanngiesser, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. 898 p.

Historical Painting Techniques, Materials and Studio Practice / Edited by Arie Wallert, Erma Hermens, and Marja Peek. Preprints of a symposium [held at] University of Leiden, the Netherlands, 26-29 June 1995. 236 p. Available by URL: https://www.getty.edu/conservation/ publications_resources/pdf_publications/pdf/historical_paintings.pdf

Ioana Maria Cortea, Luminița Ghervase, Lucian Ratoiu, Ovidiu Țentea and Monica Dinu. 2024. New Insights into the Materials and Painting Techniques of Ancient Wall Paintings from the Roman Province of Dacia: A Minimally Invasive Multi-Method Approach // Heritage, 7(9), 5268-5294; doi.org/10.3390/heritage7090248 , https://www.mdpi.com/2571-9408/7/9/248

Janssens Koen, Geert Van der Snickt, Frederik Vanmeert, Stijn Legrand, Gert Nuyts, Matthias Alfeld, Letizia Monico, Willemien Anaf, Wout De Nolf, Marc Vermeulen, Jo Verbeeck, Karolien De Wael. 2016. Non-Invasive and Non-Destructive Examination of Artistic Pigments, Paints, and Paintings by Means of X-Ray Methods // Topics in Current Chemistry, 374(6):81 (52 p.). doi:10.1007/s41061-016-0079-2

Kumar Vimal. 2017. Significance of X-ray Fluorescence Spectrometry in Archaeological Sciences: an Overview // Advance Research Journal of Multidisciplinary Discoveries. 16.0, C1.2017:01-11. Available by URL: http://www.journalresearchijf.come

Moon, D.-H.; Lee, N.-R.; Lee, E.-W. 2021. Ancient Pigments in Afrasiab Murals: Characterization by XRD, SEM, and Raman Spectroscopy // Minerals, 11, 939. doi.org/10.3390/min11090939

Ron Jenkin. 2000. X-ray Techniques: Overview / Encyclopedia of Analytical Chemistry. / Ed. R.A. Meyers. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000. Pp. 1326913288.

TECDOC-1456. In situ applications of X-ray fluorescence techniques. Final report of a coordinated research project 2000–2003 // IAEA-TECDOC-1456. Austria, Vienna, 2005. 251 p.

Tite M.S. 1972. Methods of Physical Examination in Archaeology. Studies in Archaeological Science. London and New York: Seminar Press, 1972. 319 p.

Villar S.E. Jorge, H.G.M. Edwards, J.Medina and F. Rull Perez. 2006. Raman spectroscopic analysis of mediaeval wall paintings in the Palencia region, Spain // Journal of Raman Spectroscopy, 37(10), 1078–1085. doi:10.1002/jrs.1608.

Young Steven G., James Valdez, Michelle Espy, Alex Edgar, Jack Brett, Michael T. Pettes, Clay Mathers, Matthew Barbour, Brian M. Patterson. 2023. Analysis of Coronado State Historic Site artifacts using X-rays // X-Ray Spectrom. 1-14. Available by URL: https://doi.org/10.1002/xrs.3350.

Zschornack Günter. 2007. Handbook of X-Ray Data / Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 969 p.

REFERENCES:

Anarbaev A.A., Akhrarov I.A. 1991. Banya srednevekovogo Akhsikenta. In IMKU (The History of Material Culture of Uzbekistan). Issue 25. Tashkent, 173-183. (In Russian).

Baipakov K.M., Voyakin D.A., Seitaliev M.K., Buranbaev R.N. 2013. Nekotorye itogi issledovaniya bani-khammam na gorodishche Taraz v 2012 godu. In Izvestiya Natsional'noi Akademii nauk Respubliki Kazakhstan. No. 3. 187-199. (In Russian).

Belenitskii A.M., Bentovich I.B., Bol'shakov O.G. 1973. In V.M.Masson (ed.). Srednevekovyi gorod Srednei Azii. L.: NAUKA Publ., 393. (In Russian).

Buryakova E.Yu. 1986. Raskopki ban' na territorii srednevekovogo Samarkanda. In IMKU (The History of Material Culture of Uzbekistan). Issue 20. Tashkent, 162-172. (In Russian).

Kosolapov A.I., Marshak B.I. 1999. Murals along the Silk Road (Combined Art Historical and Laboratory Study). Saint-Petersburg: FORMICA Publishing house. 79.

