



СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ "СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ"

ИСТОРИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ
КАТЕДРА АРХЕОЛОГИЯ

Ангелина Любомирова Пировска

Техника и технология на колористичната
украса в праисторията

Автореферат

*на дисертация за присъждане на образователната и научна
степен „Доктор“*

Научен ръководител: доц. д-р Георги Мавров

София
2024 г.

Дисертационният труд е обсъден и предложен за защита на разширено заседание на Катедра „Археология“ при Исторически факултет на Софийски университет „Св. Климент Охридски“ на 12.01.2024 г.

Дисертационният труд е в обем от 422 страници, в две части – Текст и Приложения.

Текстовата част включва увод, пет основни глави, заключение и списък на 134 цитирани литературни източника, общо 170 страници.

Приложенията съдържат 15 карти, 31 таблици, 6 графики и 144 табла. Те представят информация за резултатите от археометричните изследвания на пигментите и техния минерален състав, разпределението на изследваните керамични фрагменти от неолита и халколита на територията на Югоизточна Европа и в частност на България.

Защитата на дисертацията ще се проведе на 15.05.2024 г. от 15:00 часа, на открито заседание на научното жури в състав:

1. доц. д-р Бойка Златева (СУ – ХФХ, ЦАЛКР) – председател;
2. проф. д-р Филип Мачев (СУ -ГГФ)
3. доц. д-р Явор Бояджиев (НАИМ-БАН)
4. доц. д-р Камен Бояджиев (НАИМ-БАН)
5. доц. д-р Венета Ханджийска (РИМ-София)

Увод

Колористичната украса в праисторията¹ на територията на Югоизточна Европа е водещ елемент в извеждането на регионални и културни особености, както е и основа за относителна хронология през ранния неолит. Анализът на декорацията с пигменти е насочен в различни аспекти – стилистичен, териториален, хронологичен. Археометричните изследвания на материали от периода на неолита и халколита на територията на България са спорадични, като до момента са изследвани по-малко от 100 фрагмента от различни колективи.

Целта на настоящата работа е да се определи териториално, хронологичното и културно разграничаване във видовете суровини, рецептата и технологията за изработка на неорганичните пигменти използвани за декорация върху керамични съдове през неолита и халколита в България.

Задачите, които сме си поставили за постигане на целта са:

- Да се събере представителна извадка от керамични фрагменти от археологически обекти разположени в различни географски и културни зони на територията на днешна България;
- Да се събере литература свързана с анализ на пигменти използвани върху керамика от Балканския полуостров и съседните държави;
- Да се определят най-информативните и достъпни методи за минерален и химичен анализ на пигменти достъпни в България;
- Да се извършат археометрични изследвания на пигменти използвани за украса на керамика, за определяне на химичния и минералния им състав;
- Да се анализират получените резултати, като се поставят в археологически контекст;
- Резултатите да бъдат публикувани в достъпен вариант, за да могат да бъдат използвани за последващи изследвания, както в България, така и в чужбина.

Методите за постигане на поставените задачи са описани в отделна глава от дисертацията. Определени са въз основа на характеристиката на пигментите и

¹ Темата на настоящата разработка беше заявена в самото начало на работата. Все още не бяха определени, както материалите за анализ, така и хронологичният диапазон. В последствие, когато тези данни бяха налични, нямаше възможност темата да се конкретизира. Поради тази причина упоменатият период „праистория“ в заглавието, се ограничава само до неолит и халколит от територията на България, обусловен от достъпния керамичен материал, предоставен за анализ.

керамичния фрагмент, върху който са нанесени. Комбинация от няколко са използвани, там където е необходимо да се допълнят, потвърдят и прецизират резултатите. Освен физичните методи са използвани и микроскопски, картографски, сравнителен анализ.

Териториален обхват: Археометричният анализ е насочен към изследване на пигменти използвани за украса на керамика от територията на България. Материалите, които ми бяха предоставени за настоящата работа са от различни географски зони. Те са неравномерно представени, както като брой проби, така и като местоположение. Има географски райони, от които няма изследвани образци.

Хронологичен обхват: Неорганични пигменти се използват от началото на неолита през халколита, бронзовата и желязната епохи, както и в по-късните периоди. Насоката на настоящата работа е към определяне на минералния състав на бялата, жълтата, червената, кафявата до черна боя и червеният, и белият материал употребяван за инкрустацията използвани през неолита и халколита.

Актуалност: Колористичната украса върху керамика от неолита и халколита се открива на територията на Югоизточна Европа и не само. Днес тя е политически разделена. В различните държави процеса на археометричен анализ протича със свои темпове. От началото на 21 век в научната литература все по-често се публикуват първични анализи и много рядко те се съотнасят със съседните територии. Темата постепенно набира скорост и се натрупва база данни, която въпреки белите зони вече предоставя възможност за надрегионален анализ на използваните суровини за подготовка на пигменти през неолита и халколита. Темата е актуална в цяла Югоизточна Европа и не само. Археометричните изследвания на материали от територията на България ще допълнят базата данни за използваните суровини и рецепти, като информацията ще даде основа, да се проследи разпространението на технологията на колористичната украса и регионалните особености през различните периоди на късната праистория в Югоизточна Европа.

Структура на дисертацията

Дисертационният труд се състои от увод, пет глави, заключение, списък с цитираната литература.

В Първа глава са представени основните тенденции в разпространението, периодизацията и културна обусловеност на колористичната украса през неолита и халколита в България. Проследени са археометричните анализи на неорганични пигменти използвани за украса на керамика на територията на Югоизточна Европа. Изведени са основните цветообразуващи минерали и е представена тяхната характеристика.

Във Втора глава са определени и представени основните използвани методи за химичен и физичен анализ на неорганични пигменти. Предоставена е информация за приложените методи, постановката на анализа и лабораторията, в която са извършени.

В Трета глава е представен подложеният на археометричен анализ материал. Местонамирането и датировката на керамичните фрагменти.

В Четвърта глава са описани и дискутирани резултатите от приложените археометрични анализи на пигменти използвани за украса върху изследваните керамични фрагменти.

В Пета глава се дискутира техниката и технологията на колористичната украса през неолита и халколита от територията на България. Проследява се разпространението на основните използвани цветообразуващи минерали от България и се извеждат закономерностите на фона на данните от Югоизточна Европа. Резултатите от археометричните анализи са използвани, за да се даде яснота за техниката на подготовка на пигментите използвани за украса на керамични съдове, начините на декорация и изпичане.

В Заключението са обобщени получените резултати, изведени са основните изводи и проблемите, които те представят пред бъдещите изследвания в тази насока. Представени са приносите на дисертационния труд.

I. Първа глава: История на проучванията върху археометрични анализи на колористичната украса от Югоизточна Европа²

V.1. Разпространение, периодизация и културна обусловеност на колористичната украса през неолита и халколита в България

Декорацията на керамичните изделия е разнообразна като изпълнение, методи на нанасяне, мотиви и орнаменти. Използван е допълнителен материал за украса с различен цвят, контрастиращ на основата. През неолита и халколита гамата е ограничена до бяло, жълто, червено, кафяво в различни нюанси, черно и графит. Технологиите на украса с пигменти е обусловена от познанията на гърнчарите, модните тенденции и се променя през времето и в пространството.

Мненията на проучвателите от територията на България се различават, както за периодизацията на неолита и халколита, така и за развитието на рисуваната керамика и нейното разпространение. До голяма степен периодизацията е обусловена от цвета на използвания пигмент за рисуване, както и от стиловите характеристики и орнаменталните схеми за украса на керамичните съдове. В България периодизация и културно разграничаване е направено от редица автори. Основно се използват данните от селищни могили и обекти с последователна стратиграфска стълбица. През 60-те години на миналия век на базата на проучванията в Карановската селищна могила Г. Георгиев представя разделението на културите от неолита и халколита на територията на Тракия. С натрупването на емпиричен материал и все повече проучени селища от същия период се появява нуждата от прецизиране на изградената хронологична система. Х. Тодорова и И. Вайсов представят по-разширен вариант, като обхващат проучванията от територията на цяла България до 90-те години на миналия век. Заедно с това е представена синхронизация с културите в Югоизточна Европа. Продължението на проучванията в селищната могила край село Караново позволяват на В. Николов да прецизира изградената периодизация и да представи две нови фази на развитие през неолита в Тракия. Отделни автори се концентрират в различни природогеографски райони, където проследяват развитието на локалните културни явления. Натрупването на датирани и калибрирани дати получени чрез метода на въглеродния анализ и

² Територията е обусловена от достъпните публикации по темата, като обхваща седем съвременни държави – България, Сърбия, Албания, Гърция, Румъния, Унгария, Хърватия.

археоманетизъм от територията на България е обобщено и представено в изследванията на Я. Бояджиев.

Върху темата свързана с украсата на керамика чрез боя през неолита има написани отделни статии и монографии. Използването на пигменти с различни цветове е определено като хронологичен индикатор, докато стиловите особености подсказват културна принадлежност и специфични локални характеристики. В началото на неолита преобладават различни цветове (бял, червен, кафяв) бои за украса на фини керамични съдове. След което следва период, в който колористичната украса е оставена на заден план. В последствие към края на периода и началото на следващия – халколита, започва да се появява масово като характерен елемент връзаната и инкрустирана с бяла паста украса и огрубена повърхност покрита с червена прахообразна консистенция.

Изследванията на стиловите характеристики изведени на базата на орнаменталните композиции и отделните техни елементи от В. Николов, представят различия и значително разнообразие в културното райониране. Това твърдение е застъпено и в подробното представяне на периодизацията, хронологията и синхронизацията направено от Я. Бояджиев. Той се позовава на археологическите проучвания от цялата територия на България, като допълва изследването и с получени данни от абсолютно датиране чрез метода на въглеродния анализ и археоманетизъм. Всеки културен феномен и в частност рисуваната украса има свой център на поява, период на затвърждаване, посока на разпространение и етап на отмиране. Този многопластов процес има различен ритъм и хронологично изместване от центъра към периферията на засегнатата територия. Технологичните показатели на колористичната украса от своя страна са динамични и обхващат региони извън културните граници. Използваните суровини могат да са специфични за даден географски микрорайон, като познанието за тях преминава през времевите и културни граници. Определянето им може да обогати знанието ни за търговските връзки, културните отношения, разпространението, извеждането на технологични групи и други.

От голямо значение за хронологията, периодизацията и технологичното развитие на керамиката с рисувана украса са селищата с културен пласт представящ последователни етапи от обитаване. След синхронизирането на

пластовете в различните селища, ясно се вижда, че използването на различните пигменти не следва един и същ ритъм. Във всяко отделно селище появата, разпространението, комбинацията от цветове следва вътрешни правила. Изследванията на В. Николов, Ст. Чохаджиев, Я. Бояджиев и Л. Перничева са показателни за специфичния ритъм в използването на керамика с рисувана украса в различните селища обусловено от локални характеристики и особености.

V.2. Пигменти използвани за декорация на керамика от неолита и халколита в Югоизточна Европа

Балканския полуостров заема географска територия в Югоизточна Европа, ограничена от Черно, Егейско, Йонийско и Адриатическо море, а на север в днешно време условно се поставя по поречието на река Дунав до устието на река Сава. Археологическият материал през неолита и халколита представя наличието на културни връзки и в територията на днешна Румъния, Унгария, Хърватия. Поради тази причина ще разгледаме археометричните изследвания направени на пигменти от седем съвременни държави, които имат отношение към развитието на неолитните и халколитни култури с рисувана и инкрустирана украса.

