

ИССЛЕДОВАНИЕ ПИГМЕНТОВ И СВЯЗУЮЩИХ КРАСОЧНЫХ СЛОЕВ РОСПИСЕЙ ХРАМА X–XIII ВВ. НА ПЛАТО ЭСКИ-КЕРМЕН

Анастасия Юрьевна Лобода¹, Игорь Николаевич Трунькин², Роман Дмитриевич Светогоров³, Виктор Михайлович Пожидаев⁴, Андрей Владимирович Камаев⁵, Сергей Николаевич Малахов⁶, Кирилл Юрьевич Пельве⁷, Елена Юрьевна Терещенко⁸, Эльзара Айдеровна Хайрединова⁹, Александр Ильич Айбабин¹⁰, Екатерина Борисовна Яцишина¹¹

^{1,2,3,4,5,6,7,8,11} Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

^{1,8,11} НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА, Москва, Россия

¹ lobodaau@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4926-1140>

² igor.trunkin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3470-5036>

³ rdsvetov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0360-1023>

⁴ pojidaev2006@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5916-4374>

⁵ avkamaev54@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1839-6093>

⁶ s.malakhov@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9015-2117>

⁷ kpelve@gmail.com <http://orcid.org/0000-0002-4951-6417>

⁸ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия, elenatereschenko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5035-6978>

⁹ Институт археологии Крыма Российской академии наук, Симферополь, Россия, khairedinovaz@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1362-757X>

¹⁰ Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия, aleksandraibabin@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4116-8198>

¹¹ yatsishina_eb@nrcki.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7652-7253>

Аннотация. В 2018–2019 гг. на территории провинциального византийского города, находившегося на плато Эски-Кермен, при раскопках однефного храма X–XIII вв. в квартале II обнаружены фрагменты штукатурки с полихромной росписью. Зафиксировано несколько оттенков зеленого цвета, два оттенка красного, белый (бежевый), желтый (охристый) и серо-коричневый цвета. В статье представлены результаты исследований красочного слоя, проводится определение пигментов и связующих компонентов красок, а также выявляются особенности техники нанесения росписи на стены храма.

Для исследования отобраны четыре группы образцов: 1 – белого, 2 – желтого, 3 – красного и 4 – зеленого цветов. Определение элементного состава красочного слоя проводилось методом растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (РЭМ-ЭРМ). Исследование фазового состава проб проводилось методом порошковой рентгеновской дифрактометрии (РФА) на экспериментальной станции «РСА» Курчатовского источника синхротронного излучения. Химический состав красочных слоев исследовался методом

ИК-спектроскопии, а изучение связующих материалов красок проводилось методами газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ/МС).

Элементный и фазовый состав белой краски указывает на применение известковых белил. В качестве желтой краски была использована желтая охра (гётит). Красная краска выделяется присутствием гематита, характерного для группы пигментов, объединенных названием красные земли. Однако, обнаружение в фазовом составе одного из образцов 1% гётита, характерного для желтых охр, оставляет также вероятность использования в качестве красного пигмента жжёной желтой охры. Зеленая краска представляет собой зеленую землю (глауконит и селадонит). Следует отметить, что ни в одном из исследованных образцов красного пигмента не было выявлено следов киновари, которая встречается и в античных росписях на территории Крыма, и характерна для византийской стенописи.

Во всех образцах пигментов было обнаружено значительное присутствие кальцита (36–98%), что может быть обусловлено наличием в измеряемых пробах частиц грунта стеной росписи, либо разведением пигмента известковой водой для росписи стен в технике фрески. На применение данной техники указывает и наличие известковой белой краски. Следы связующего состава в виде рыбного клея и белковых продуктов из куриного яйца, выявленные в образцах красной и зеленой краски, позволяют сделать вывод об использовании техники росписи «по сухому». Таким образом, можно говорить о применении в росписи эски-керменского квартального храма двух видов техники – фрески и росписи по сухой штукатурке.

Ключевые слова: средневековый город на плато Эски-Кермен, стеновая роспись, пигменты, однефный храм, X–XIII вв., растровая электронная микроскопия с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом, порошковая рентгеновская дифрактометрия, ИК-спектроскопия, газовая хроматография с масс-спектрометрией

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

**Anastasia Yu. Loboda¹, Igor N. Trunkin², Roman D. Svetogorov³,
Victor M. Pojidaev⁴, Andrey V. Kamaev⁵, Sergey N. Malakhov⁶,
Kirill Yu. Pelve⁷, Elena Yu. Tereschenko⁸, Elzara A. Khairedinova⁹,
Alexander I. Aibabin¹⁰, Ekaterina B. Yatsishina¹¹**

^{1,2,3,4,5,6,7,8,11} National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia

^{1,8,11} National Research Center “Kurchatov Institute” – IREA, Moscow, Russia

⁸ Federal Research Center “Crystallography and Photonics” RAS, Moscow, Russia

⁹ Institute of Archaeology of the Crimea of Russian Academy of Sciences, Simferopol, Russia

¹⁰ V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Russia

Abstract. In 2018–2019, the excavations of an aisleless church dated from the tenth to thirteenth centuries and located in quarter II on the territory of a provincial Byzantine town atop of the plateau of Eski-Kermen discovered fragments of wall-plaster with polychrome painting. There are several shades of green, two shades of red, white (beige), yellow (ochre), and grey-brown colours. This paper presents the results of studies of the colour layer, determines pigments and cohesive colour components,

and uncovers the features of the painting technique applied to the walls of the church. Four groups of samples were selected for the study featuring: 1 – white, 2 – yellow, 3 – red, and 4 – green colours. The elemental composition of the colour layer was studied by scanning electron microscopy combined with energy-dispersive X-ray microanalysis (SEM/EDX). The phase constitution of the samples was investigated by X-ray powder diffraction (XRD) method with the use of diffractometers operated in a transmission mode at the Kurchatov synchrotron radiation source. The chemical composition of colour layers was studied by infrared spectroscopy, and the study of cohesive colour materials was carried out by gas chromatography with mass spectrometry (GC/MS). The elemental composition and phase constitution of the white colour indicated the use of lime whitewash. Yellow ochre (goethite) was used as yellow colour. Red colour features the presence of hematite typical for the group of pigments united under the name of red soils. However, the discovery of 1% goethite typical for yellow ochres in the phase constitution of one sample allows the possibility that burnt yellow ochre was used as a red pigment. The green colour was green soil (glauconite and celadonite). It should be noted that none of the examined samples of red pigment contained traces of vermilion, which occurred in ancient paintings in the Crimea and was typical for Byzantine wall-paintings. In all the samples of pigments contained a significant degree of calcite (36-98%), possibly due to the presence of particles of undercolour in the measured samples of wall paintings, or diluting the pigment with lime water for the making of wall-painting featuring fresco technique. The use of the latter technique is also indicated by the presence of white lime colour. The traces of cohesive component in the form of fish glue and protein products from chicken eggs found in the red and green paint samples also suggests the use of the dry painting technique. Therefore, there are reasons to suppose that the painting of the quarter church of Eski-Kermen used two techniques, fresco and dry plaster paintings.

Keywords: mediaeval town atop of the plateau of Eski-Kerment, wall-painting, pigments, aisleless church, tenth to thirteenth centuries, scanning electron microscopy combined with energy-dispersive X-ray microanalysis (SEM/EDX), X-ray powder diffraction (XRD), infrared spectroscopy, gas chromatography with mass spectrometry (GC/MS)

В 2018–2019 гг. на территории провинциального византийского города, находившегося на плато Эски-Кермен, экспедицией Института археологии Крыма РАН и Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского был раскопан одностенный храм, датированный X–XIII вв. (рис. 1). Здание с пристроенным к наосу притвором было расположено в юго-западном углу квартала II и обращено западным фасадом на главную улицу, а южной стеной – на вторую поперечную улицу, разделявшую кварталы I и II. Как и во многих квартальных церквях, функционировавших в это время в Херсоне и на территории пещерных городов Юго-Западного Крыма, внутри стены храма были покрыты полихромной росписью [1, с. 318–321, ил. 5]. В наосе, на каменных блоках южной стены зафиксированы *in situ* остатки зеленой и красной краски, разделенные белой полосой (рис. 1, I; 2). Рядом, в слое разрушения, в светло-сером грунте, насыщенном известью и мелким камнем, выявлено около 200 небольших фрагментов штукатурки со следами росписи зеленого и красного цвета (рис. 3, I). Остатки аналогичной по цвету росписи выявлены в заполнении верхней части гробницы 5/2019, пристроенной к южной стене притвора (рис. 1, 3; 3, I). Из грунта, заполнявшего верхний слой с захоронениями в гробнице 6/2019, собраны фрагменты штукатурки со следами росписи красной краской (рис. 1, 2). Каменный блок со следа-

ми полихромной росписи найден в развале камней около аркосолия, устроенного в северной стене в месте стыка наоса и притвора (рис. 1,4). В целом, на фрагментах штукатурки с росписью зафиксировано несколько оттенков зеленого цвета, два оттенка красного, белый (бежевый), желтый (охристый) и серо-коричневый цвета [2].