Loboda Anastasia Yu., Igor N. Trunkin, Roman D. Svetogorov, Victor M. Pojidaev, Andrey V. Kamaev, Sergey N. Malakhov, Kirill Yu. Pelve, Elena Yu. Tereschenko, Elzara A. Khairedinova, Alexander I. Aibabin, Ekaterina B. Yatsishina. 2021. A Study Of The Pigments And Cohesive Colour Layers Of The Paintings In A Church From The Tenth To Thirteenth Centuries On The Plateau Of Eski-Kermen. In Materialy po arkheologii, istorii i etnografii Tavrii. Issue XXVI. 156-174. DOI: https://doi.org/10.37279/2413-189X.2021.26.156-174. (In Russian).

Mokrushin I.G., M.P.Krasnovskikh, Yu.A.Podosenova, A.N.Sarapulov. 2020. Physical-chemical methods of analysis in archaeological research. In Proceedings of the Kama Archaeological and Ethnographic Expedition of the Perm State Humanitarian and Pedagogical University. Vol. XVII. 14-26. DOI: 10.24412/2658-7637-2020-17-14-26. (In Russian).

Nemtseva N.B., Saparov N.Zh. 2002. Bannyi kompleks Rabat-i- Malika. In IMKU (The History of Material Culture of Uzbekistan). Issue 33. Tashkent, 243-248. (In Russian).

Osipova T.V. 2012. Natural science methods in the domain of archeology. In Izv. Penz. Gos. Pedagog. Univ. im. I.V. Belinskogo. No. 27. 870–872. (In Russian).

Sletov, V.A. Mineral’nye pigmenty v ikonopisnoi traditsii. In “Drawing Minerals” project website. Available by URL: https://mindraw.web.ru/bibl15.htm. (In Russian).

Shishkina G.V. 1973. Gorodskoi kvartal VIII-XI vv. na severe-zapade Afrasiaba. In Afrasiab. Issue II. Tashkent, 117-156. (In Russian).

Iudina E.A., M.A. Tonkushina, N.A. Kulesh, L.L. Kosinskaya, A.A. Ostroushko, I.V. Usacheva. 2017. Elemental Analysis of Archaeological Findings of Ocher from the Barsova Gora Natural Boundary: Methodical Aspect. In Izvestiya Irkutskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya “Geoarkheologiya. Etnologiya. Antropologiya”. Vol. 19. 103-128 (In Russian).

Agnoli Francesca, Irene Calliari, Gian-Antonio Mazzocchin. 2007. Use of Different Spectroscopic Techniques in the Analysis of Roman Age Wall Paintings // Annali di Chimica 2007; 97(1-2): 1-7. doi: 10.1002/adic.200690093

Avlonitou, Lydia. 2016. Pigments and colours: An inside look at the painted decoration of the Macedonian funerary monuments // Journal of Archaeological Science. Reports 7. 668–678.

Bayerova, Tatjana. 2016. Insights into the Painting Materials and Techniques of the Original Interior Decoration // In: NAKO. Research and Conservation in the Western Himalayas. Ed. Martina Haselberger. Böhlau Verlag GmbH & Co. KG, Wien Köln Weimar. Pp. 235-273. Available by URL: https://www.researchgate.net/publication/309963014_33_ Insights_into_the_Painting_Materials_and_Techniques_of_the_Original_Interior_Decoration_Research_and_Conservation_in_the_Western_Himalayas

Cerrato Emilio J., Daniel Cosano, Dolores Esquivel, Cesar Jimenez-Sanchidrian, Jose Rafael Ruiz. 2021. Spectroscopic analysis of pigments in a wall painting from a high Roman Empire building in Cordoba (Spain) and identification of the application technique // Microchemical Journal, Vol. 168, 106444. doi.org/10.1016/j.microc.2021.106444.

Handbook of X-ray spectrometry: Methods and techniques / Eds.Van Grieken, R.E., Markowicz, A.A. New York: Marcel Dekker, Inc. 1993. 718 p.

Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis / Eds. B. Beckhoff, B. Kanngiesser, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. 898 p.

Historical Painting Techniques, Materials and Studio Practice / Edited by Arie Wallert, Erma Hermens, and Marja Peek. Preprints of a symposium [held at] University of Leiden, the Netherlands, 26-29 June 1995. 236 p. Available by URL: https://www.getty.edu/conservation/ publications_resources/pdf_publications/pdf/historical_paintings.pdf

Ioana Maria Cortea, Luminița Ghervase, Lucian Ratoiu, Ovidiu Țentea and Monica Dinu. 2024. New Insights into the Materials and Painting Techniques of Ancient Wall Paintings from the Roman Province of Dacia: A Minimally Invasive Multi-Method Approach // Heritage, 7(9), 5268-5294; doi.org/10.3390/heritage7090248 , https://www.mdpi.com/2571-9408/7/9/248