В отделните държави са приети различни хронологични и културни схеми, които продължават своето развитие и доуточняване. В Югоизточна Европа са изградени Егейска, Българска, Западно-балканска и Централно-европейска хронологични системи, където неолитът и халколитът преминават през различни етапи и имат различни времеви граници. Това до голяма степен затруднява съпоставката на пигментите използвани за украса на керамика от целия разглеждан географски район. Изграждането на периодизация и синхронизация на културните явления от района на Югоизточна Европа е в основата на почти всяко едно надрегионално изследване и в частност е основа за анализ на технологичните характеристики на пигментите използвани през неолита и халколита. За синхронизация на културите от Централна Европа, Среднодунавския район, Централните Балкани и отделните природогеографски райони на България е използвана таблицата на Я. Бояджиев³. С навлизането и достъпността на

³ Yavor D. Boyadzhiev. The transition between Neolithic and Chalcolithic on the territory of Bulgaria. – In: The Neolithic and Eneolithic in Southeast Europe. New approaches to dating and cultural dynamics in the 6th to 4th millennium BC. PRÄHISTORISCHE ARCHÄOLOGIE IN SÜDOSTEUROPA, band 28, edited by Wolfram Schier, Florin Draşovean, RAHDEN / WESTF 2014, 49-68, Fig. 2.

археометричните изследвания в археологическата наука в различните държави, все по-често в публикациите освен културната принадлежност според избраната периодизационна система, се представят и абсолютни дати на изследвания материал.

V.2.1. България

В България археометричният анализ върху пигменти, използвани за украса на керамични фрагменти от неолита и халколита е в самото си начало и има спорадичен характер. До момента са публикувани резултатите от физико-химичните анализи на пигменти от неолита на повече от 10 фрагмента от 5 археологически обекта (Таблица 2) и от халколита на 10 фрагмента от 7 археологически обекта (Таблица 3).

държава	археологически обект	датировка според публикациите	брой проби	техника на украса	Анализи	минерален състав
България 10 + проби от 5 обекта	Чавдар	Ранен неолит, първа половина на VI хил. пр. Хр.	1	бя	XRF, LIBS, FTIR	калцит
	Джулюница	Ранен неолит	Не е уточнено	бя+ангоба	SEM-EDA	глини с високо съдържание на калций
			Не е уточнено			талк и амезит/хризотил
			Не е уточнено			сляда
	Илинденци	Ранен неолит	Не е уточнено	бя	SEM-EDX, оптична микроскопия	мрамор с примеси от талк-серпентинитни зърна
			Не е уточнено	бя		сляда
	Копривец	Ранен неолит /6200–6000 г. пр. Хр./	Не е уточнено	бя	оптична микроскопия	варовик/мрамор
	Нова Надежда	Началото на ранния неолит /първа половина на VI хол. Пр. Хр./	9	бя	оптична микроскопия, SEM-EDX	мрамори с мусковит (marls, with occasional muscovite)

Таблица 2. Основни цветообразуващи минерали в белия пигмент използван за украса през неолита в България – археометрични проучвания до 2024 г.

държава	археологически обект	датировка според публикациите	брой проби	техника на украса	Анализи	минерален състав
---------	----------------------	-------------------------------	------------	-------------------	---------	------------------

България 10 проби от 7 обекта	Барето, Панагюрище	Ранен халколит, култура Гр.ешница	1	инкрустация	XRD	калцит
	Сава, Варненско	Ранен халколит	2	инкрустация	XRD	калцит
		Среден халколит	1			
	Сава, Варненско	Ранен халколит	1	инкрустация	SEM	калцит, слюда, Q, анатаз, албит, плагиоклаз
	Калето, Славеник, Русе	Ранен халколит	1			
	Суворово, Варна	Среден халколит	1			
	Ваксево, Кюстендил	Късен халколит	1			
	Капитан Димитриево, Пазарджик	Късен халколит	1			
	Дуранкулаг	Късен халколит	1			

Таблица 3. Основни цветообразуващи минерали в белия пигмент използван за украса през халколита в България – археометрични проучвания до 2024 г.

V.2.2. Сърбия (Карта 1 и 4)

Археометричните анализи за определяне на минералния състав на пигментите използвани за декорация на съдове през неолита на територията на Сърбия са още в началната си фаза. Въпреки това има яснота за основните използвани минерали и състава на червената и бялата боя. Водещият минерал за изработка на червен пигмент през неолита в култура Винча (средата на VI – първата половина на V хил. пр. Хр.) е хематит. Данните показват, че допълнително е използван цинабарит, но той е прилаган по-често върху култови предмети и много рядко върху утилитарна керамика. Бялата паста инкрустирана върху съдове от късната фаза на култура Винча е приготвяна по два различни начина. Единият е на базата на калцит и се свързва с украсата на керамични съдове. Вторият е чрез стрити кости (апатит, хидроксиапатит), като тази технология до момента се свързва само с керамични култови предмети.

V.2.3. Албания (Карта 1, 3, 4)

Археометрични изследвания за определяне на химичния и минералния състав са направени на повече от 150 керамични фрагмента от над 10 археологически обекта датирани през ранния, средния и късния неолит и халколита. В бялата боя е определено високо съдържание на калций, според което най-вероятно е използван калцит за суровина. Червеният пигмент е изработен от желязосъдържащи минерали. В Малик червеният пигмент се характеризира освен

с наличието на желязо и с никел (Ni), и хром (Cr). Тези данни показват използването на различна суровина. За постигането на тъмнокафявия цвят през късния неолит в Малик, Колш, Ващеми са използвани почви, богати на манганови минерали (умбра/umber), като през ранния халколит освен тях е употребяван и битум. Анализите представят различие в използваните техники за украса с кафяв пигмент. В Камник са използвани еднакво две техники за изработка на тъмнокафява до черна боя (чрез манган и желязосъдържащи минерали). В Малик също са познати и двете рецепти, но преобладава използването на редукционното изпичане на минерали с високо съдържание на желязо.

V.2.4. Гърция (Карта 1-4)

Анализите на голямо количество керамични фрагменти от различните етапи на неолита от територията на Гърция показват използването на широка гама минерали в състава на пигментите, както и наличието на различни технологии. Червеният цвят е основно от хематит, като до момента има само един фрагмент с цинабарит. Кафявият и черният цвят са постигнати чрез две различни технологии. Едната е чрез желязосъдържащи минерални фази подложени на редукционно изпичане, другата е на основата на манган. Добиването на суровината най-вероятно е от глини с висока концентрация на съответния минерал. Белият цвят е от калциеви карбонати или каолинит, като добавки има гипс/селенит, а само в една проба до момента има олово.

V.2.5. Румъния (Карта 2-4)

Засиленият интерес към химичния и минералния състав на пигментите използвани за декорация на керамични съдове в Румъния през праисторията е в основата за изграждане на голяма база данни (<http://rdrs.uaic.ro>) и значителен брой публикации. Изследвани са голямо количество керамични фрагменти от различни археологически обекти принадлежащи на култура Старчево-Криш, Кукутени-Триполие и Боян-Видра, Спанцов. Обхваната е голяма територия и са събрани данни за пигменти от различните фази на културите през неолита и халколита.

За изработката на черния пигмент от ранния неолит в Шела Кладовой (Schela Cladovei), култура Криш (6000-5600 г. пр. Хр.) са използвани железни и манганови оксиди добавени към пречистена фина глина. Тези данни поставят началото и най-ранното използване на манган съдържащи минерали за

получаване на черен пигмент. В района са локализирани две различни находища на манганит, от където е възможно праисторическите грънчари да са взимали суровината. Съпоставката на резултатите от анализирани проби от различните фази А и В на култура Кукутени показват приемственост в технологията на украсата с черен цвят през целия хронологичен период. Само в една проба от Скантея (Scânteia) към хематита е добавен графит.

Съпоставката на данните за минералния състав на бялата паста използвана за инкрустация през различните фази на култура Боян представят определена зависимост. В първата фаза Боян – Джулещи, основно е използван калцит, примесен с костен прах. Във втората фаза – Боян - Видра тази технология се запазва, като се наблюдава преобладаване на костния прах в състава на пигмента. В третата фаза на култура Боян – Спанцов, калцитът остава като основен компонент в бялата паста, но започва и широкото използване на каолинови глини, а биогенния апатит вече излиза от употреба. Въпреки наличието на силициеви седименти в две от изследваните проби е разпозната специфична суровина – диатомит.

Червеният пигмент е изработван от желязосъдържащи минерали. Различават се две рецепти: с добавка на калцит и с примеси на каолинит и кварц.

V.2.6. Унгария (Карта 1-3)

В Унгария са разпознати два вида минерални суровини, от които е произвеждана червена боя – хематит и цинабарит. Археометричният анализ на белия пигмент показва употребата на каолинови глини или калцит. През халколита суровина за подготовка на бялата паста за инкрустация се променя. Калцитът е използван като спойващ елемент, а основният материал в състава на белия пигмент са стрити на прах кости (хидроксиапатит).

V.2.7. Хърватия (Карта 3 и 4)

Резултатите от Раман спектроскопията ясно показват използването на хематит, заедно с глинести минерали за червен пигмент през неолита в Североизточна Хърватия. Черният цвят е постигнат чрез сажди.

V.3. Основни пигментообразуващи минерали от Югоизточна Европа през неолита и халколита (Карта 1-4)

В Румъния и Гърция чрез археометрични методи са направени значителни проучвания на пигментите, използвани за украса на керамика от неолита и

халколита. В останалите разгледани държави изследванията са спорадични и върху малко на брой керамични фрагменти.

Червеният пигмент, използван през неолита и халколита от Югоизточна Европа е на основата на хематит. В западната част на Балканите в Унгария, Сърбия и Тесалия, Гърция е регистрирано използването на цинабарит, върху малко количество археологически материали. Изследванията в Сърбия показват, че той е по-често избран за украса на керамични изделия свързани с култа.

Тъмната гама от кафяво до черно е постигана чрез разнообразие от използвани неорганични материали в комбинация с начина на изпичане. В Румъния, Албания и Гърция (Тесалия) основно се употребяват кафяви почви наситени с манган (umber). Освен това гърнчарите са използвали и конкреции от манганови оксиди, каквито са открити в Румъния. Втората позната и използвана техника е на базата на желязосъдържащи минерали изпичани в редукиционна среда. Този метод е разпознат от територията на Южна Румъния по поречието на река Дунав, в Албания и Гърция. Върху един керамичен фрагмент от Югоизточна Румъния освен хематит е добавян графит в състава на черния пигмент. Специфична техника за постигане на черен цвят е разпозната в Хърватска, където са използвани сажди (аморфен въглерод).

Независимо от територията, епохата и начина на украса масово е използван калцит в белия пигмент. В някои райони могат да се проследят различни добавки към него, на базата на които да се разграничат отделни зони на разпространение. Само в южните части на Тесалия е открита още една използвана суровина – гипс и/или селенит, която е добавяна към калцита. В северозападна Румъния и северните части на Унгария преобладава използването на каолинова глина за бял пигмент. В югоизточна Тесалия, Гърция тази суровина е открита върху материали от халколита. В южните части на Унгария и по долното поречието на река Дунав по същото време започва използването на стрити кости, които се разпознават като апатит или хидроксиapatит чрез археометрични анализи.

V.4. Характеристика на определени минерални фази

Външните белези, които охарактеризират минералите са: цвят, блясък, твърдост и черта (цвят в прахообразно състояние). Групата на силикатите е представена от кварц и талк, от слюдите са разпознати илит и мусковит, фелдшпатите също присъстват в състава на пастата. Карбонатите са представени

от три различни минерални фази – калцит, доломит и арагонит. Гипсът и баритът са от групата на сулфатите, докато клинохлорът е от ортохлоритите. Всички описани минерални фази са с прозрачен до бял плътен цвят, но понякога са в различни оттенъци в зависимост от примесите. Само клинохлорът има зелен цвят. Всички са със стъклен до бисерен блясък. С изключение на кварца (7) и фелдшпатите (6–6,5) всички са с твърдост под или около 3 по скалата на Моос. Относителното им тегло е между 2 и 3,3, като само баритът е с 4,50.