Стенная живопись является важным источником для изучения культуры и искусства прошедших веков. Исследование пигментов и связующих веществ, использовавшихся для приготовления красок, дает возможность говорить о технологических традициях в изобразительном искусстве, господствовавших в определенном регионе. В предлагаемой работе представлены результаты исследований красочного слоя, проводится определение пигментов и связующих компонентов красок, а также выявляются особенности техники нанесения росписи на стены однефного храма из квартала II на плато Эски-Кермен.

Особенности средневековой стенной росписи

Существует два основных вида стенной росписи, различающихся составом красок и техникой нанесения – фреска и «*in secco*» [7, с. 77; 9, с. 38; 4, с. 47–48]. Фресковая живопись выполнялась водяными красками по сырой свежей штукатурке. Основой для фрески служила известь, она же использовалась и как связующее вещество, добавлявшееся в пигменты и обеспечивавшее крепкую фиксацию росписи на стене. При высыхании, под воздействием воздуха на поверхности фрески образовывалась прозрачная корочка нерастворимого известкового карбоната, который закреплял и сохранял пигменты [8]. Техника «*in secco*» является живописью по сухой штукатурке. В этом случае в пигменты добавлялись различные, преимущественно органические, связующие вещества [8, с. 4]. Иногда в стенописи применялись обе техники: первичную роспись по сырому (фреску) дополнительно прорабатывали по сухому [8, с. 4; 9, с. 37]. Итальянский живописец XVI в. Джорджио Вазари отмечал, что так делают многие живописцы, и подвергал критике этот метод, поскольку «помимо того, что нарушается естественный ход высветления стены, краски, темнеющие от этой ретуши, через короткое время становятся черными. И поэтому пусть те, кто хотят работать на стене, работают мужественно по сырому и не переписывают по сухому, ибо, помимо того, что это очень позорно, это укорачивает жизнь живописи...» [4, с. 47, гл. V].

Известно, что в стенной росписи X–XIII вв. использовали такие пигменты, как известковые и свинцовые белила, желтая и красная охра, киноварь, зеленая земля, серая сланцевая, древесная и минеральная черная, синопия и др. [5; 18; 20]. Ченнино Ченнини, итальянский художник и автор трактата «Книга об искусстве», живший в последней четверти XIV – первой половине XV в., рекомендовал смешивать краски, которыми работают «по сырому», с известковыми белилами, а «по сухому» – со свинцовыми. При этом, по его мнению, красками, используемыми для росписи «по сырому», можно работать и «по сухому», но есть краски, которыми «по сырому» работать нельзя, например, киноварь, сурик, свинцовые белила и др. [9, с. 38]. Джорджио Вазари считал, что белила не годятся для росписей на доске, а применяются только «для работ по оштукатуренной стене, ибо они слишком плотные» [4, с. 47–48, гл. VI]. Афонский иконописец Дионисий Фурноаграфиот (1670–1744) сообщал, что «иконные

белила, ярь от меди, голубая краска (лахури), лак и арсеник не употребляются для стеновой живописи, а прочие краски все употребляются» [6, гл. 66].

Связующими материалами для красящих пигментов в росписи «по сухому» служили различные органические материалы: высыхающие растительные масла, животные (пергаментный клей, рыбный клей, клеи из шкур, нервных волокон и хрящей млекопитающих – крупного рогатого скота, овец, кроликов) и растительные (отвары семян зерновых) клеи, желток и/или белок куриного яйца, казеин молока [4, с. 47–48, гл. VI; 31; 26]. Они использовались как по отдельности, так и в различных комбинациях [24; 29]. Ченнино Ченнини назвал связующие растворы темперой и указал, что в их состав чаще всего входили куриные яйца (целиком или только желток) [9, с. 38; 31]. По сообщению Джорджио Вазари, при росписи сухих стен добавляют одну или две пригоршни горячего мездрового клея, и на нем замешивают краски, которыми и выполняют всю работу [4, с. 48, гл. VI]. Интересно, что для красок разных цветов могли использовать разные связующие растворы. Тот же Дж. Вазари рекомендовал синюю краску замешивать только на мездровом клее, «так как от желтка она становилась зеленой, клей же сохранял ее сущность» [4, с. 48, гл. VI].

Образцы и методы исследования

Для исследования красочного слоя и связующих материалов стеновой росписи однефного храма из квартала II на плато Эски-Кермен были отобраны четыре группы образцов: 1 – белого, 2 – желтого, 3 – красного и 4 – зеленого цветов.

Методика исследования пигментов и связующих стеновых росписей, как правило, базируется на рамановской спектроскопии и ИК-спектроскопии, растровой электронной микроскопии с элементным анализом, высокоэффективной жидкостной, газовой и пиролизной газовой хроматографии, а также на дифференциальном термическом анализе [18; 12; 14; 15; 23; 25; 32; 34].

Определение элементного состава фрагментов штукатурки с росписью из эски-керменского храма проводилось методом растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (РЭМ-ЭРМ). Измерения выполнены на двухлучевом растровом электронно-ионном микроскопе VERSA 3D (ThermoFisher Scientific) в НИЦ «Курчатовский институт». Микроскоп с кольцевым твердотельным детектором обратно рассеянных электронов (CBS) совмещен с ЭРМ-микроанализатором – Si(Li)-детектор (EDAX). Съемка происходила при низком вакууме (70 Па) при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе 45 нА. А также на микроскопе Jeol JSM-7100F (Япония). Режим сканирования: ускоряющее напряжение 10 кВ, рабочее расстояние 10–11 мм, остаточное давление азота – 50 Па, детектор обратноотраженных электронов (LVBED-C). ЭРМ-микроанализатор EDX – OXFORD INSTRUMENTS X-MaxN, 50 мм. Программное обеспечение AZtec 3.0. Часть аналитических исследований выполнялась с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА при финансовой поддержке проекта Российской Федерации в лице Минобрнауки России, Соглашение № 075-11-2021-070 от 19.08.2021. При анализе результатов исследования поверхностного слоя стеновой

росписи методом РЭМ-ЭРМ принимали во внимание влияние состава нижележащих слоев левкаса на элементный состав, получаемый от красочного слоя.

Измерение фазового состава образцов методами РФА позволило получить данные о минералах, входящих в состав поверхностного слоя образцов стеновой росписи. Исследование фазового состава проб проводилось методом порошковой рентгеновской дифрактометрии (РФА) на экспериментальной станции «РСА» специализированного источника синхротронного излучения КИСИ-Курчатов [35]. Для измерения использовалось сфокусированное монохроматическое излучение с длиной волны $\lambda = 0,8 \text{ \AA}$, размер пучка на образце составлял 400 мкм. Регистрация дифракционных картин осуществлялась двумерным позиционно-чувствительным детектором Rayonix SX165, располагавшимся на расстоянии 80 мм от образца перпендикулярно к оси прямого пучка. Время экспозиции составляло 2 мин. Полученные двумерные дифрактограммы интегрировались к одномерному виду зависимости $I(2\theta)$ с использованием программы Dionis [Светогоров Р.Д. “Dionis – Diffraction Open Integration Software”, свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018660965]. Определение количественного фазового состава проводилось по методу корундовых чисел [22] с помощью базы данных PDF4+.

Химический состав красочных слоев исследовался методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировались по схеме однократно нарушенного полного внутреннего отражения при помощи ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS50 (Thermo Fischer Scientific) – кристалл – алмаз, светоделители – KBr для средней ИК-области, Solid Substrate – для дальней ИК-области, детектор – DTGS. Параметры регистрации спектров: диапазон $4000\text{--}250 \text{ см}^{-1}$, число сканов – 64, разрешение cm^{-1} .