Janssens Koen, Geert Van der Snickt, Frederik Vanmeert, Stijn Legrand, Gert Nuyts, Matthias Alfeld, Letizia Monico, Willemien Anaf, Wout De Nolf, Marc Vermeulen, Jo Verbeeck, Karolien De Wael. 2016. Non-Invasive and Non-Destructive Examination of Artistic Pigments, Paints, and Paintings by Means of X-Ray Methods // Topics in Current Chemistry, 374(6):81 (52 p.). doi:10.1007/s41061-016-0079-2

Kumar Vimal. 2017. Significance of X-ray Fluorescence Spectrometry in Archaeological Sciences: an Overview // Advance Research Journal of Multidisciplinary Discoveries. 16.0, C1.2017:01-11. Available by URL: http://www.journalresearchijf.come

Moon, D.-H.; Lee, N.-R.; Lee, E.-W. 2021. Ancient Pigments in Afrasiab Murals: Characterization by XRD, SEM, and Raman Spectroscopy // Minerals, 11, 939. doi.org/10.3390/min11090939

Ron Jenkin. 2000. X-ray Techniques: Overview / Encyclopedia of Analytical Chemistry. / Ed. R.A. Meyers. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000. Pp. 1326913288.

TECDOC-1456. In situ applications of X-ray fluorescence techniques. Final report of a coordinated research project 2000–2003 // IAEA-TECDOC-1456. Austria, Vienna, 2005. 251 p.

Tite M.S. 1972. Methods of Physical Examination in Archaeology. Studies in Archaeological Science. London and New York: Seminar Press, 1972. 319 p.

Villar S.E. Jorge, H.G.M. Edwards, J.Medina and F. Rull Perez. 2006. Raman spectroscopic analysis of mediaeval wall paintings in the Palencia region, Spain // Journal of Raman Spectroscopy, 37(10), 1078–1085. doi:10.1002/jrs.1608.

Young Steven G., James Valdez, Michelle Espy, Alex Edgar, Jack Brett, Michael T. Pettes, Clay Mathers, Matthew Barbour, Brian M. Patterson. 2023. Analysis of Coronado State Historic Site artifacts using X-rays // X-Ray Spectrom. 1-14. Available by URL: https://doi.org/10.1002/xrs.3350.

Zschornack Günter. 2007. Handbook of X-Ray Data / Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 969 p.

X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF PAINTING FRAGMENTS FROM A MEDIEVAL BATH FOUND IN SAMARKAND

© 2025. [1]Reutova Marina Arkadevna, [1]Saidov Muminhon Munir Ugli,
[2]Sharonov Iosif Alekseevich, [1]Avazgeldiev Bekzod Panjiyevich
[1]Samarkand Institute of Archaeology named after Y. Gulyamov
[2]Samarkand State University named after Sh. Rashidov

Key words: wall painting, medieval baths, X-ray fluorescence analysis, elemental composition, chemical elements, minerals, mineral paints, plaster, Central Asia, Samarkand**.**

The work is devoted to the study of mineral colours of ancient wall paintings from the remains of a medieval bathhouse found on the territory of the mahalla ‘Imom Vose’ in Samarkand (Uzbekistan). Eight different samples with paintings made with burgundy, red, yellow, white and black colours with their different shades were examined. The study was carried out by the method of energy dispersive X-ray fluorescence analysis, which allowed us to determine the elemental composition of the paints used by the ancient masters. It was determined that burgundy, red, yellow colours were made of iron-containing natural minerals, most likely ochre. White paint of different shades was made on the basis of calcium carbonate (calcite) and calcium sulphate (gypsum of different modifications). A portable energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer Vanta Element-S with the analytical application ‘Geochemistry’ was used to determine the elemental composition of the samples, allowing to determine the content of chemical elements ^{24}Mg, ^{27}Al, ^{28}Si, ^{31}P, ^{32}S, ^{35}Cl, ^{40}Ca, ^{48}Ti, ^{51}V, ^{52}Cr, ^{55}Mn, ^{56}Fe, ^{59}Ni, ^{59}Co, ^{64}Cu, ^{65}Zn, ^{75}As, ^{79}Se, ^{85}Rb, ^{88}Sr, ^{89}Y, ^{91}Zr, ^{93}Nb, ^{96}Mo, ^{108}Ag, ^{112}Cd, ^{119}Sn, ^{122}Sb, ^{137}Ba, ^{139}La, ^{140}Ce, ^{141}Pr, ^{144}Nd, ^{184}W, ^{207}Pb, ^{197}Au.