Според генезиса и разпространението си кварцът, илитът, мусковитът и фелдшпатите (плагиоклаз) са най-разпространените скалообразуващи минерали. Характерните особености на илита и мусковита (серицит), като образуващи микроскопични финолюспести агрегати ги поставят като основни съставни минерали в глините и глинестите утайки. Карбонатите са представени в три разновидности, които трудно могат да се разграничат макроскопски – калцит, доломит, арагонит. Доломитът се разпознава почти винаги заедно с калцит в белия пигмент. Той е съпътстващ минерал, който дава информация за находището, от което е добивана суровината. Арагонитът е съставна част на черупките на миди и охлюви, откъдето е придобиван. Гипсът и баритът са другата използвана суровина. Те лесно се стриват на прах и се разтварят във вода, което предполага по-лесна обработка. Клинохлорът е още една специфична за района на България суровина.

II. Втора Глава: Постановка и методология на анализите

Интердисциплинарните методи дават информация за състава и структурата на пигментите. В литературата се разграничават няколко основни метода за изследване на неорганични бои и пасти използвани за украса на керамични изделия.

Те могат да бъдат разграничени според информацията, която предоставят:

- Състав - химичен състав – качествен и/или количествен; минерален състав – определяне на минералната фаза; органични компоненти – определяне на наличие и състав.
- Техника на изработка - структура на материята – едрина на частиците, разположение, свързване с основата; условия на изпичане – температура, среда; начин на нанасяне; подготовка на материала.

Изборът на методите за анализ се определят от няколко фактора:

- Цел на изследването – химичен или минерален състав или структура, среда на изпичане;
- Видът на пробата – големина на изделието, върху което е нанесена цветна украса, дебелина на боята, възможността да се отдели само пигмент без основа;

Същността на пигментите е определяща за избора на химичните и физични методи за анализ. Неорганичните бои са съставени основно от минерали, действащи като оцветители. Структурата им, а не само химичният състав са от значение за тяхното определяне. Поради тази причина методите за анализ се свеждат до микроскопски, чрез облъчване с рентгенови лъчи и молекулярна спектроскопия. С електромагнитно лъчение (ЕМЛ) с различна дължина на вълната (рентгеново, ултравиолетово, или от видимата област). Повечето автори препоръчват да се използва комбинация от методи.

Подготовката и поднасянето на пробите към апаратурата също трябва да се вземе под внимание, когато се избира методът за анализ. Част от анализите са недеструктивни, докато за други в процеса на пробовземането артефактът се унищожават. Основен фактор при избора на анализ е тънкият слой или минималното количество пигмент, който е нанесен и запазен върху основата на керамиката. Голяма част от анализите изискват пробата да се отдели от носещата повърхност и да се хомогенизира – рентгеноструктурен анализ, масспектроскопия и други. Боята в повечето случаи се спича към повърхностния слой на съда, в следствие от високата температура и реално не може да се отдели. Това прави невъзможно свалянето на проба. Пастата използвана за инкрустация лесно се отделя, но пигмента използван за псевдоинкрустация не.

Спектроскопските методи за анализ се основават на свойството на материалите да абсорбират и/или излъчват енергия. Те използват облъчване на пробата чрез ЕМЛ с различна енергия – рентгеново, УВ, видима, лазерно, ИЧ. Създадени са бази данни, които се използват за съпоставка на резултатите и по този начин се определя минералният, молекулният или елементният състав на материала (Раман спектроскопия, инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация, лазерно индуцирана плазмена спектроскопия).

Поради спецификата на материала определен за археометричен анализ в настоящата работа, са избрани следните методи: Раман спектроскопия, Рентгенофазов анализ, лазерно индуцирана плазмена спектроскопия, инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация и микроскопско заснемане. Те са достъпни в България и има дипломирани специалисти.

II.1. Рентгенофазов анализ

Рентгенофазовият анализ се базира върху кристалната структура на минералите и скалите, която се диагностицира чрез рентгеново лъчение, тъй като междуатомните разстояния в кристалната решетка са от същия порядък като на рентгеновото лъчение. Всяко кристално вещество се характеризира с кристална решетка, с определено разположение на атомите в елементарната клетка. Методът позволява да се установи фазовия състав на смеси от кристални вещества и различни кристални модификации на едно и също химично съединение. Рентгенофазовият анализ е един от най-сигурните методи за определяне на структурата на поликристални материали. Той се използва от много години, същността му е добре позната, техниката за приложението е напълно изобретена, създадена е база данни с над половин милион дифрактограми, която постоянно се актуализира и допълва.

Анализът и разчитането на рентгенограмите за настоящото изследване е направен от Веселина Накова – лаборант в лаборатория по Рентгеноструктурен анализ към Софийски университет „Св. Климент Охридски“.

II.2. Раман спектроскопия

Облъчването на молекула с лазерен лъч или с такъв, с интензитет близък до видимия спектър, поражда възбуждане до високо вибрационно ниво. Преминаването към основното състояние предизвиква разсеяно лъчение в три различни спектъра, като един от тях е Рамановият спектър. Той зависи от молекулната или кристалната структура на веществото и е специфичен за всеки облъчван материал. Съпоставката на спектрограмите с базата данни позволява да се определят най-изявените минерални фази и молекулни групи.

Раман спектроскопията е повърхностен анализ, при които не е необходима предварителна подготовка на пробата. Той е предпочитан там където пигмента е нанесен като много тънък слой. Наличието на преносима апаратура позволява да се извърши на мястото, където се съхранява пробата. Широкият диапазон на

спектъра позволява да се диагностицират, както неорганични, така и органични компоненти. Резултатите се влияят най-вече от наличието на високи нива на люминесценция и фонов шум. Натрупването на основните характеристични пикове в близък диапазон, затруднява тяхното еднозначно отделяне.

Рамановите спектри на изследваните образци са получени от проф. Мирослав Абрашев в лабораторията „Спектроскопия на кристали“ на Физически факултет към Софийски университет (Св. Климент Охридски) и в Центъра по Археометрия с лаборатория по консервация и реставрация към Софийския университет „Св. Климент Охридски“ с участието на маг. Анелия Николова и д-р Деан Лесигярски. Данните обработих и охарактеризирах чрез специализирана програма CrystalSleuth Application, версия от 19 май 2008 г. и базата данни на RRUFF project⁴.

II.3. Лазерно индуцирана плазмена спектроскопия (ЛИБС/LIBS)

При лазерно индуцираната плазмена спектроскопия изследваният обект се облъчва с мощен лазерен импулс. В следствие на това малка част от материала поглъща енергията от импулса, много бързо се нагрява и се аблира. Образува се плазмен облак, в който се съдържат елементарните частици, които изграждат материала (електрони, атоми и йони). След прекратяване на импулса плазмата започва да се охлажда и в процесите на релаксация частиците излъчват характеристични спектрални линии, които носят информация за елементния състав на облъчения материал. За идентифициране и определяне на елементите съдържащи се в пробата се използват таблици на спектралните линии. Според съотношението на интензитетите на спектралните линии излъчени от отделните химични елементи може да се съди за съотношението им в количествен аспект. Детектирани са следните химични елементи: Si, Ca, Fe, Al, Mg, Mn, Ti, Na, K, Li, Sr, Ba, Cu по определени спектрални линии, като те присъстват във всички проби, но в различни съотношения. За определянето им е използвана базата данни NIST Atomic Spectra Database.

⁴ Laetsch T, Downs R T (2006) Software For Identification and Refinement of Cell Parameters From Powder Diffraction Data of Minerals Using the RRUFF Project and American Mineralogist Crystal Structure Databases. Abstracts from the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association, Kobe, Japan, 23-28 July 2006.

Анализът е извършен в Института по физика на твърдото тяло към Българската Академия на науките от проф. Кирил Благоев, доц. Галина Малчева, доц. Валентин Михайлов и д-р Вани Танкова.

II.4. Инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация (ФТИЧ/FTIR)

Инфрачервената спектроскопия с Фурие трансформация се основава на поглъщането на инфрачервена светлина, в резултат на което молекулите във веществото откликват с определено движение. Тези движения се регистрират под формата на спектър, чиято интерпретация показва молекулния състав на изследваното вещество. Инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация е приложена по два различни метода в две отделни лаборатории.

Спектрите на проби B16, 20, 22, 23 и S28 са измерени в Института по физика на твърдото тяло към Българската академия на науките от проф. Красимира Андонова. Анализът на проби P1-P22 е извършена от д-р Виктория Атанасова в National Institute for R&D in Optoelectronics - INOE 2000.

II.5. Микроскопско заснемане

Микроскопският анализ е извършен чрез микроскоп - Leica Microsystem Version 4.12.0 Build: 86. Снимките са направени с прилежащата програма Leica Application Suit в катедра Анатомия към Медицински факултет на Тракийски университет, гр. Стара Загора. Те са с увеличение x2,5, 4 и 10 пъти, което е отбелязано със скала върху образа. Извършеното заснемане е под напътствията и с помощта на д-р Никола Пировски.

III. Трета глава: Материали на изследването

Материалите за изследване са избрани така, че да са с украса от пигменти от неолита и халколита в различните райони на България. Датировката на изследвания материал е въз основа на публикуваните от проучвателите данни. Поставянето на фрагментите върху географски, културни и хронологически основи е необходима и базова информация, върху която да се изградят новите изводи и теории свързани с използването на различните видове пигменти. Представянето на археологическите обекти, от които е взет материал за изследване, следва хронологически ред в отделните райони, свързани с праисторическите култури в границите на днешна Република България.

Първият етап от ранния неолит се характеризира с украса от орнаменти, нанесени чрез бяла боя върху червена загладена повърхност. Предоставените материали са основно от Западна България и принадлежат към културата на Западно българската рисуванa керамика. От югозападния ѝ вариант култура Кременик-Анзабегово са материалите от археологическите обекти край Дренково (U4, 5) и Илинденци (U2, 3). Материалите от селището край Гълъбник (P23-36) представят културните явления от района на Софийското поле. Култура Градешница-Кърча е разположена в Северозападна България, като тук е представена само от един керамичен фрагмент от селището край Градешница (B2). От етапа на ранния неолит с бяло рисуваната керамика от Тракийската низина са предоставени четири керамични фрагмента от селището край Маджерито (S1-4). Те се отнасят към култура Караново I.

Керамика с червена боя, нанесена върху червена загладена повърхност е анализирана от археологическите обекти Илинденци (U1), Гълъбник (P11, 13, 18-22), Бухово (P1, 2, 4) и един фрагмент от Градешница (B1).

Украсата с кафяв пигмент е анализирана върху керамичните фрагменти открити в Българчево (U9), Гълъбник (P6-10, 12, 14-17), Бухово (P3), Градешница (B5, 6) и Маджерито (S5).

Полихромна украса, в различни комбинации от бял, червен и кафяв пигмент нанесен като боя е анализирана върху материали от Гълъбник (P5) и Градешница (B3, 4, 7-11).

През късния неолит продължава използването на рисувани орнаменти с боя в различни цветове. За анализ са предоставени материали от Тополница-Промехон (N1-7) и Дамяница (U10-13). В Тракия през същия период започва да се използва украса от врязан и инкрустиран с бяла паста орнамент, допълнен понякога с полета покрити с червена пастозна боя. Характерни за този период материали са предоставени от селищата край Калояновец (S6-11) и Хаджи Димитрово (HD1-3).

От прехода между късния неолит и ранния халколит за анализ са предоставени три керамичен фрагмента с бихромна украса от археологическия обект Струмско (U6-8), Югозападна България.

През халколита на територията на цяла България ,независимо от различието в културните процеси и групи единствените пигменти, които се използват за

украса са графит, бяла паста и червена пастозна боя за инкрустация. Рядко се открива жълта и червена прахообразна боя върху черна полирана повърхност. От периода на ранния халколит за анализ са предоставени материали от Северозападна България: от селището край Градешница типични за култура Градешница; от археологическия обект край село Бреница отнесен към култура Вадастра IV. От Тракия за анализ са предоставени пет керамични фрагмента открити в селищна могила в Старозагорски минерални бани (култура Марица I) и три керамични фрагмента от селището край Могилово датирани в края на ранния халколит култура Караново V. В района на Черноморието през този период се развива култура Сава. Тя е представена от керамични фрагменти, открити в селищата край Паная, селищна могила Черно море, селищна могила Бургас. От същия район с типична за халколита украса от врязани и инкрустирани с бяла паста орнаменти са керамичните фрагменти от Порой, Миролубово. Ранният халколит от района на Централна Северна България е представен от материалите открити в селището край Бъзовец.