Идентификация связующих в красочных слоях является одним из самых сложных вопросов для исследователей, реставраторов и химиков-аналитиков. Основная проблема заключается в небольшом количестве доступного образца и сложности его состава, что усугубляется изменениями компонентов материала вследствие их старения. В нашем случае изучение связующих материалов красок проводилось методами газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ/МС).

ГХ/МС-анализ проводили на хроматографе HP-6890 с масс-спектрометрическим детектором MSD 5975 фирмы Agilent Technologies. Условия хроматографирования: колонка капиллярная HP-5ms длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0.25 мкм. Начальная температура колонки 80°C (выдержка 4 мин); повышение температуры от 80 до 280°C со скоростью $4^\circ\text{C}/\text{мин}$. Выдержка при конечной температуре 10 мин. Газ-носитель – гелий, 1 мл/мин, деление потока 1:10. Температура испарителя 280°C , интерфейса детектора 280°C . Объем пробы 1 мкл. Детектирование проводили методом ионизации электронным ударом в режиме сканирования по полному ионному току в диапазоне $50\text{--}900 \text{ m/z}$. Скорость сканирования – 1.76 скан/с , энергия ионизации 70 эВ, температура квадруполя и источника ионов – 150 и 230°C .

Липидные материалы в образцах краски могут быть определены на основе их жирно-кислотных профилей. Для идентификации животных жиров и растительных

масел в археологических образцах используется величина отношения содержания пальмитиновой и стеариновой жирных кислот (С16:0/С18:0). Присутствие пальмитиновой кислоты в меньшем количестве, чем стеариновой (величина отношения меньше 1) используется как маркер наличия в образце животного жира. Растительные масла, в том числе и высыхающие, характеризуются величиной отношения С16:0/С18:0 больше 2 [27; 28]. Старение липидной составляющей красок незначительно сказывается на содержании насыщенных кислот [15]. Величина отношения С16:0/С18:0 остается постоянной со временем и составляет в среднем около 1,5, 2,5, 3,3, 2,3 для льняного, орехового, макового масла и желтка/белка куриного яйца, соответственно.

Пробоподготовка образцов для ГХ/МС проходила двумя методами:

1. Для исследования жирно-кислотного профиля связующих материалов к образцу около 50 мг, полученному путем соскабливания с помощью металлического шпателя с окрашенной поверхности фрагментов фресок, добавляли 2 мл 3% раствора серной кислоты в метаноле и обрабатывали на УЗ-бане (80°C в течение 3 часов). После охлаждения до комнатной температуры, к реакционной смеси добавляли 2 мл воды и 5 мл эфира и энергично встряхивали в течение 10 мин. Слои разделяли, верхний эфирный слой отделяли и упаривали при комнатной температуре до сухого остатка. Остаток растворяли в 50 мкл н-гексана и исследовали методом ГХ/МС.

2. Оценка возможного использования растительных масел проводилась путем определения наличия и состава стеринов в материале связующего пигментов фресок. Для этого к образцу с поверхности фресок (около 50 мг) добавляли 4 мл 2М КОН в 95% этаноле и обрабатывали на ультразвуковой ванне (45 мин, 60°C). После охлаждения подкисляли 10% раствором соляной кислоты до pH=3–4 и упаривали в вакууме (около 1 мм рт. ст.) на песчаной бане (45–50°C) до сухого остатка. К сухому остатку прибавляли 100 мкл БСТФА (N,O-бис-(триметилсилил)трифторацетамид). Реакционную смесь переносили в стеклянный флакон, закрывали крышкой с резиновой прокладкой и мембраной из политетрафторэтилена и выдерживали в течение 1 часа при 90°C. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь центрифугировали (4000 об/мин, 10 мин), надосадочную жидкость анализировали методом ГХ/МС. Идентификацию аминокислот осуществляли с использованием масс-спектров базы данных NIST/EPA/NIH mass spectral library 2014.

Результаты

Белый цвет. В образцах белого цвета было обнаружено высокое содержание кальция (58,64–65,04%), а также присутствие кремния (1,57–2,2%), никеля (2,16–2,26%) и алюминия (1,13–1,56%) (табл. 1,1,1,2). Они преимущественно состояли из кальцита (98%) с небольшой примесью кварца (2%) (табл. 2,1).

Желтый цвет. Образцы желтого цвета содержали высокий процент железа (52,64–67,56%), кальция (7,73–11,99%), кремний (5,96–9,69%) и алюминий (2,94–3,96%) (табл. 1,2,3). Содержали в составе гётит (3%). В некоторых пробах, помимо того, было зафиксировано присутствие мусковита (6%) и диккита (48%) (табл. 2,2,3).

Красный цвет. В образцах красного цвета было выявлено высокое содержание железа (45,09–80,12%), кальций (6,39–20,08%), кремний (1,68–3,32%) и алюминий (1,09–2,31 %) (табл. 1,4,5). В них был выявлен гематит (8–11%). В одном образце было также обнаружено присутствие гётита (1%), альбита (12%) и мусковита (6%) (табл. 2,4,5).

Зеленый цвет. В образцах зеленого цвета было зафиксировано высокое содержание кальция (41,3–43,93%) и железа (11,89–13,05%), наличие калия (5,93–6,3%), алюминия (1,87–3,68%) и магния (1,04–1,19%) (табл. 1,6,7). Они содержали значительную долю глауконита (21–47%) (табл. 2,6,7).

Таблица 1. Элементный состав поверхностного слоя образцов стеновой росписи по данным растровой электронной микроскопии.

| | <i>Белый</i> | | <i>Желтый</i> | | <i>Красный</i> | | <i>Зеленый</i> | |
|-----|--------------|--------------|---------------|------------|----------------|------------|----------------|------------|
| | <i>№ 1.1</i> | <i>№ 1.2</i> | <i>№ 2</i> | <i>№ 3</i> | <i>№ 4</i> | <i>№ 5</i> | <i>№ 6</i> | <i>№ 7</i> |
| С К | 3,76 | 5,34 | 5,06 | 3,79 | 5,32 | 7,17 | 2,16 | 3,16 |
| О К | 23,32 | 29,03 | 13,72 | 10,39 | 4,34 | 20,37 | 16,63 | 9,39 |
| CaK | 65,04 | 58,64 | 11,99 | 7,73 | 6,39 | 20,08 | 43,93 | 41,3 |
| FeK | 0,65 | 0,73 | 52,64 | 67,56 | 80,12 | 45,09 | 13,05 | 11,89 |
| AlK | 1,56 | 1,13 | 3,96 | 2,94 | 1,09 | 2,31 | 1,87 | 3,68 |
| SiK | 2,2 | 1,57 | 9,69 | 5,96 | 1,68 | 3,32 | 13,34 | 11,8 |
| К К | 0,23 | 0,11 | 0,54 | 0,28 | 0,3 | 0,17 | 6,3 | 5,93 |
| NaK | 0,06 | 0,16 | 0,62 | 0,07 | 0,05 | 0,01 | 0,02 | 0,02 |
| NiK | 2,16 | 2,26 | 0,26 | 0,25 | 0,14 | 0,47 | 0,51 | 0,97 |
| CrK | 0,26 | 0,2 | 0,11 | 0,06 | 0,09 | 0,09 | 0,43 | 0,51 |
| Р К | 0,37 | 0,41 | 0,18 | 0,16 | 0,09 | 0,18 | 0,31 | 0,35 |
| S К | 0,17 | 0,13 | 0,09 | 0,33 | 0,1 | 0,14 | 0,11 | 0,15 |
| ClK | 0,03 | 0,04 | 0,43 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,07 | 0,06 |
| MgK | 0,2 | 0,24 | 0,24 | 0,2 | 0,03 | 0,17 | 1,19 | 1,04 |
| CuK | | | 0,4 | 0,24 | 0,15 | 0,12 | | 0,6 |
| TiK | | | 0,07 | | | 0,13 | | |
| V К | | | | | 0,1 | 0,1 | | |
| MnK | | | | | | 0,06 | 0,05 | |
| CoK | | | | | | | | 0,35 |

Таблица 2. Фазовый состав поверхностного слоя образцов стеновой росписи по данным порошковой рентгеновской дифрактометрии.

| | <i>Белый</i> | <i>Желтый</i> | | <i>Красный</i> | | <i>Зеленый</i> | |
|-----------|--------------|---------------|------------|----------------|------------|----------------|------------|
| | <i>№ 1</i> | <i>№ 2</i> | <i>№ 3</i> | <i>№ 4</i> | <i>№ 5</i> | <i>№ 6</i> | <i>№ 7</i> |
| Кальцит | 98% | 76% | 48% | 58% | 80% | 72% | 36% |
| Кварц | 2% | 9% | <1% | 17% | 7% | 7% | 17% |
| Гематит | | | | 8% | 11% | | |
| Гётит | | 3% | 3% | 1% | | | |
| Диккит | | | 48% | | | | |
| Альбит | | | | 12% | | | |
| Мусковит | | 6% | | 2% | | | |
| Глауконит | | | | | | 21% | 47% |

В ИК-спектрах, полученных от образцов белого цвета и материала основы (грунт), самые интенсивные полосы (1395 , 872 и 712 см^{-1}) соответствуют карбонату кальция (кальциту) [20, р. 2068] (рис. 3,IIа).