През късния халколит украсата с инкрустация от бяла паста и червена пастозна боя продължава своето развитие и е представена в археологическия обект Козарева могила като материалите се отнасят към самия финал на развитието ѝ. Тя се синхронизира с материалите от селищната могила в Старозагорски минерални бани, които представят късно халколитната култура Коджадермен-Гумелница-Караново VI в Тракия. В Северозападна България материали от финалния етап на късния халколит са предоставени за анализ от археологическия обект край Мездра. От района на Централна Северна България синхронни материали са предоставени от селищна могила Бъзовец.

IV. Четвърта глава: Резултати от археометричните анализи

V.1.1. Рентгенофазов анализ - резултати и обсъждане

Рентгенофазов анализ е направен на 104 керамични фрагмента и 5 парчета от суровина, от които са подготвени и изследвани 123 проби от пигмента използван за украса на повърхността.

1. Бял пигмент:

1.1. нанесен като боя – 17 броя;

1.2. нанесен като паста и инкрустиран – 56 броя;

2. Жълт пигмент нанесен като боя - 2 броя.
3. Червен пигмент:
 - 3.1. суровина – 5 броя;
 - 3.2. нанесен като боя – 5 броя;
 - 3.3. нанесен чрез натриване (псевдоинкрустация) – 14 броя;
4. Кафяв до черен пигмент нанесен като боя – 24 броя;
5. Керамична повърхност – 6 броя.

IV.1.1.1. Бял пигмент

IV.1.1.1.1. Бял пигмент нанесен като боя

Разграничават се две основни рецепти за подготовка на белия пигмент използван за украса под формата на боя. Във всички райони е използван калцит. Той е цветообразуващия минерал, като е комбиниран с кварц, илит и фелдшпати за пълнители или носители. Наличието на добавки, като талк в района на Стара Загора и гипс в Перник, може да е породено от новопридобити знания или експеримент от страна на грънчарите.

IV.1.1.1.2. Бял пигмент нанесен като паста

Белият пигмент, използван за инкрустация, върху керамични съдове в Северозападна България от периода на ранния халколит е основно от калцит. Технологиите за подготовка на пастата се различава според добавяните запълнители или носещи минерални фази. Основно е използван кварц и в един случай има мусковит заедно с пироксен и каолин, което вероятно е в резултат от използването на две различни рецепти. Наличието в една част от пробите и липсата му в другите е показателно за различия в използваната технологията за подготовка на бялата паста. Освен калцит са определени още гипс в различни комбинации, и апатит. Всички три разновидности на бялата паста са открити в един археологически обект, като техниката на украса ги поставя в една типологична група.

Основният минерал използван за подготовка на пигмента е унифициран през дългия период на обитаване от късния неолит до края на халколита в района на Старозагорско. Определени са специфични минерални фази – клинохлор, доломит. Те са показателни за използването на няколко находища на суровина с различен характер.

В района на Черноморието основен пигментообразуващ минерал калцитът. В частни случаи към рецептата са добавяни и други минерали като гипс и доломит, което предполага наличието на няколко различни находища и усвояването на допълнителни познания за приготвянето на минералната паста. Арагонитът е разпознат само върху един фрагмент. Този минерал най-вероятно е добиван от стриването на мидени черупки - достъпен ресурс в района.

IV.1.1.1.3. Обобщение

Прегледът на резултатите от Рентгенофазовия анализ на белия пигмент използван за украса на керамични съдове от неолита и халколита на територията на България представя няколко закономерности. Независимо от различията в технологията на украса – боя за рисуване или паста за инкрустация, рецептата за подготовка на материала се запазва през времето и пространството. Използвани са пясъци, в състава на които има кварц, фелдшпати и илит с техните разновидности. Те са носещи запълнители, към които е добавян цветообразуващ минерал. Според Рентгенофазовият анализ към момента водещ пигментообразуващ минерал е калцитът. Добавките от каолинит и доломит могат да се определят като регионални особености, показателни за използването на разнородни локални находища на суровина. По-малко позната и разпространена е технологията чрез добавянето на гипс. Той е регистриран само в една проба от неолита, взета от Гълъбник, където е в комбинация с калцит. През периода на ранния халколит гипс откриваме в северозападна и в централна източна България, където използването му продължава до края на късния халколит. Гипсът в белия пигмент към момента може да се определи като характерен компонент за територията на България. Нужно е да се направят повече изследвания в различните райони, за да може да се определят възможните източници на суровина и зоните на разпространение.

Наличието на апатит в две проби от Северозападна и Централна Северна България е нетипично за бялата паста от района. Биогенен апатит е широко използван точно за изработката на бяла паста за инкрустация върху керамика от същия период в Румъния. Друг характерен минерал е клинохлор, който е определен само в две проби от Централна Южна и една от Централна Северна България. Арагонитът е основен минерал за изработката на бялата паста използвана за инкрустация само на един фрагмент (под въпрос е още един) от района на Бургас. Вероятно е добиван от стриването на мидени черупки.

Използването на съвсем различен източник на суровина, с биогенен произход представя съвсем нов подход на гърнчарите.

IV.1.1.2. Жълт пигмент

От *Северозападна България* са взети само две проби с украса от жълт пигмент. Те са открити в археологически обект на Калето в гр. Мездра и се датират в края на късния халколит. Според Рентгенофазовия анализ в състава им присъстват основните съпътстващи минерали - кварц, илит-мусковит и фелдшпат и калцит. Жълтият оттенък може да се дължи на разновидност на калцита, който в зависимост от химичния си състав има различен нюанс.

IV.1.1.3. Червен пигмент

Червеният пигмент, използван за украса на керамични съдове е представен чрез две техники на нанасяне. През неолита се използва червена боя, която се нанася на тънък плътен слой. През халколита за постигането на червена оцветена повърхност се използва техниката на псевдоинкрустация. Освен керамичните съдове с червена украса, за анализ са предоставени няколко къса от суровина.

IV.1.1.3.1. Червен пигмент – суровина

Във всички проби е определен хематит като основния цветообразуващ минерал. Освен него присъстват носещи минерали - кварц, понякога илит или фелдшпати.

IV.1.1.3.2. Червен пигмент нанесен като боя

Основният оцветител е хематит, определен в минимални количества в повечето проби. Независимо от състава на пигментите използвани за украса, гамата на постигнатия от гърнчарите червен цвят значително се различава: от светло червено-оранжев до тъмно вишнево червен. Това може да се дължи на количеството на хематита спрямо основните минерали носители или от температурата, средата и времетраенето на изпичане.

IV.1.1.3.3. Червен пигмент нанесен чрез псевдоинкрустация

Във всички проби е определен един и същ минерален състав. Рецептата за червения пигмент не се влияе от разликата в описаните техники на нанасяне, територията и периода, в които са датирани отделните керамични фрагменти.

Наличието на кварц, илит или мусковит и различни фелдшпати – плагиоклаз във всички проби е показателно, че тези минерали са привнесени от гърнчаря чрез глинестия разтвор или са естествените примеси в суровината. Във всички проби,

освен две, е регистрирано наличието на минимално количество калцит. Той е добавян към състава на пигмента, най-вероятно като носител или спойващ елемент. В две проби има минимално количество гипс. От същите фрагменти са взети проби от бялата паста използвана за инкрустация. В нея присъства само калцит и няма регистриран гипс. Присъствието му в червения пигмент представя специфична технологията на подготовка и различна рецепта.

IV.1.1.3.4. Обобщение

Основният оцветител за всички видове червен пигмент независимо от техниката, периода и територията е хематит, а носителите са кварц, илит, мусковит, фелдшпат, плагиоклаз. Те са определени като естествени примеси в червената охра или са част от глинения разтвор използван като основа на боята. В редки случаи съзнателно е добавян гипс или калцит, което може да е специфична особеност, дължаща се на уменията и познанията на грънчаря в съответния микрорайон. Калцит не присъства в червената боя, за разлика от пастата използвана за псевдоинкрустация. Това извежда разлика не само в техниката на декорация, но също така и в структурата, и състава на пигмента.

IV.1.1.4. Кафяв до черен пигмент

Голяма част от пробите показва наличие само на основните минерални фази, които могат да се причислят към естествените примеси – кварц, мусковит, илит, серицит, фелдшпати, в частност плагиоклаз. В три от пробите са открити диопсид, магхемит и илменит. Това са специфични минерали, които могат да са попаднали в състава на пигмента заедно с някои от другите добавки, без да са умишлено прибавяни от грънчаря. Диопсидът е широко разпространен минерал в земната кора, поради което може да е попаднал заедно с глината или използваните пясъци. Магхемитът също е широко разпространен в земните слоеве, също така е преходна фаза от хематит към магнетит, която се получава при определени условия на изпичане. Наличието или отсъствието на тези минерали може да е показателно за различия в технологията и суровината използвана за кафявата боя. Само в една от пробите е регистриран гипс. Повърхността на керамичния фрагмент е покрита с ангоба придобила след изпичането червен цвят. Имайки предвид резултатите от Рентгенофазовия анализ на пигмента с червен цвят от периода на неолита, може да се предположи, че наличието на гипс в пробата е от основата, а не от кафявата боя използвана за

украса. В десет от пробите е регистриран калцит, вероятно добавян като спойващ компонент. Подготовката на пигмента и ангобата са следвали различни рецепти. Единствената проба от Козарева могила (K2) с кафява до черна боя, е датирана в края на късния халколит. Минералният ѝ състав според проведените анализи е от кварц, илит и плагиоклаз. Цветообразуващ неорганичен компонент не е регистриран, което може да се дължи на неговия органичен характер, а за целта са нужни друг набор от интердисциплинарни изследвания.

Основният цветообразуващ минерал в пет проби е хематит, докато в четири е магнетит. Двата минерала са желязосъдържащи и според температурата и средата могат да прекристализират.

*

Рентгенофазовият анализ на пигментите използвани за получаване на червен и кафяв цвят показва много близък минерален състав. Съпътстващите минерали като кварц, илит, фелдшпати присъстват в различно количество и комбинация във всяка една проба. Хематитът е определен като основен цветообразуващ минерал за червения пигмент. Калцитът от своя страна присъства, както в червените, така и в кафявите бои. Вероятно неговата функция не е свързана с цвета на пигмента, а е добавян като спойващ материал. В кафявия пигмент са регистрирани различни комбинации от носещи минерални фази (кварц, мусковит, илит, фелдшпати) рядко са определени хематит, магнетит и/или манганит. Вероятно за кафява боя са използвали кафяви почви (умбра/umber).

V.1.2. Раманова спектроскопия - резултати и обсъждане

Анализ чрез Раманова спектроскопия е направен на всички керамични фрагменти. Там където е използвана комбинация от цветове са свалени по няколко спектъра за характеризиране на всички използвани пигменти. За съпоставка, освен върху тях, е направен анализ и върху керамичната основа на част от анализиранияте проби. Фонът и високото ниво на шума не позволяват в някои случаи, да се разграничат характеризиращи пикове. В повечето случаи ясно се разграничава само един от характеризиращите пикове, който е най-силен. Спектралните линии на 96 от пробите имат изявени пикове, които характеризират минералния им състав.

Основен минерал, който се разпознава във всички анализирани пигменти и в керамичната повърхност е *кварц*. В 57 от спектрите е регистриран *калцит*. В

няколко случая той присъства в основата, но липсва в украсата. Този минерал се открива, както в червената боя, така и в късовете суровина открити в археологическа среда. Спектралната линия на калцита ясно и отчетливо се проявява в белия пигмент, като са регистрирани понякога три от основните пикове, или един, но с висок интензитет. В 18 от пробите с бял пигмент е регистриран гипс. Той се открива, както в самия пигмент, така и понякога в повърхностния слой на керамичния фрагмент. Използван е като добавка в червения пигмент. Този минерал се използва в състава на пигментите по различни начини. Открива се в различни географски райони в материали от неолита и халколита. Само в една проба е регистриран апатит, с ясно изявен характеризиращ пик.

В спектрограмите се разграничават два желязосъдържащи минерала – хематит и магнетит. В природата те се срещат заедно, като при температурна обработка хематитът може да прекристализира до магнетит. Той е разпознат, както в червения пигмент, така и в кафявия, също и в повърхностния слой на част от керамичните фрагменти. Освен тях в спектрограмите се установяват манганови кристалографски фази. В зависимост от времетраенето и максималната температурата на изпичане, както и от примесите основните пикове могат да варират на ляво и на дясно по скалата. Във всички случаи манганитът е в комбинация с хематит или магнетит. В два случая са регистрирани характеризиращи пикове на хаусманита. Тъй като пиковете на споменатите минерални фази се препокриват е много трудно да се определят с по-голяма точност. Регистрираната смес от желязо и манган съдържащи минерали, предполага използването на глини с богато съдържание на споменатите компоненти.

До голяма степен резултатите от Раман спектроскопията потвърждават получените данни от Рентгенофазовия анализ. В редки случаи те се разминават, като това е в следствие от нивото на флуоресценция, както и от препокриването на минерални фази с близки характеризиращи пикове.

V.1.3. Спектроскопия с лазерно индуцирана плазма - резултати и обсъждане

Спектроскопия с лазерно индуцирана плазма до момента⁵ е направена на пигментите върху 27 керамични фрагмента.

IV.1.3.1. Кафяв и червен пигмент нанесен като боя

В анализа на кафявия и червения пигмент усилията бяха насочени към полуколичествено определяне на манган и желязо в украсата с боя. Елементният анализ показва, че двата елемента присъстват, както в повърхностния слой на керамичния фрагмент без украса, така и в пигмента. Докато в ангобата съотношението на манган към желязо във всички фрагменти е близко, то в боята варира значително. Ясно се разграничават два различни кафяви пигмента в зависимост от съотношението на манган към желязо. Червеният пигмент показва завишени стойности на желязо, което предполага използването само на суровини с високото му съдържание.

В допълнение към оцветяващите минерали, по време на анализа е разпозната зависимост в състава на базата на калций. Той присъства както в пигмента, така и в основата. Наличието му е основателно, тъй като богатите на калций глини са използвани за приготвяне на червената боя и повърхностния слой на самата керамика. Само в четири от пробите съотношението на калций в боята и повърхностния слой на керамичните фрагменти е много близко. В 10 от анализираниите проби калций е с повишена концентрация в пигмента в сравнение с основата, четири са с червен и шест са с кафяв цвят. Това предполага умишлено добавяне на калций съдържащи минерали при подготовката на сместа. В останалите проби калций в пигмента е с по-ниски стойности спрямо повърхностния слой, което предполага използването на глинен разтвор с ниско съдържание на калций. Спектроскопия с лазерно индуцирана плазма е елементарен анализ, поради което може само да регистрира наличие на определени химични елементи. Комбинацията с Рентгенофазовият анализ, Раман спектроскопията и

⁵ Всички налични керамични фрагмента ще бъдат анализирани по проект „Спектроскопски анализ на пигменти използвани за украса на керамика от неолита и халколита чрез лазерно индуцирана плазмена спектроскопия с (LIBS) и инфрачервена спектроскопия с преобразуване на Фурие (FTIR)“. Проекта е към фонд научни изследвания по „Конкурс за финансиране на фундаментални научни изследвания на млади учени и постдокторанти - 2022“

инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация в случая позволява да се конкретизира кои са калций съдържащите минерали.

IV.1.3.2. Бял пигмент нанесен като паста⁶

Според резултатите от анализа в белия пигмент на всички проби присъства калций. В три от тях, той е заедно със силиций (Si), което предполага наличието освен на калций съдържащ минерал и на силикати. В една проба е в комбинация с фосфор (P), което е индикатор за присъствието на апатит. В последната, калцият е в комбинация със сяра (S), което определя използването на гипс.

V.1.4. Инфрачервената спектроскопия с Фурие трансформация - резултати и обсъждане

Изследване чрез инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация до момента⁷ е направено на пигментите използвани за украса върху 27 керамични фрагмента. В част от пробите е определено наличието на калцит и кварц. В една проба са регистрирани следи от биогенен апатит⁶.

Червеният и кафявият пигмент е изследван върху 22 керамични фрагмента от района на Перник. Единайсет от тях са украсени с червена боя, десет са с кафява и един е с бихромна декорация чрез комбинация от кафяв и бял цвят. Резултатите показват наличие на кварц във всяка една проба. В състава на пигментите независимо дали са в гамата на червеното или кафявото присъстват желязосъдържащи минерали, основно хематит, в три случая има магнетит и само в една проба има магхемит. Наличието на манганит като допълнение може да подскаже използването на тъмнокафява почва - умбра (umber).

В спектрите освен цветообразуващите минерали са разпознати гипс и/или калцит. В шест от пробите липсват и двете минерални фази. Наличието на калцит може да се свърже с използването на глини с високо съдържание на този минерал. Гипсът и калцитът най-вероятно имат функцията на носещи компоненти с цел по-

⁶ Резултатите са подробно описани и публикувани в: Angelina Pirovska, Krassimira Antonova, Galina Malcheva, Vani Tankova, Kiril Blagoev. Nature and physicochemical features of the incrustated white decoration on pottery from two sites in Bulgaria, dated to the chalcolithic period (IV mill BC). - Journal of Archaeological Science: Reports 29 (2020) 102142.

⁷ Всички налични керамични фрагмента ще бъдат анализирани по проект „Спектроскопски анализ на пигменти използвани за украса на керамика от неолита и халколита чрез лазерно индуцирана плазмена спектроскопия с (LIBS) и инфрачервена спектроскопия с преобразуване на Фурие (FTIR)“. Проектът е към фонд научни изследвания по „Конкурс за финансиране на фундаментални научни изследвания на млади учени и постдокторанти - 2022“

добро закрепване към керамичната основа. Специфичните съставки имат отношение към рецептата и технологията за подготовка на боята.

V.1.5. Микроскопско заснемане – резултати и обсъждане.

Украсата с пигменти представя три различни техники на нанасяне към керамичната основа. *Първата* е чрез боя - хомогенизиран гъст или рядък разтвор, който е поставян чрез инструмент върху загладена, излъскана или полирана основа, най-вероятно преди изпичането на съда. *Вторият* е чрез паста от различни по едрина компоненти, инкрустирана в предварително подготвени конкавни нарушения върху повърхността на съда. Използвани са различни по дълбочина и ширина врязвания или жлебове. *Третият* начин на украса чрез различен от основата цвят, е използването на пигмент с прахообразна консистенция, нанасян чрез натриване върху предварително огрубена повърхност или чрез рядък разтвор след изпичането на съда (псевдоинкрустация).

Чрез макроскопски и микроскопски анализ могат се разделят три групи декорация с боя, на базата на нейните физични качества – плътност и дебелина.

I група: много тънък слой с малка плътност, нанесен преди изпичането на съда. Повърхността все още е била порьозна и е поела част от пигмента.

II група: Тънък слой с висока плътност, много добре изпечен.

III група: Дебел слой с висока плътност, нанесен като допълнителен пласт разграничаващ се от повърхността на керамиката.

IV група: Тази група обединява червен и жълт пигмент с прахообразен характер. В нея могат да се разграничат два варианта:

Първи вариант: пигментът е нанасян върху предварително изпечена и огрубена повърхност, като частиците на червения цвят са неравномерно разпределени и покриват по-голяма площ. Най-вероятно е използван допълнителен спойващ компонент, който не е запазен до днес. Червеният прахообразен пигмент е нанасян като последен етап от изработката на съда, тъй като в някои случаи покрива релефна и/или инкрустирана украса.

Втори вариант: Пигментът е нанесен върху предварително изпечена и полирана повърхност, като червеният и жълтият цвят е отделен слой. Консистенцията представя ясно как отделните компоненти не са споени в хомогенен пласт както при боята, но все пак са закрепени към съда чрез течен спойващ носител.

Чрез макроскопски и микроскопски анализ използваната бяла паста за инкрустация може да се разпредели в скала според големината на частиците и степента на спояване.

Ясно изразени отделни закръглени частици се разпознават в състава на белия пигмент, определен според археометричните анализи като биогенен апатит и арагонита. Калцитът от друга страна е с малки по-размер кристали, с плътна хомогенна зърнеста структура на пастата за инкрустиране. В пигмента подготвен за нанасяне като боя структурата е много по-фина, като не се разпознават отделни кристалчета и е постигната висока спойка. Талкът в състава на белия пигмент също има финозърнеста структура. Високо ниво на спояване се забелязва в пигмента изработен от клинохлор. Гипсът в белия пигмент също има финозърнеста структура с еднороден характер.

След микроскопско заснемане ясно се разграничават три различни по плътност и технология на нанасяне пигменти с кафяв цвят. Първи: Плътността на боята е висока и се разграничава като отделен хомогенен пласт. Втори: Плътен еднороден слой със следи от напукване, в следствие на температурна обработка. Трети: Разтвор с ниска плътност, пропит в основата.

Технологията за подготовка и нанасяне на бялата и кафявата боя според физичните си характеристики е много близка, независимо от суровината и използваните компоненти в рецептата. Като цяло използваните минерални съставки на различните по цвят компоненти, нямат отношение към вида пигмент – боя или паста. Всички са добре хомогенизирани, приведени до нужния за съответната технология на нанасяне разтвор. Единствено при боята минералните фази винаги са много фини, докато при пастата се наблюдават и по едри частици.

V.1.6. Резултатите от археометричните изследвания

В настоящата работа е застъпен мултианалитичният подход за определяне на минералния и химичен състав на пигменти използвани за украса върху керамика от неолита и халколита от България.

Силикатите и глинестите минерали като мусковит, илит, фелдшпат (плагиоклаз), серицит, албит основно се диагностицират чрез Рентгенофазов анализ. Наличието на калцит, гипс, магнетит и хематит се потвърждава в повечето случаи от всички методи за анализ, използвани в настоящата работа. Различните минерални фази на калциевия карбонат - калцит, арагонит и доломита, се

разграничат чрез Рентгенофазов анализ и инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация. Инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация има голямо значение за определянето на биогенния характер на разпознатия чрез другите методи апатит.

В повечето проби от червения и кафявия пигмент, както и от повърхностния слой на керамичните фрагменти основно са определени хематит и магнетит и по-рядко магхемит, хаусманит, гьотит, илменит, пиролузит, манганит. Тъй като спектърът на желязосъдържащите минерали и тези с манган са близко разположени, рядко може да се разграничат един от друг. В този случай от значение е химичният състав на пигментите предоставен от лазерно индуцирана плазмена спектроскопия. Там най-ясно се разграничават отношенията на нивата на желязо и манган, като това може да се използва за определяне на използвания цветообразуващ минерал в пигмента.

За изработка на белия пигмент са търсени минерали с близки физични качества. Всички те са широко разпространени в природата, лесно разпознаваеми и достъпни, което улеснява добиването на суровина. Вероятно прахообразният пигмент е размиван до желаната гъстота с цел по-лесно нанасяне. Липсата на данни за наличието на други неорганични компоненти предполага използването на воден или органичен носител. Минералите, използвани като основа за изработката на пигменти са кварц, илит и фелдшпати в техните разновидности. Те са едни от най-разпространените скалообразуващи минерали в земната кора, като присъстват в състава на глините. Добивани са най-вероятно от глинести разтвори и утайки, отделени в процеса на подготовка на глината за керамично производство. Калцитът, понякога в комбинация с доломит е използван по цялата територия на днешна България. Той е често срещан и лесно разпознаваем минерал, който отговаря на изискванията на грънчарите за постигане на бял цвят и плътност. Добавянето или използването на други съставки като гипс, талк, апатит и арагонит показват нови тенденции в техниката на изработка, познания на грънчарите за минералите и техните свойства и желание за иновативност.