В желтом пигменте, помимо полос кальцита, характеризующих основу, присутствуют полосы 1119 (колебания связи Fe-O), 1032 (колебания связи Si-O / Mn-O / Fe-O), 935 (колебания связи Al-O-H), 911 (колебания связи Al-O-H), 796 (колебания связи Fe-O), 538 (колебания связи Si-O-Al / Fe-O) и 469 (колебания связи Fe-O) см^{-1} , которые характерны для желтой охры. Часть из присутствующих полос (1032 , 538 , 469 и 425 см^{-1}) и наличие пиков поглощения OH связи в области 3500 – 3600 описываются наличием фазы каолинита [37, р. 1065–1066; 10, р. 11–13] (рис. 3,IIв).

В красном пигменте выявлены пики, характерные для кварца и гематита – 1163 , 796 , 779 , 695 , 527 см^{-1} , для кварца – 457 , 1083 см^{-1} [10, р. 12] (рис. 3,IIб).

Зеленый пигмент характеризуют полосы – 3600 и 3557 (колебания связи OH), 1075 и 974 (колебания связи Si-O), 798 (колебания связи OH), 679 , 494 , 461 , 438 (колебания связи Si-O) см^{-1} [21, р. 563–586]. В области 900 – 1100 см^{-1} наблюдается асимметричный пик, характерный для глауконита [30, р. 387; 33, р. 1070], в области 3500 – 3700 см^{-1} присутствуют три полосы поглощения, типичные для селадонита [33, р. 1069] (рис. 3,IIг).

На ИК-спектрах нескольких красных и зеленых образцов были зафиксированы слабые полосы поглощения в области 2800 – 3000 см^{-1} (соответствующие валентным колебаниям связей C-H), что может свидетельствовать о присутствии в составе образцов органических компонентов.

По данным ГХ/МС, в полученных от данных образцов экстрактах были идентифицированы насыщенные, ненасыщенные и дикарбоновые жирные кислоты, с заметным преобладанием пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислот. В экстрактах образцов исследуемых фресок было зафиксировано отношение содержания пальмитиновой и стеариновой жирных кислот (C16:0/C18:0), превышающее 3 (2.7–4.5), что формально позволяет исключить использование в составе связующего продуктов животного происхождения. Однако этот параметр должен использоваться с большой осторожностью для идентификации природы связующих в красках при наличии смесей цельного или желтка куриного яйца и растительного высыхающего масла, а также пчелиного воска [27; 28]. Состаренные краски на растительных высыхающих маслах обычно содержат значительные количества дикарбоновых кислот – пимелиновой, субериновой, себациновой и азелаиновой, с преобладанием последней. Краски, в которых в качестве связующего использовали желток и/или белок куриного яйца, также содержат дикарбоновые кислоты, но в значительно меньшем количестве [27; 16; 36; 38]. Поскольку в исследованных образцах обнаружено небольшое количество азелаиновой кислоты, при практически полном отсутствии других дикарбоновых кислот (обнаружена только янтарная), можно исключить использование растительных высыхающих масел в составе материала связующего вещества в красках стенной росписи эски-керменского храма.

Для подтверждения гипотезы об использовании продуктов на основе куриного яйца определяли составы аминокислот материала связующего пигментов красок исследуемых фресок. В растворе после щелочной обработки, полученном для анализа стеринов, методом ГХ/МС были обнаружены аминокислоты – аланин, глицин, глютаминовая кислота. Отношение содержания аланина и глицина во всех образцах фресок составило примерно 2:1, что характерно для белковых продуктов из куриного яйца [17].

В экстрактах красок исследуемых фресок обнаружена янтарная кислота. Как было показано нами ранее [3], янтарная кислота может образоваться в процессе старения (разложения со временем) только одной из жирных кислот, входящих в составы животных жиров и растительных масел – докозагексаеновой кислоты. Эта кислота присутствует в составе липидов рыбьего жира, она является полиненасыщенной и очень быстро разлагается со временем. При разложении докозагексаеновой кислоты образуется янтарная кислота, которая значительно более устойчива, вследствие чего может служить биомаркером остатков рыбных продуктов. Под действием атмосферной влаги дикарбоновая кислота вымывается с поверхности артефактов и не сохраняется в древних органических остатках. Один из путей сохранения янтарной кислоты – взаимодействие ее с карбонатами щелочноземельных металлов, присутствующих в почвенных породах. Соли янтарной кислоты (сукцинаты кальция и магния) менее подвержены воздействию атмосферной влаги, что способствует их сохранению в органических остатках на поверхности археологических предметов. Материалом основы фресок служит известняк, в котором содержание карбонатов кальция и магния очень велико, поэтому обнаружение в остатках материалов связующего пигментов красок янтарной кислоты однозначно указывает на использование рыбных продуктов. Это может быть животный клей, получаемый при выварке рыбных костей и остатков [12]. Помимо того, в экстрактах красок фресок обнаружен холестерол, а растительные стерин (ситостерин, кампестерин, стигмастерин) отсутствовали.

Таким образом, удалось установить, что в качестве связующего вещества в исследуемых красках использованы рыбный клей и белковые продукты из куриного яйца.

Заключение

Полученные результаты исследований позволяют сделать выводы о пигментах, использованных в стенописи храма из квартала II на плато Эски-Кермен. Элементный и фазовый состав белой краски, в частности, преобладание в ней кальция (98%), указывает на применение известковых белил. В качестве желтой краски была использована желтая охра, выявленная по присутствию в пигментсодержащем слое гётита $\text{FeO}(\text{OH})$, а отсутствие марганцевых соединений в ее составе позволяет отнести данный пигмент к светлой охре. Красная краска выделяется присутствием в составе значительного количества гематита Fe_2O_3 , который является характерным маркером группы пигментов, объединенных названием красные земли. Однако, обнаружение в фазовом составе одного из образцов 1% гётита $\text{FeO}(\text{OH})$,

характерного для желтых охр, оставляет также вероятность использования в качестве красного пигмента жженой желтой охры. Зеленая краска представляет собой зеленую землю, в состав которой в разных пропорциях входят глауконит $((K,Na)(Fe^{3+},Al,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2)$ и его разновидность – селадонит, с преобладанием в составе калия $(KMgFe^{3+}Si_4O_{10}(OH)_2)$ [30].

Пигменты, обнаруженные в красках из росписи эски-керменского храма, в целом, характерны для византийской стеной живописи [13; 18; 20]. В Северном Причерноморье применение аналогичных пигментов в стеной росписи известно с эпохи античности [5, с. 32]. Изучение пигментов византийской фресковой живописи X–XV вв. церковью полуострова Мани в Южной Греции выявило использование лазурита, ультрамарина, красной охры, киновари, красного сурика и зеленой земли [20]. Для фресок XIV в. собора Протата на горе Афон применялась охра, киноварь, свинцовый сурик, азурит, земляная краска [18, р. 91–92], а для фресковой живописи XIV в. в церкви в селении Пацос на Крите в качестве пигментов использовались красная и желтая охра, зеленая земля и киноварь [13, р. 552–553].

Следует отметить, что ни в одном из исследованных образцов красного пигмента из однефного храма на плато Эски-Кермен не было выявлено следов киновари, которая встречается и в античных росписях на территории Крыма, и характерна для византийской стеной живописи [5, с. 32; 13; 18; 20]. Возможно, отказ от использования киновари при росписи рядового квартального храма в провинциальном городе объясняется трудностями в применении красителя, легко черневшего на ветру. Так, Дионисий Фурноаграфиот предупреждал: «...о киновари надобно знать тебе, что если расписываешь наружную часть храма на таком месте, где дует ветер, то не клади ее, потому что она чернеет, а замени светло-коричневою краской. Если же расписываешь внутренность храма, то прибавь к киновари немного стеной белил и константинопольской охры, и она не почернеет» [6, гл. 66].