Според резултатите от анализите в състава на червения и кафявия пигмент присъства калцит и/или гипс. Тези минерали са умишлено добавян компонент с цел по-добра спойка.

Микроскопското заснемане ясно показва различна технология на нанасяне на боята. Рецептата не е зависила от техниката на нанасяне. Единствената основна разлика е в едрината на минералните частици. Типологията на пигментите използвани за украса на керамични съдове се определя от физичните свойства на пигмента. Първото ниво на типологията разграничава два вида пигмент – разтвор и механична смес. Субстанцията е хомогенна с еднородни частици. Разтвора се характеризира според своята плътност – ниска и висока. Механичната смес се разделя на две поднива според големината на частиците – финозърнеста и едрозърнеста. Към разтвора с ниска плътност спадат бяла, червена и кафява боя нанасяна върху предварително загладена изсъхнала до „кожа“ повърхност. Към разтвора с висока плътност спадат бяла, червена и кафява боя нанасяна върху предварително загладена и изсъхнала повърхност. Тук се разграничават две техники. В единия случай пигмента е „внедряван“ в основата, след което украсената повърхност е полирана. В другия случай боята е нанасяна върху вече полирана повърхност и е отделен пласт. Към механичната смес с финозърнеста структура спада бял, жълт и червен пигмент, нанесен чрез различни техники. Бялата паста е използвана за запълнител на предварително подготвени тесни или широки, плитки или дълбоки врязвания върху повърхността на съда - инкрустация. Червения прахообразен пигмент е нанасян върху малки или големи площи от предварително огрубена повърхност, най-вероятно след изпичането на съда - псевдоинкрустация. Бяла, жълта или червена прахообразна смес е нанасяна върху предварително полирана изпечена повърхност, като е използван носител за прикрепване. Към механичната смес с едрозърнеста структура спада бяла паста използвана за инкрустация в предварително подготвени орнаменти.

V. Пета глава: Дискусия: техника и технология на колористичната украса през неолита и халколита в България

Процесът на колористичната украса преминава през няколко етапа:

- добиване на необходимата суровина;
- подготовка на пигмента;
- декорация - в този етап се отнася подготовка на основата (заглаждане, изсъхване до ниво „кожа“, полиране, огрубяване, отнемане и вдълбаване

на тесни или широки, дълбоки или плитки улеи и жлеbove), нанасяне на пигмента;

- заключителен етап – заглаждане, полиране, изпичане.

V.1. Суровини за изработка на пигменти

Резултатите от интердисциплинарните изследвания показват значително разнообразие в използваните минерални суровини за подготовка на белия пигмент за украса на керамични съдове през неолита и халколита на територията на България. От друга страна тъмните цветообразуващи минерали представят една консервативност и постоянство. Въпреки това рецептата за подготовка на багрилата разкрива различни познания и технология.

V.1.1. Бял пигмент (Карта 1 и 2)

Поставяйки резултатите на картата на Югоизточна Европа ясно се разграничават няколко зависимости в използваните минерални суровини за изработка на бял пигмент.

Първо: Основна суровина за подготовка на белия пигмент на Балканския полуостров е калцитът. Той е използван като паста за инкрустация и като боя за рисуване върху керамични съдове, независимо от културните граници, географски райони и хронологическия период. На север от поречието на река Дунав, калцит рядко присъства в състава на пигментите. Там, както показват изследванията до момента са използвани основно каолинови глини, като през късния халколит се усвоява техниката чрез апатит.

Второ: Регистрираният апатит в състава на белия пигмент, до момента е използван само в подготовката на паста за инкрустация. Най-ранно датираната проба е от късния неолит на територията на Сърбия. Част от анализиранияте керамични материали имат култово предназначение. В следващия период – ранен халколит, тази технология се разпространява в територията на север от река Дунав. В Унгария през късния халколит стрити кости се използват в района на Корос, като технологията се запазва и в следващия период в района на Ворс – култура Костолац (ранен бронз по българската периодизация). На север от долния Дунав, апатитът се замества от каолинови глини. От територията на България до момента има открити само два фрагмента с инкрустация от апатит и те са в Северна България. Най-вероятно технологията или самите керамични съдове са

привнесени от района на север от река Дунав. За определяне на местния или вносният характер на керамиката е нужно да се направят друг вид анализи.

Трето: В състава на бялата паста от територията на България се открива гипс. Съпътстващите минерали са характерни за отделянето на различни рецепти. В България той е самостоятелно или в комбинация с калцит. Белият пласт върху керамиката от Тесалия (Гърция) представя друга техника, освен това там е регистриран селенит. В Северна Унгария през ранния халколит, има основно предпочитания към използването на каолин. Това поставя гипсът като специфична суровина, която се използва основно в България. Тук гипсът се използва през ранния неолит и ранния халколит, като са разпознати няколко рецепти според съпътстващите минерални фази (калцит, басанит, барит). Изследването на по-голямо количество керамични фрагменти с украса от бял пигмент от територията на България, може да даде много добра основа за проследяването на тази специфична техника в регионален и хронологичен аспект.

Четвърто: използването на арагонит, представя нова техника за изработка на белия пигмент, като за суровина са използвани стрити черупки. На базата на получените резултати само от една единствена проба е трудно да се направят по-значителни изводи. Само в състава на белия пигмент върху още един керамичен фрагмент е регистрирано присъствието на мидени черупки. През този период – втората половина на V – първата половина на IV хил. пр. Хр. в състава на керамичните съдове от района е използван такъв опостнител. Материалът принадлежи на култура Люблин-Волхиниан (класическа фаза). Фрагментът от Козарева могила, Бургаско е датиран в самия край на късния халколит. В тестото на част от керамиката открита в селищната могила има фрагменти със счупени мидени черупки като опостнител. Възможно е тази идея да е използвана да се подготви бял пигмент. Само събирането на повече данни и изследването на по-голямо количество материали от района може да даде повече информация.

Пето: Друга специфична особеност през ранния халколит е използването на клинохлор. В археологическия обект край село Могилово, централна Тракия, той е самостоятелно използван, докато в един фрагмент от същия период (среден халколит) открит в селищна могила Бъзовец край Русе, той е в комбинация с калцит. Наличието на клинохлор най-вероятно е опит за търсене на нови видове

суровина от страна на майсторите грънчари. Допълнителни по-обстойни интердисциплинарни изследвания ще дадат яснота по въпроса.

Шесто: От Югоизточна Европа са разпознати каолин, олово и диатомит, които до момента не са открити като компонент в състава на белия пигмент от територията на България.

*

Въпреки предпочитанието в използването на калцит за изработка на белия пигмент на Балканите, наличните данни, показват интереса на грънчарите към иновации и нововъведения. Те са плод на самостоятелни опити в търсене на други суровини. Това показва находчивост и склонност към експериментиране. Откритите минерали в състава на белия пигмент показват сходства във физическите си свойства, както и в общия си вид. Грънчарите са търсили скали с определен цвят и твърдост. Използването на мидените черупки (арагонит) и кости (хидроксиапатит) представят коренно различна гледна точка за изработка на пигменти.

V.1.2. Червен и кафяв до черен пигмент (Карта 4 и 5)

Резултатите от интердисциплинарното изследване показват използването на глинен разтвор като носител. Имайки предвид химичният и минерален състав, са търсени различни видове глини, които са носители на цветообразуващите минерали. Червените са богати на железни оксиди, докато кафявите имат в състава си манганови примеси (умбра). Тези компоненти са широко разпространени и лесно достъпни. Наличието на калцит и/или гипс в червената и кафявата боя представя използването на две различни рецепти за подготовката, както на червения, така и на кафявия пигмент.

V.2. Подготовка на пигмента

Физичните качества на избраната суровина предполагат предварителна обработка с цел подготовка на желанния пигмент. Според микроскопските анализи пигментите са с еднородна структура, размер на частиците и са хомогенизирани. След добива на суровина и смесването на различните компоненти, преминава етап на стриване до определена едрина. След получаването на сухата механична смес, грънчарят е пристъпвал към привеждането и до течен разтвор, чрез воден или органичен разтворител и носител. Този етап от подготовката на бялата боя най-вероятно е извършван непосредствено преди нанасянето ѝ върху керамичната

повърхност. Възможно е предварително подготвени сухи смеси да са съхранявани до момента на тяхното използване като разтвори. Естеството на бялата боя и начинът на закрепване предполагат изпичането ѝ да е в следствие на изработката на керамичния съд. Инкрустацията на бялата паста най-вероятно е последващ етап, след като съдът вече е бил готов.

Червеният и кафявият до черен пигмент в различни нюанси, нанасян като боя, следва друг процес на подготовка, в сравнение с белия. Основната суровина за подготовката им е глина. Първият етап е събирането на избраната глина. Следва промиване, прецеждане и утаяване, до получаване на чист от едри частици разтвор с течна консистенция. Такъв материал е подготвян в процеса на обработка на глината и самата изработка на керамичните съдове. Възможно е пречистеният глинен разтвор да не е предварително подготвян за нанасяне, непосредствено преди украсяването, а в по-ранен етап. След като материалът вече е бил наличен, той е съхраняван до момента на неговата употреба. Откритите късове от червен пигмент в някои археологически обекти дават основание да се предположи, че начинът му на съхраняване е в твърдо състояние. Най-вероятно са използвани и двете техники за подготовка на пигментите с червен до кафяв или черен цвят. Данните от анализите показват, че в червения и кафявия пигмент са добавяни умишлено калцит и/или гипс. Това предполага още една стъпка в процеса на подготовка на тъмните пигменти. Липсата им в късовете суровина поставя добавянето им в един по-късен момент, най-вероятно при подготовката на течния разтвор преди нанасяне. Умишленото добавяне на тези минерални фази, най-вероятно се дължи на техните физични свойства. Те играят ролята на слепващ, спойващ компонент. Различният нюанс на червената боя, може да се дължи на съотношението на хематита спрямо гипса или калцита.

V.3. Декорация

За нанасянето на различните видове пигменти, повърхността на съда е подготвяна по съответен начин. Разграничават се две техники в украсата чрез боя, независимо от цвета. Тя е нанасяна върху загладена, изсъхнала до „кожа“ повърхност, след което се е преминавало към полиране, както на неукрасената, така и на декорираната част. Втората техника включва рисуване върху вече полирана основа, при което гъстата боя остава като допълнителен пласт.

Украсата с боя е заключителният етап в подготовката на керамичния съд преди изпичане. Това ясно си проличава от напукването на слоя от тъмен пигмент, в резултат от различната свиваемост на отделните слоеве по време на температурна обработка.

Бялата паста е инкрустирана в предварително подготвени негативни нарушения, най-вероятно след изпичането на съда. Украсата с червен цвят в комбинация или не с бяла инкрустация може да се постигне чрез две различни техники. В единия случай е използвана стрита на прах суровина, която е добавяна към течен разтворител с цел лесно нанасяне и покриване на определената зона. Под микроскоп ясно се вижда, как пигментът е запълнил само негативните релефни участъци, като този ефект може да се постигне чрез натриване на суровина в твърдо състояние (псевдоинкрустация). В няколко случая, пигмент с прахообразна консистенция е нанесен като отделен слой върху предварително полирана или загладена повърхност, но пак след изпичането на съда. Много вероятно е да са използвани органични добавки, които да имат спойващ ефект, за да може пигментът да се закрепва към основата.

Определените техники за украса с пигменти върху керамика от неолита и халколита представят разнообразие, което до някаква степен се определя от търсения ефект. За да се изгр.и и проследи специфична териториална, хронологична или културна тенденция е нужно да се събере повече информация.

V.4. Изпичане

Данните от анализите предоставят информация относно минералния състав на пигментите. Те от своя страна са показателни за максималната температура, на която са подложени. Микроскопският анализ и структурата на пигмента нанесен като боя (спичане, напукване, аморфизиране) показват, че е подложен на термична обработка. Данните от изследванията на пастата използвана за инкрустация показват, че най-вероятно тя е нанасяна след опалването на съда. Различава се зърнеста структура и липса на слепване. Трябва да се има предвид и възможността отделните компоненти да са подлагани на температурна обработка по време на подготовката на пигмента. Към момента минералните фази и техните разновидности могат да бъдат показателни само за температурата на изпичане.

Заклучение

Настоящата работа е първото интердисциплинарно изследване на пигменти от такъв мащаб у нас, чрез прилагането на инструментални методи. Изследвани са 144 керамични фрагмента от 28 археологически обекта. Представени и използвани са четири различни метода за анализ, чрез които е определен минералният и на някои проби химичният състав. За изграждането на единна база данни и улесняване на съпоставката на минералния и химичен състав на пигментите от България е нужно да се изготви и прилага единна методология, която да се използва от всички колективи. Настоящото изследване предлага за използване една разработена вече методология.

Анализираните проби, въпреки че са представители на повечето култури от неолита и халколита на територията на България, са една много малка извадка. Необходимо е да се изследват повече материали от основните многопластови праисторически селища като Гълъбник, Юнаците, Чавдар, Кременик, Слатина, Българчево и други. Така ще може да се проследи развитието, не само в хоризонтална, но и във вертикална посока. Има ли промяна в рецептата в един единствен обект през различните хоризонти на обитаване? Различава ли се минералният състав на пигментите използвани за декорация в един малък микрорайон, както и в отделните културни зони? Една и съща ли е технологията на изработка на различните цветове гами през отделните периоди на праисторията?

Тенденциите в техниката на украсата съпоставени по териториални и хронологични критерии позволяват да се разграничат отделни технологични групи. Настоящата работа ясно показва значимостта на този аспект в техниката и технологията на колористичната украса в праисторията.

Резултатите от настоящата работа показват разнообразен минерален състав на пигментите използвани за украса на керамика през неолита и халколита. Украсата с инкрустация на бяла паста продължава да се използва през бронзовата и ранножелязната епохи. В съседните страни археометричните изследвания ясно показват разнообразие в минералния състав на пигмента. Нужно е да се направят анализи и от територията на България за определяне на рецептата на бялата паста

използвана за инкрустация през различните етапи от бронзовата и ранножелязната епоха.

До момента от територията на България са анализирани само пигменти използвани в украсата на керамични съдове. Сред археологическите материали се откриват късове суровина, прахообразна консистенция съхранена в малки керамични съдчета, рисувана украса върху стенни мазилки, боя с различен цвят върху култови фигурки, инкрустация от бяла паста и псевдоинкрустация с червен пигмент използвани за декорация на култови масички, червен пигмент използван в погребални практики. Има ли различие в пигментите украсяващи утилитарни и култови предмети? Същият минерал ли се използва в погребалните практики? За момента на тези въпроси и на още много други не може да се отговори.

Публикуването на резултатите и по-мощните проучвания в тази насока, както и преминаването на съвременните политически граници е в основата на придобиване на по-пълна информация относно керамичното производство през праисторията в Югоизточна Европа. С настоящата работа даваме своя принос към попълване на картата за използваните суровини и техники в декорацията чрез пигменти от територията на България и поставяме много нови въпроси пред археологическата колегия.

Автосправка за научните приноси в дисертационния труд

Дисертационният труд е посветен на археометрично изследване на неорганични пигменти използвани за украса на керамика от неолита и халколита от територията на България. Използван е мултианалитичен подход, като са избрани четири физико-химични метода – Рентгенофазов анализ, Раман спектроскопия, инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация и лазерно индуцирана плазмена спектроскопия.

1. Събрани са 144 керамични фрагмента от 28 археологически обекта, от които са подготвени проби за археометричен анализ. До момента това е най мащабното проучване на пигменти от територията на България.
2. Направен е преглед на състоянието и проблемите на проучванията по темата на изследването за Югоизточна Европа. Представена е за първи път в България работеща методология за изследване на пигменти върху керамични материали.
3. Извършена е Раман спектроскопия и са анализирани получените спектрограми.
4. Обработени са резултатите от различните физикохимични изследвания. Направен е синтез и анализ на получените данни, като са поставени в археологически контекст.
5. Определени са основните цветообразуващи минерали, както и носещите компоненти. Изведени са регионални особености и са разграничени характеризиращи елементи, които представят различни рецепти в подготовката на пигментите.
6. Установени са различни технологии за украса с пигменти през неолита и халколита от територията на България.
7. Изработени са карти показващи обектите и основните минерали използвани за подготовка на пигменти от неолита и халколита от Югоизточна Европа и в частност от България.
8. Представени са възможните насоки за последващи археометрични изследвания на пигменти използвани през праисторията.

Списък на публикациите по темата на дисертацията:

Статии:

1. Atanassova, V.; Tankova, V.; Mihailov, V.; Pirovska, A. Spectroscopic Study of White Pigments in the Decoration of Neolithic Pottery in the Region of the Thracian Valley, Bulgaria. *Minerals* 2024, 14, 152.
<https://doi.org/10.3390/min14020152>
2. Пировска, А. Характеристика на белия пигмент използван за украса чрез инкрустация и рисунка върху керамика от неолита и халколита (археометрично изследване). - Българско е-Списание за Археология *Supplementa*, 8, 2021, 19–32.
Available at: <https://be-ja.org/index.php/supplements/article/view/249>
(Accessed: 14 March 2024).
3. Pirovska, A; Antonova, K.; Malcheva, G.; Tankova, V.; Blagoev, K. Nature and physicochemical features of the incrustrated white decoration on pottery from two sites in Bulgaria, dated to the chalcolithic period (IV mill BC). *Journal of Archaeological Science: Reports* 29, 2020, 102142.
<https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2019.102142>

Постери:

1. Tankova, V.; Atanassova, V.; Mihailov, V.; Pirovska, A. Combined spectroscopic approach for the characterization of pigments used in prehistoric pottery from the region of Western Bulgaria. Представен на IX International School and Conference on Photonics – PHOTONICA 2023, Belgrade, Serbia.
2. Pirovska, A. Technique of decorating with white pigment on pottery dated to the VI-IV mill. BC. Представен на 6th Balkan Symposium on Archaeometry (6th BSA). Narodni Muzej Slovenije - Ljubljana, Slovenia.

Участие в конференции:

1. 17-20 ноември 2017 г – Участие в международна докторантска конференция Филови четения – Балканска Археология. Софийски университет Св. Климент Охридски – София, България. Участие с презентация на тема: White Pigments Used for Inlay and Painting on Pottery Dated Back to the Neolithic and Chalcolithic Period (Archaeometric Study).

2. 25-28 септември 2018 г. – Участие в Sixth Balkan Symposium on Archaeometry (6th BSA). Narodni Muzej Slovenije - Ljubljana, Slovenia.
 - 2.1. Участие с презентация на тема: Red, Brown, Black – The Colors of Pigments used for decoration on pottery dated to the V-IV mill BC (Archaeometric study).
 - 2.2. Участие с постер на тема: Technique of decorating with white pigment on pottery dated to the VI-IV mill BC (Archaeometric study).
3. 2022 г. Подготовка на презентация на тема: Spectroscopic investigation of the pigments used for the decoration of Early-Neolithic pottery from the region of Pernik, Western Bulgaria в съавторство с Вани Танкова, Валентин Михайлов, Виктория Атанасова. Приета за участие и представена на Eight Balkan Symposium on Archaeometry (8th BSA), Belgrade, Serbia – 3-6 октомври 2022 г.

Рецензии:

4. 2022 г. рецензент на статия: Vasile Opreș, Alin Velea, Mihail Secu, Arpad-Mihai Rostas, Angel-Theodor Buruiană, Corina-Anca Simion, Dragoș-Alexandru Mirea, Elena Matei, Cristina Bartha, Mădălina Dimache, Cătălin Lazăr. 'Put variety in White': Multi-analytical investigation of the white pigments inlaid on Early Chalcolithic pottery from Southern Romania. Journal of Archaeological Science: Reports, Volume 42, 2022, 103402, ISSN 2352-409X
<https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2022.103402>

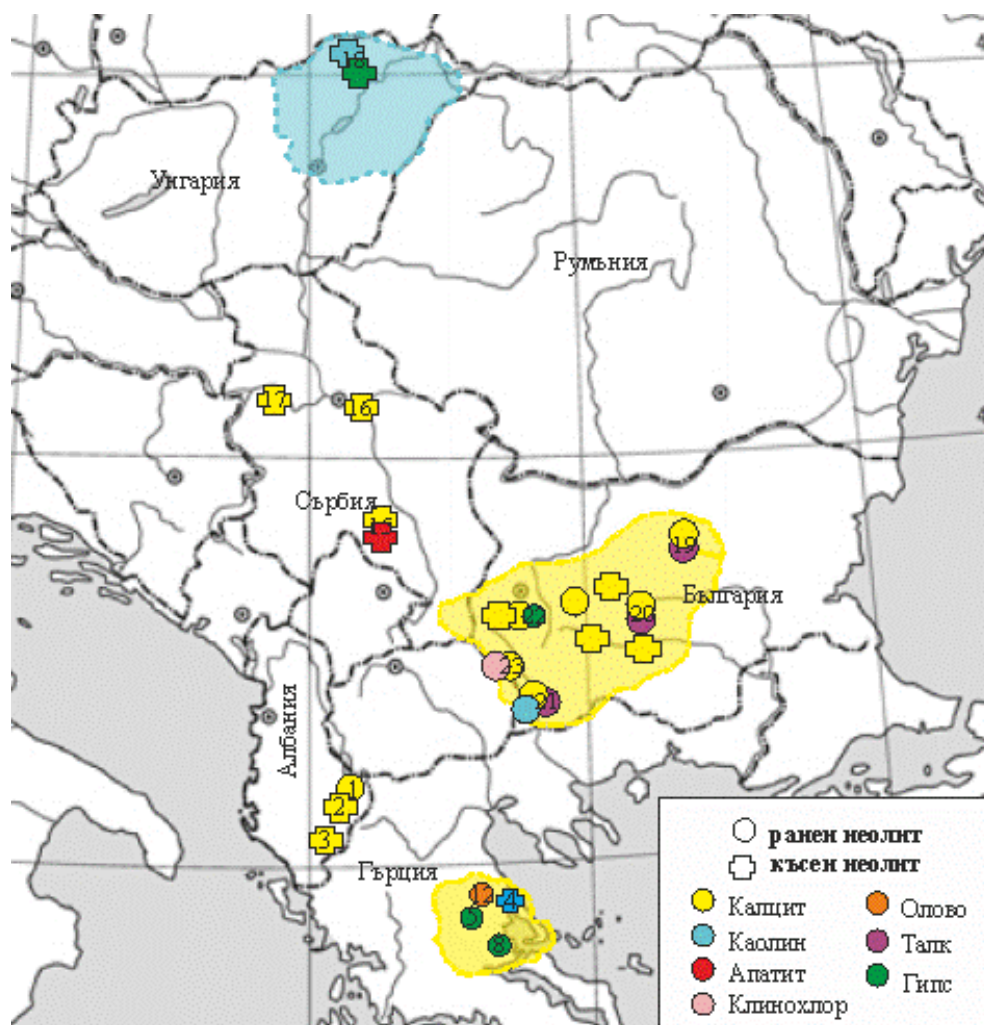
Проекти:

1. Май 2017: Подготовка и кандидатстване с проект „Интердисциплинарни изследвания на пигменти върху керамика /VI-II хил. пр. Хр./“ към фонд Научни изследвания към Софийски университет „Св. Климент Охридски.“
2. Ноември 2022: Подготовка и кандидатстване, последващо одобрение на проект: "Спектроскопски анализ на пигменти използвани за украса на керамика от неолита и халколита чрез лазерно индуцирана плазмена спектроскопия (LIBS) и инфрачервена спектроскопия с преобразуване на Фурие (FTIR)". Проектът е към Фонд научни изследвания по "Конкурс за финансиране на фундаментални научни изследвания на млади учени и постдокторанти - 2022".