По данным РФА, во всех образцах пигментов было обнаружено значительное присутствие кальцита (36–98%), что может быть обусловлено наличием в измеряемых пробах частиц грунта стеной живописи, либо разведением пигмента известковой водой для росписи стен в технике фрески. На применение данной техники указывает и наличие известковой белой краски [9, с. 38]. Напомним, что Джорджио Вазари рекомендовал при нанесении фресок постоянно увлажнять стену, применять только земляные, а не минеральные краски и использовать белила из жженого травертина [4, с. 47, гл. V]. В свою очередь, следы темперы (связующего состава) в виде рыбного клея и белковых продуктов из куриного яйца, выявленные в красочном слое методом ГХ/МС, позволяют сделать вывод и об использовании техники росписи «по сухому». Следы связующих веществ, характерных для росписи «по сухому», обнаружены в образцах красной и зеленой краски.

Таким образом, можно говорить о применении в квартальном храме на плато Эски-Кермен двух видов техники – как фресковой, так и росписи по сухой штукатурке.

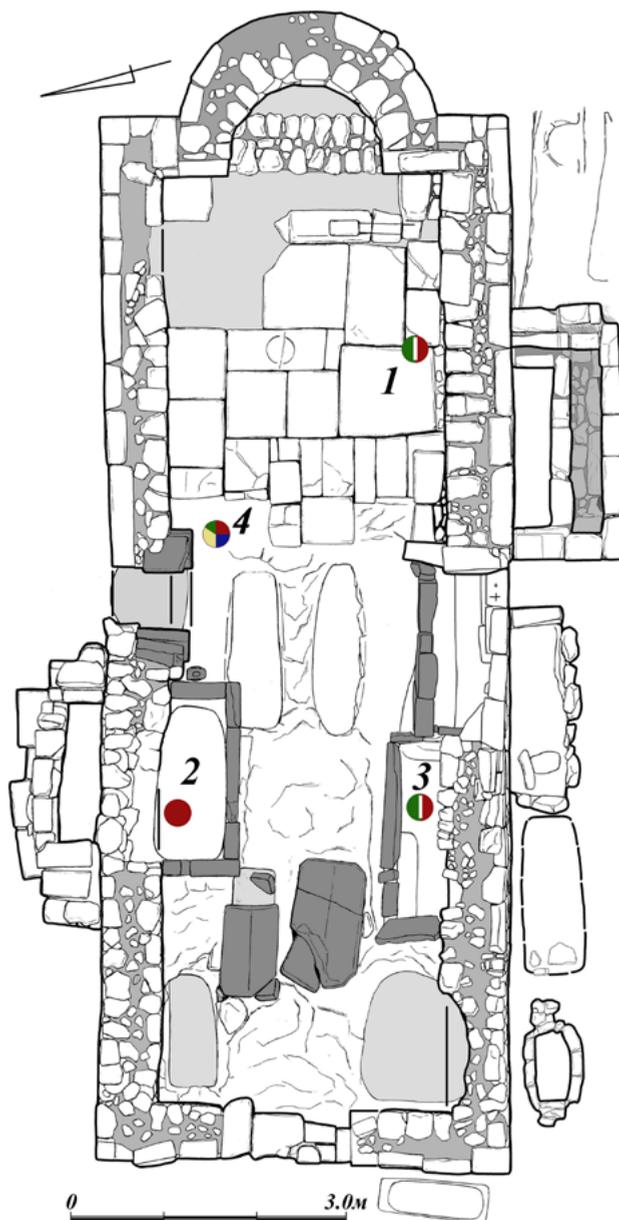


Рис. 1. Город на плато Эски-Кермен. Квартал 2. Однонефный храм. Общий план с указанием мест находок фрагментов фресок. 1 – наос храма, южная стена; 2 – гробница 6/2019; 3 – гробница 5/2019; 4 – аркосолий над гробницей 7/2021 (чертеж Э.А. Хайрединовой)

Fig. 1. The town atop of the plateau of Eski-Kermen. Quarter 2. Aisleless church. General view indicating the findspots of the fresco fragments. 1 – church naos, southern wall; 2 – tomb 6/2019; 3 – tomb 5/2019; 4 – arched niche above tomb 7/2021 (draft: E. A. Khairedinova)

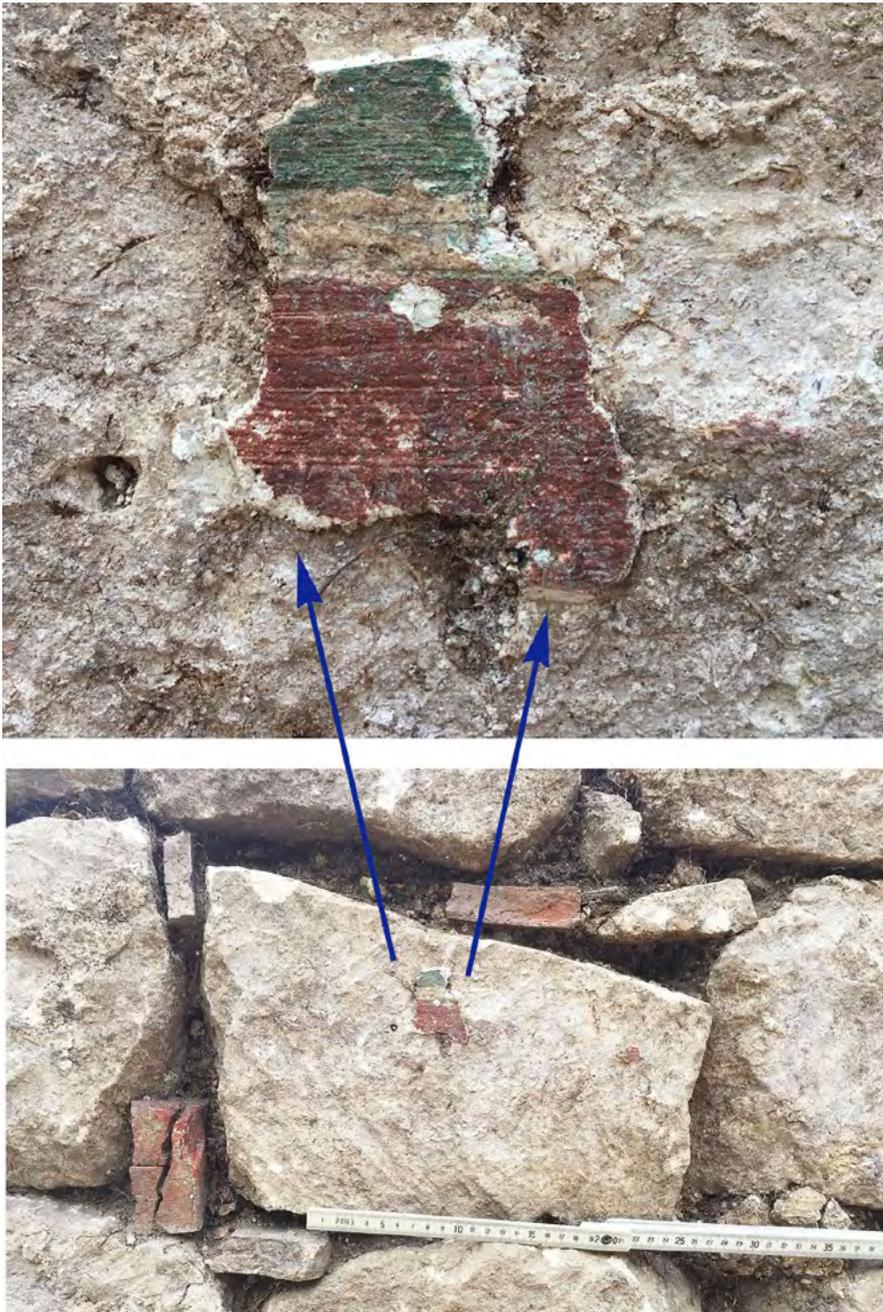


Рис. 2. Однонефный храм. Южная стена наоса, внутренний панцирь. Деталь кладки со следами штукатурки и остатками фрески. Общий вид и деталь (фото Э.А. Хайрединовой)
Fig. 2. Aisleless church. The southern wall of its naos, inner face. Stonework detail featuring the traces of plaster and the remains of a fresco. General view and detail (photo: E. A. Khairedinova)