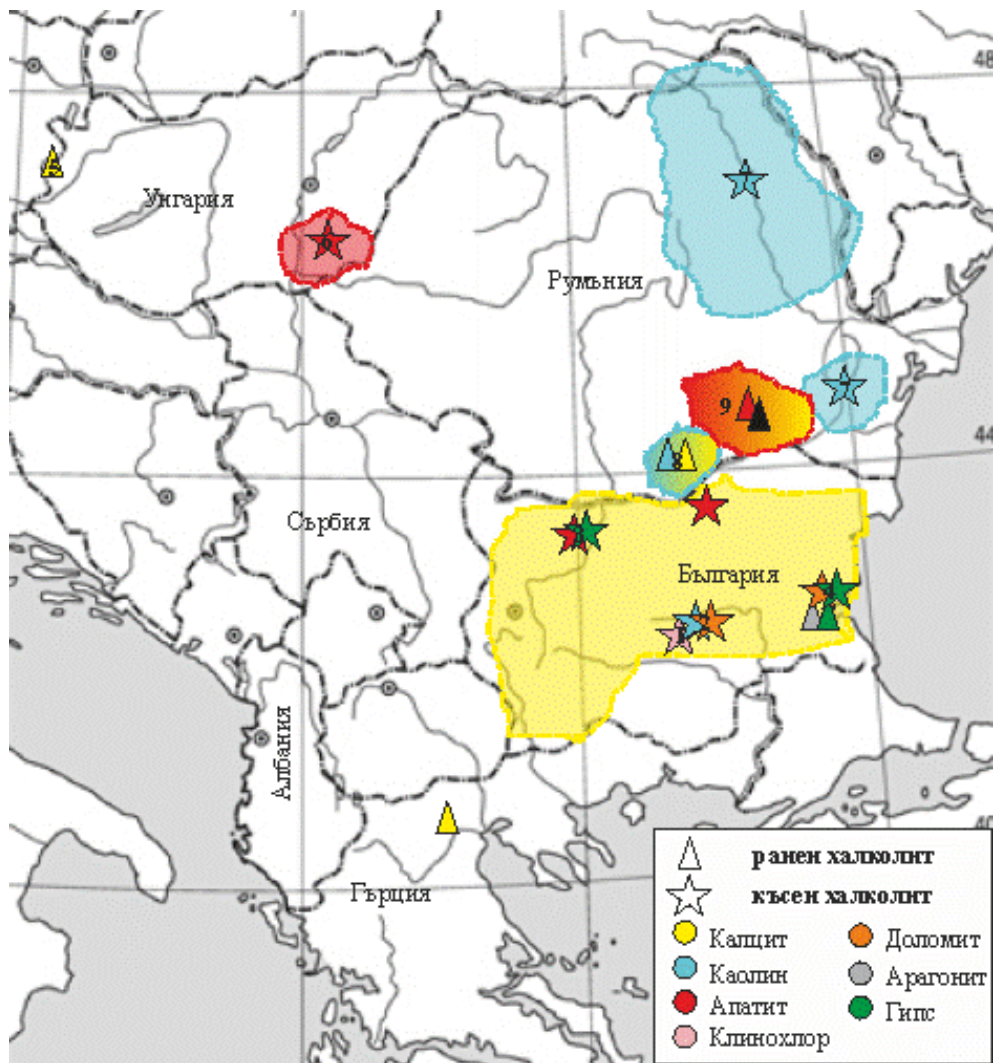
Благодарности:

Изказвам благодарност на доц. Георги Мавров за подкрепата. Изказвам своята благодарност към всички колеги, които ми предоставиха материал за изследване. Благодаря на проф. Филип Мачев, за търпението и подкрепата през целия период на подготовка и написване на дисертационния труд. Изказвам благодарност на колегите от Института по физика на твърдото тяло към БАН, с които създадохме научна група за интердисциплинарни изследвания на археологически материали. Изказвам благодарност на доц. Явор Бояджиев за насоките и коректурата на заключителния текст на дисертацията. Благодаря на доц. Даниела Стоянова за подкрепата и превеждането през административия процес за защита на дисертационния труд.

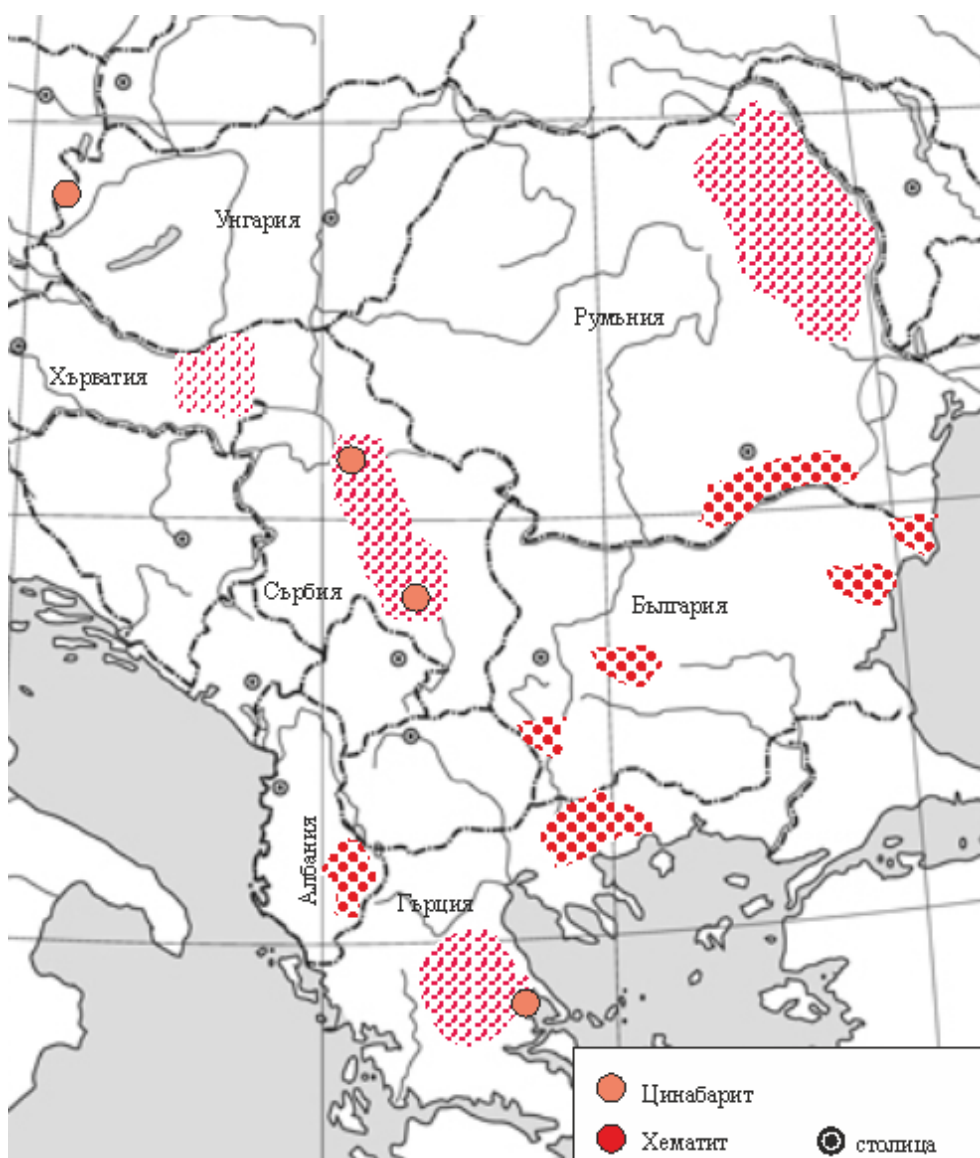
Приложения:



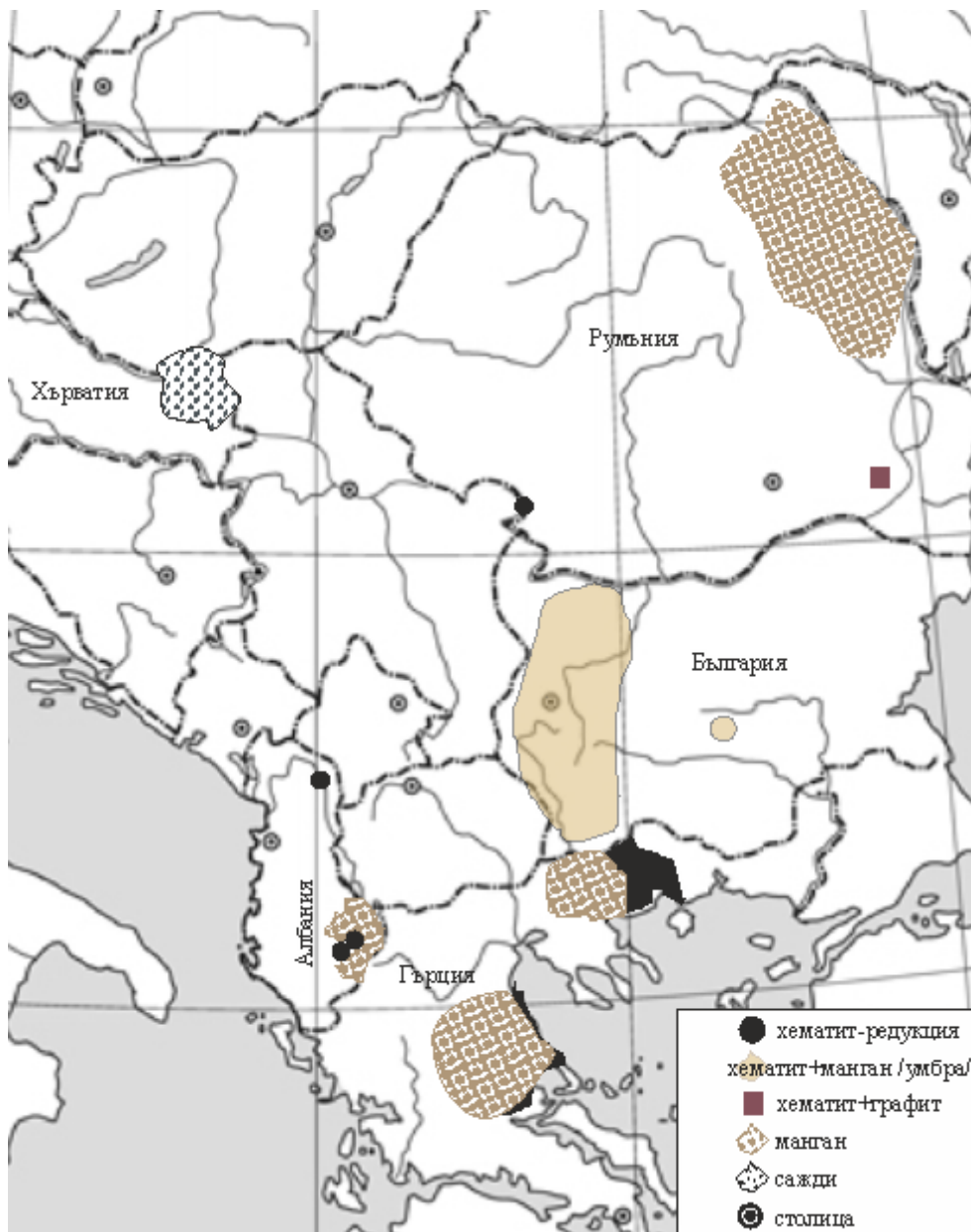
Карта 1. Основни цветообразуващи минерали в белия пигмент използван за украса през неолита в Югоизточна Европа.



Карта 2. Основни цветообразуващи минерали в белия пигмент използван за украса през халколита в Югоизточна Европа (номерацията е според Таблица 25)



Карта 3. Основни цветообразуващи минерали в червения пигмент използван за украса през неолита и халколита в Югоизточна Европа



Карта 4. Основни цветообразуващи минерали в кафявия и черния пигмент използван за украса през неолита и халколита в Югоизточна Европа