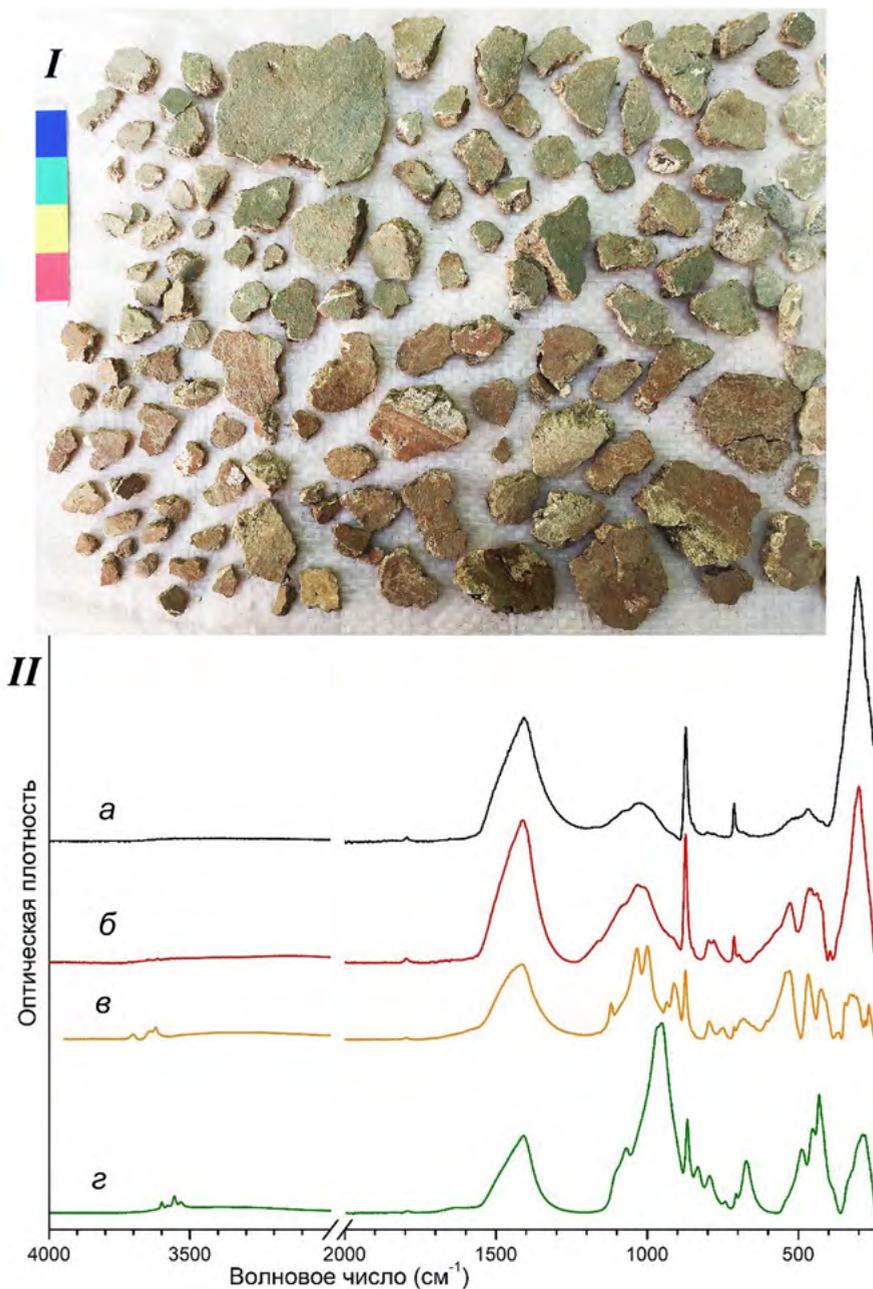


Рис. 3. I – Фрагменты фресок, найденные в засыпи наоса, около южной стены; II – Ик-спектры от красочного слоя образцов стенной росписи.

а – белый, б – красный, в – желтый, г – зеленый

Fig. 3. I – Fresco fragments uncovered from the filling of the naos, at southern wall; II – IR spectres of the colour layer of the wall painting samples: a – white, б – red, в – yellow, г – green

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айбабин А.И., Хайрединова Э.А. Квартальные храмы средневекового города на плато Эски-Кермен // АДСВ. 2020. Т. 48. С. 310–326.
2. Айбабин А.И., Иожица Д.В., Хайрединова Э.А. Стеновая роспись однонефного храма из квартала 2 на плато Эски-Кермен // ΧΕΡΣΩΝΟΣ ΘΕΜΑΤΑ: империя и полис. XIII Международный Византийский семинар / Ред. Н.А. Алексеевко. Симферополь: Ариал, 2021. С. 21–30.
3. Азаров Е.С., Пожидаев В.М., Борисевич И.С., Бабиченко Н.П., Яцишина Е.Б. О типе хозяйства поселений с «сетчатой» керамикой бронзового века Волго-Окского междуречья: новые данные из старых керамических коллекций // РА. 2021. № 2. С. 19–36.
4. Вазари Дж. Жизнеописания наиболее знаменитых живописцев, ваятелей и зодчих. Полное издание в одном томе / Пер. с итал. А.Г. Габричевского, А.И. Венедиктова. М.: Альфа-книга, 2017. 1278 с.
5. Виннер А. Фресковая и темперная живопись. Вып. 1. Материалы и техника стенописей античных мастеров на юге СССР. М.: Искусство, 1948. 68 с.
6. Дионисий Фурноаграфиот. Ерминия или наставление в живописном искусстве, составленное иеромонахом и живописцем Дионисием Фурноаграфиотом. 1701–1733 год // Труды Киевской Духовной академии. 1868. № 2. С. 269–315.
7. Теофил Пресвитер «О различных искусствах» / Пер. А.А. Морозова, ред. и примеч. А.В. Виннера // Сообщения Центральной научно-исследовательской лаборатории по консервированию и реставрации музейных художественных ценностей. 1963. Вып. 7. С. 66–184.
8. Техника фрески: Практическое пособие / Сост. В.И. Морозов. Ижевск: Удмуртский университет, 2012. 38 с.
9. Ченнино Ченнини. Книга об искусстве или трактат о живописи / Пер. с итал. А. Лужнецкой; ред. А. Рыбников. М., 1933. 76 с.
10. Bikiaris D., Sister D., Sotiropoulou S., Katsimbiri O., Pavlidou E., Moutsatsou A., Chryssoulakis Y. Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece // Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2000. Vol. 56. No. 1. P. 11–13.
11. Buti D., Rosi F., Brunetti B.G., Miliani C. In situ identification of copper-based green pigments on paintings and manuscripts by reflection FTIR // Analytical and bioanalytical chemistry. 2013. Vol. 405. No. 8. P. 2699–2711.
12. Casoli A., Mirti P., Palla G. Characterization of medieval proteinaceous painting media using gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry // Fresenius' journal of analytical chemistry. 1995. Vol. 352. No. 3-4. P. 372–379.
13. Cheilakou E., Troullinos M., Kouli M. Identification of pigments on Byzantine wall paintings from Crete (14th century AD) using non-invasive Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FORS) // Journal of Archaeological Science. 2014. Vol. 41. P. 541–555.
14. Chiavari G., Bocchini P., Galletti G.C. Rapid identification of binding media in paintings using simultaneous pyrolysis methylation gas chromatography // Science and Technology for Cultural Heritage. 1992. Vol. 1. P. 153–158.
15. Colombini M.P., Modugno U.F., Fuoco E.M.R., Giacomelli A. GC-MS characterization of proteinaceous and lipid binders in UV aged polychrome artifacts // Microchemical Journal. 2000. Vol. 67. P. 291–300.
16. Colombini M.P., Modugno F., Fuoco R., Tognazzi A. A GC-MS study on the deterioration of lipidic paint binders // Microchemical Journal. 2002. Vol. 73. P. 175–185.
17. Colombini M.P., Modugno F. Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology. John Wiley & Sons Ltd, 2009. 508 p.
18. Daniilia S., Sotiropoulou S., Bikiaris D., Salpistis C., Karagiannis G., Chryssoulakis Y., Price B.A., Carlson J. Panselinos' Byzantine wall paintings in the Protaton Church, Mount Athos, Greece: a technical examination // Journal of Cultural Heritage. 2000. Vol. 1. No. 2. P. 91–110.
19. Halpine S.M. Amino acid analysis of proteinaceous media from Cosimo Tura's 'The Annunciation with Saint Francis and Saint Louis of Toulouse' // Studies in Conservation. 1992. Vol. 37. Issue 1. P. 22–38.

20. Hein A., Karatasios I., Mourelatos D. Byzantine wall paintings from Mani (Greece): microanalytical investigation of pigments and plasters // *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2009. Vol. 395. No. 7. P. 2061–2071.
21. Hradil D., Pišková A., Hradilová J., Bezdička P., Lehrberger G., Gerzer S. Mineralogy of Bohemian green earth pigment and its microanalytical evidence in historical paintings // *Archaeometry*. 2011. Vol. 53. No. 3. P. 563–586.
22. Hubbard C.R., Evans E.H., Smith D.K. The reference intensity ratio, I / I_c , for computer simulated powder patterns // *Journal of Applied Crystallography*. 1976. Vol. 9. No. 2. P. 169–174.
23. Kenndler E., Schmidt-Beiwel K., Mairinger F., Pohm M. Identification of proteinaceous binding media of easel paintings by gas chromatography of the amino acid derivatives after catalytic hydrolysis by a protonated cation exchanger Fresenius // *Journal of Analytical Chemistry*. 1992. Vol. 342. No. 1. P. 135–141.
24. Masschelein-Kleiner L. Ancient binding media, varnishes and adhesives. Rome: ICCROM, 1985. 115 p.
25. Masschelein-Kleiner L. Analysis of paint media, varnishes and adhesives // *PACT*. 1986. Vol. 13. P. 185–207.
26. Mayer R. A dictionary of art terms and techniques. New York: Crowell, 1969. 447 p.
27. Mills J.S. The gas chromatographic examination of paint media. Part I: Fatty acid composition and identification of dried oil films // *Studies in Conservation*. 1966. Vol. 11. P. 92–107.
28. Mills J.S., White R. *The Organic Chemistry of Museum Objects*. Oxford, 1994. 206 p.
29. Mora P., Mora L., Philippot P. Conservation of wall paintings. Sevenoaks: Butterworths, 1984. 484 p.
30. Moretto L.M., Orsega E.F., Mazzocchin G.A. Spectroscopic methods for the analysis of celadonite and glauconite in Roman green wall paintings // *Journal of Cultural Heritage*. 2011. Vol. 12. No. 4. P. 384–391.
31. Murray P., Murray L. *Dictionary of art and artists*. Baltimore: Penguin Books, 1989. 460 p.
32. Odlyha M., Burmester A. Preliminary investigations of the binding media of paintings by differential thermal analysis // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1988. Vol. 33. P. 1041–1052.
33. Ospitali F., Bersani D., Di Lonardo G., Lottici P.P. ‘Green earths’: vibrational and elemental characterization of glauconites, celadonites and historical pigments // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2008. Vol. 39. P. 1066–1073.
34. Shedrinsky A.M., Wampler T.P., Indictor N., Baer N.S. Application of analytical pyrolysis to problems in art and archaeology: A review // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1989. Vol. 15. P. 393–412.
35. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. Belok/XSA diffraction beamline for studying crystalline samples at Kurchatov Synchrotron Radiation Source // *Crystal Research and Technologies*. 2020. Vol. 5 (55). P. 184–197.
36. Spyros A., Anglos D. Study of aging in oil paintings by 1D and 2D NMR spectroscopy // *Analytical Chemistry*. 2004. Vol. 76. P. 4929–4936.
37. Vahur S., Teearu A., Leito I. ATR-FT-IR spectroscopy in the region of 550–230 cm^{-1} for identification of inorganic pigments // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2010. Vol. 75. No. 3. P. 1065–1066.
38. Van den Berg D.J., van den Berg K.J., Boon J.J. GC/MS analysis of fractions of cured and aged drying oil paints // *Advances in Mass Spectrometry*. 1998. Vol. 14. D052100/1-D052100/8.

REFERENCES

1. Aibabin A.I., Khairedinova E.A. Quarter churches of the mediaeval town atop Eski-Kermen plateau. *Antichnaia drevnost' i srednie veka* [Antiquity and the Middle Ages], 2020, vol. 48, pp. 310–326.
2. Aibabin A.I., Iozhitsa D.V., Khairedinova E.A. Wall paintings of the aisleless church in quarter 2 at the plateau of Eski-Kermen. Alekseenko N.A. (ed.), *XIII mezhdunarodnyi vizantiiskii seminar “XEPΣΩNOC ΘEMATA: imperia i polis”* [13th international Byzantine workshop “Chersonos Themata: the empire and the polis”], Simferopol, Arial Publ., 2021, pp. 21–30.
3. Azarov E.S., Pozhidaev V.M., Borisevich I.S., Babichenko N.P., Iatsishina E.B. On the type of economy of the settlements with bronze age “textile” pottery in the Volga-Oka interfluvium: new data from old collections of ware. *Rossiiskaia arkhologiia* [Russian archaeology], 2021, no. 2, pp. 19–36.

4. Vazari G. *Zhizneopisanii naibolee znamenitykh zhivopistsev, vaiatelei i zodchikh* [Lives of the most excellent painters, sculptors and architects]. Transl. A.G. Gabrichevsky, A.I. Venediktov. Moscow, Al'fa-kniga Publ., 2017, 1278 p.
5. Vinner A. *Freskovaia i tempernaia zhivopis'*. Vyp. 1. *Materialy i tekhnika stenopisei antichnykh masterov na iuge SSSR* [Fresco and tempera painting. Vol. 1. Materials and techniques of murals by ancient masters in the south of the USSR]. Moscow, Iskusstvo Publ., 1948, 68 p.
6. Herminia or instruction in the art of painting, compiled by the hiermonk and painter Dionysius Fournographiot. 1701–1733. *Trudy Kievskoi Dukhovnoi akademii* [Proceedings of the Kiev Theological Academy], 1868, no. 2, pp. 269–315.
7. Theophilus Presbyter “On the Various Arts”. Transl. A.A. Morozov. *Soobshcheniia Tsentral'noi nauchno-issledovatel'skoi laboratorii po konservirovaniu i restavratsii muzeinykh khudozhestvennykh tsennostei* [Messages from the Central Research Laboratory for the conservation and restoration of museum art treasures], 1963, vol. 7, pp. 66–184.
8. Morozov V.I. (ed.), *Tekhnika freski: Prakticheskoe posobie* [Fresco technique: A practical guide]. Izhevsk, Udmurtskii universitet Publ., 2012, 38 p.
9. Chennino Chennini. *Kniga ob iskusstve ili traktat o zhivopisi* [A book on art or a treatise on painting]. Transl. A. Luzhetskaia. Moscow, 1933, 76 p.
10. Bikiaris D., Sister D., Sotiropoulou S., Katsimbiri O., Pavlidou E., Moutsatsou A., Chrysoulakis Y. Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2000, vol. 56, no. 1, pp. 11–13.
11. Buti D., Rosi F., Brunetti B.G., Miliani C. In situ identification of copper-based green pigments on paintings and manuscripts by reflection FTIR. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2013, vol. 405, no. 8, pp. 2699–2711.
12. Casoli A., Mirti P., Palla G. Characterization of medieval proteinaceous painting media using gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 1995, vol. 352, no. 3-4, pp. 372–379.
13. Cheilakou E., Troullinos M., Kouli M. Identification of pigments on Byzantine wall paintings from Crete (14th century AD) using non-invasive Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FORS). *Journal of Archaeological Science*, 2014, vol. 41, pp. 541–555.
14. Chiavari G., Bocchini P., Galletti G.C. Rapid identification of binding media in paintings using simultaneous pyrolysis methylation gas chromatography. *Science and Technology for Cultural Heritage*, 1992, vol. 1, pp. 153–158.
15. Colombini M.P., Modugno U.F., Fuoco E.M.R., Giacomelli A. GC-MS characterization of proteinaceous and lipid binders in UV aged polychrome artifacts. *Microchemical Journal*, 2000, vol. 67, pp. 291–300.
16. Colombini M.P., Modugno F., Fuoco R., Tognazzi A. A GC-MS study on the deterioration of lipidic paint binders. *Microchemical Journal*, 2002, vol. 73, pp. 175–185.
17. Colombini M.P., Modugno F. *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*. John Wiley & Sons Ltd, 2009, 508 p.
18. Daniilia S., Sotiropoulou S., Bikiaris D., Salpistis C., Karagiannis G., Chrysoulakis Y., Price B.A., Carlson J. Panselinos' Byzantine wall paintings in the Protaton Church, Mount Athos, Greece: a technical examination. *Journal of Cultural Heritage*, 2000, vol. 1, no. 2, pp. 91–110.
19. Halpine S.M. Amino acid analysis of proteinaceous media from Cosimo Tura's ‘The Annunciation with Saint Francis and Saint Louis of Toulouse’. *Studies in Conservation*, 1992, vol. 37, issue 1, pp. 22–38.
20. Hein A., Karatasios I., Mourelatos D. Byzantine wall paintings from Mani (Greece): microanalytical investigation of pigments and plasters. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2009, vol. 395, no. 7, pp. 2061–2071.
21. Hradil D., Pišková A., Hradilová J., Bezdička P., Lehrberger G., Gerzer S. Mineralogy of Bohemian green earth pigment and its microanalytical evidence in historical paintings. *Archaeometry*, 2011, vol. 53, no. 3, pp. 563–586.

22. Hubbard C.R., Evans E.H., Smith D.K. The reference intensity ratio, I / I_c , for computer simulated powder patterns. *Journal of Applied Crystallography*, 1976, vol. 9, no. 2, pp. 169–174.
23. Kennedler E., Schmidt-Beiwel K., Mairinger F., Pohm M. Identification of proteinaceous binding media of easel paintings by gas chromatography of the amino acid derivatives after catalytic hydrolysis by a protonated cation exchanger Fresenius. *Journal of Analytical Chemistry*, 1992, vol. 342, no. 1, pp. 135–141.
24. Masschelein-Kleiner L. *Ancient binding media, varnishes and adhesives*. Rome, ICCROM, 1985, 115 p.
25. Masschelein-Kleiner L. Analysis of paint media, varnishes and adhesives. *PACT*, 1986, vol. 13, pp. 185–207.
26. Mayer R. *A dictionary of art terms and techniques*. New York, Crowell, 1969, 447 p.
27. Mills J.S. The gas chromatographic examination of paint media. Part I: Fatty acid composition and identification of dried oil films. *Studies in Conservation*, 1966, vol. 11, pp. 92–107.
28. Mills J.S., White R. *The Organic Chemistry of Museum Objects*. Oxford, 1994, 206 p.
29. Mora P., Mora L., Philippot P. *Conservation of wall paintings*. Sevenoaks, Butterworths, 1984, 484 p.
30. Moretto L.M., Orsega E.F., Mazzocchin G.A. Spectroscopic methods for the analysis of celadonite and glauconite in Roman green wall paintings. *Journal of Cultural Heritage*, 2011, vol. 12, no. 4, pp. 384–391.
31. Murray P., Murray L. *Dictionary of art and artists*. Baltimore, Penguin Books, 1989, 460 p.
32. Odlyha M., Burmester A. Preliminary investigations of the binding media of paintings by differential thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1988, vol. 33, pp. 1041–1052.
33. Ospitali F., Bersani D., Di Leonardo G., Lottici P.P. ‘Green earths’: vibrational and elemental characterization of glauconites, celadonites and historical pigments. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2008, vol. 39, pp. 1066–1073.
34. Shedrinsky A.M., Wampler T.P., Indictor N., Baer N.S. Application of analytical pyrolysis to problems in art and archaeology: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1989, vol. 15, pp. 393–412.
35. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. Belok/XSA diffraction beamline for studying crystalline samples at Kurchatov Synchrotron Radiation Source. *Crystal Research and Technologies*, 2020, vol. 5 (55), pp. 184–197.
36. Spyros A., Anglos D. Study of aging in oil paintings by 1D and 2D NMR spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 2004, vol. 76, pp. 4929–4936.
37. Vahur S., Teearu A., Leito I. ATR-FT-IR spectroscopy in the region of 550–230 cm^{-1} for identification of inorganic pigments. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2010, vol. 75, no. 3, pp. 1065–1066.
38. Van den Berg D.J., van den Berg K.J., Boon J.J. GC/MS analysis of fractions of cured and aged drying oil paints. *Advances in Mass Spectrometry*, 1998, vol. 14, D052100/1-D052100/8.

Информация об авторах

Лобода А. Ю. – ведущий специалист лаборатории естественнонаучных методов в гуманитарных науках НИЦ «Курчатовский институт»; научный сотрудник лаборатории ЛЕНМГИ-ИРЕА НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА, Researcher ID: U-4725-2017.

Трунькин И. Н. – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Ресурсного центра зондовой электронной микроскопии НИЦ «Курчатовский институт», Researcher ID: F-7106-2017.

Светогоров Р. Д. – инженер-исследователь НИЦ «Курчатовский институт», Researcher ID: A-7091-2015

Пожидаев В. М. – кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела биотехнологий и биоэнергетики Курчатовского комплекса НБИКС-природоподобных технологий НИЦ «Курчатовский институт».

Камаев А. В. – научный сотрудник ресурсного центра «Молбиотех» НИЦ «Курчатовский институт».

Терещенко Е. Ю. – кандидат физико-математических наук, заместитель начальника лаборатории естественнонаучных методов в гуманитарных науках НИЦ «Курчатовский институт»;

старший научный сотрудник ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН; заместитель заведующего лаборатории ЛЕНМГИ-ИРЕА НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА, Researcher ID: A-8731-2014.

Малахов С. Н. – кандидат химических наук, научный сотрудник Ресурсного центра оптической микроскопии и спектроскопии НИЦ «Курчатовский институт», Researcher ID: B-3048-2015.

Пельве К. Ю. – ведущий специалист НИЦ «Курчатовский институт».

Хайрединова Э. А. – кандидат исторических наук, заведующая Отделом средневековой археологии Института археологии Крыма РАН, Researcher ID: Y-5905-2019.

Айбабин А. И. – доктор исторических наук, профессор, директор Научно-исследовательского центра истории и археологии Крыма Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского, Researcher ID: Y-8384-2018.

Яцишина Е. Б. – кандидат философских наук, заместитель директора, начальник лаборатории естественнонаучных методов в гуманитарных науках НИЦ «Курчатовский институт»; начальник лаборатории ЛЕНМГИ-ИРЕА НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА», Researcher ID: AAX-1228-2020.

Authors information

Loboda A. Yu. – Leading Specialist of the Laboratory of natural science methods in the humanities of the National Research Center “Kurchatov Institute”; Researcher of the LENMGI-IREA Laboratory of the NRC “Kurchatov Institute” – IREA, Researcher ID: U-4725-2017.

Trunkin I. N. – Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Researcher at the Resource center for probe electron microscopy of the National Research Center “Kurchatov Institute”, Researcher ID: F-7106-2017.

Svetogorov R. D. – Research Engineer of the National Research Center “Kurchatov Institute”, Researcher ID: A-7091-2015.

Pozhidaev V. M. – Candidate of Science (Chemistry), Senior Researcher of the NBIKS-Center for nature-like technologies of the National Research Center “Kurchatov Institute”.

Kamaev A. V. – Researcher of the resource center “Molbiotech” of the National Research Center “Kurchatov Institute”.

Tereschenko E. Yu. – Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Deputy Chief of the Laboratory of natural science methods in the humanities of the National Research Center “Kurchatov Institute”; Senior Researcher of the Federal Research Center “Crystallography and Photonics” RAS; Deputy Head of LENMGI-IREA Laboratory of the NRC “Kurchatov Institute” – IREA, Researcher ID: A-8731-2014.

Malakhov S. N. – Candidate of Sciences (Chemistry), Researcher at the Resource center for optical microscopy and spectroscopy of the National Research Center “Kurchatov Institute”, Researcher ID: B-3048-2015.

Pelve K. Yu. – Leading Specialist of the National Research Center “Kurchatov Institut”.

Khairedinova E. A. – Candidate of Science (History), Head of the mediaeval archaeology department of the Institute of Archaeology of the Crimea RAS, Researcher ID: Y-5905-2019.

Aibabin A. I. – Doctor of Science (History), Professor, Director of the History and Archaeology of the Crimea Research Centre of the V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Researcher ID: Y-8384-2018.

Yatsishina E. B. – Candidate of Science (Philosophy), Deputy Director, Head of Laboratory of natural science methods in the humanities of the National Research Center “Kurchatov Institute”; Head of the LENMGI-IREA Laboratory of the NRC “Kurchatov Institute” – IREA, Researcher ID: AAX-1228-2020.