

ОБОБЩЕН НАУЧЕН ОТЧЕТ

на гл. ас. д-р Вани Танкова, ръководител на проект по договор № КП-06-М68/1, с ФНИ за извършената научна дейност в рамките 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)“

1. Увод

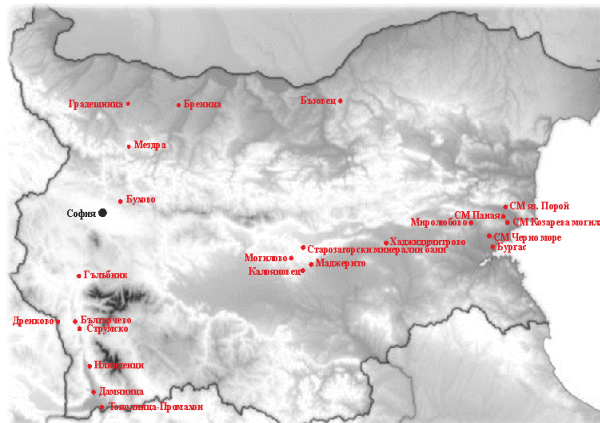
Керамиката е най-масово откриваният археологически материал през всички епохи. От нея може да се извлече най-много информация за технологичните възможности на дадената културна група, както и модните тенденции на времето си. Водещ елемент в регионализацията и извеждането на културни особености на територията на Балканския полуостров в праисторията е колористичната украса на керамичните изделия. Минералните пигменти, използвани за декориране на керамика, са внимателно подбирани от грънчарите, за да отговарят на специфични критерии, като желан цвят, плътност, достъпност до суровини и лекота на обработка. Археометричните анализи служат като основно средство за определянето на минералния състав на пигментите тъй като това не може да се осъществи само чрез визуална проверка.

През последните две десетилетия все по-често се публикуват археометрични анализи от различни държави от Югоизточна Европа но много рядко те се съотнасят със съседните територии. Тази тематика се развива все повече и се натрупват данни, които въпреки празните зони вече предоставят възможност за над регионален анализ на използваните суровини за подготовка на пигменти през неолита и халколита. Археометричните изследвания на материали от територията на България ще допълнят тези данни за използваните суровини и рецепти. Събраната информация ще спомогне проследяването на разпространението на технологията на колористична украса през различните периоди на късната праистория в Югоизточна Европа.

До момента изследванията на колористични украси от територията на България са насочени предимно към териториалното и хронологично разпространение, типология и стилистичен анализ, докато анализите на използваните минерални пигменти за декорация са твърде спорадични. Това обуславя нашата мотивация за провеждането на настоящото археометрично изследване на минерални пигменти.

Основната цел на проекта е с помощта на спектроскопски аналитични техники (лазерно индуцирана плазмена спектроскопия (LIBS) и инфрачервена спектроскопия с преобразуване на Фурие (FTIR)) да се изследват белите, червените и тъмните (кафяво до черни) пигменти използвани за декориране на керамични съдове от територията на България от неолита и халколита. В това археометрично изследване LIBS и FTIR се използват като валидиращи и взаимно допълващи се техники. LIBS служи за определяне на елементния състав на пигментите, а FTIR - за определяне на молекулния състав. Данните получени от LIBS анализите са статистически обработени със анализ на основните компоненти (Principal component analysis - PCA) с цел фрагментите да бъдат класифицирани според приликите и разликите в елементния им състав.

От предоставените керамични фрагменти за анализ бяха селектирани приблизително 120 броя от 20 археологически обекта от различни географски зони на България обхващащи две епохи – неолит и халколит. На фигура 1 е показана картата на България с обозначени находищата, от които са предоставени фрагментите за настоящото изследване.



Фиг. 1 Карта на България с обозначени археологическите обекти, от които са предоставени керамични фрагменти за анализ.

2. Използвани техники

2.1 LIBS

За елементен анализ на пигментите с LIBS изследваният фрагмент се облъчва с лазерен импулс (Nd:YAG лазер, генериращ на основната дължина на вълната $\lambda=1.064 \mu\text{m}$ с продължителност на импулса $\tau=10 \text{ ns}$), който се фокусира върху повърхността. При процеса на облъчване се изпарява микронна част от материала, при което се получава плазмен облак съдържащ свободни електрони, йони с различна степен на йонизация, атоми и молекули от облъчения материал. Светлината излъчена от плазмата по време на процесите на рекомбинация и релаксация се улавя с помощта на оптично влакно и се пренася до системата за регистрация състояща се от Echelle спектрометър и ICCD детектор. С генератор на импулси се задава времето между аблацията и регистрацията и времевия прозорец за регистрацията. За насочване на лазерния лъч и контрол на енергията се използва оптична система състояща се от фокусираща леща, отслабител на енергията, светоделителна пластина и фотодиод.

Експерименталната установка беше предварително калибрирана по дължина на вълната и по интензитет. За оптималното изпълнение на изследванията бяха направени пробни измервания за подбиране на експериментални параметри, при които се получава най-добро съотношение сигнал/шум на регистрираните спектри и същевременно се гарантира, че декорацията няма да бъде пробита.

Поради липса на подходящи стандартни образци анализите бяха ограничени само до качествен и полуколичествен.

Резултатите от LIBS са статистически обработени с PCA. Като входни данни за провеждането на PCA са използвани интензитетите на определени спектрални линии от всеки детектиран елемент.

2.2 FTIR

За определяне на различните химични функционални групи в пробите е използван FTIR в режим на нарушено пълно вътрешно отражение (ATR) с помощта на спектрометър Perkin Elmer Spectrum Two, оборудван с аксесоар PIKE GladiATR (монолитен диамантен ATR кристал, Pike Technologies). Пробите са прахообразни, поставени директно върху диамантения кристал под натиск. Спектрите са получени в средната инфрачервена област $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, чрез усредняване на 32 интерферограми с разделителна способност 4 cm^{-1} . Средният ИЧ честотен диапазон ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) е най-често използваният, тъй като повечето вещества поглъщат активно в него.

3. Резултати от спектроскопските анализи с LIBS и FTIR

3.1 Бял пигмент

От всички цветове, които са били използвани за декорация на керамика през праисторията единствено бялата декорация е претърпяла модификация в техниката на нанасяне. Декорирането на керамика с бял пигмент е започнало в края на седмото хилядолетие пр. Хр. В началото на неолита белият пигмент се е нанасял под формата на боя върху предварително загладена повърхност. Към края на епохата техниката на нанасяне се е променила драстично и пигментът се е инкрустирал под формата на паста във врязани канали или дупки по повърхността на съда.

Проведен беше анализ на една група от фрагменти (13 броя) с бяла декорация от района на Тракийската низина представляващи ранния и късния неолит¹. Четири от тях (S1 – 4) са от раннонеолитен археологически обект до село Маджерито, Старозагорско, принадлежащи към култура Караново I. Тези фрагменти са декорирани с боя. Други шест (S6 – 11) са от къснонеолитната селищна могила до Калояновец и принадлежат към култура Калояновец-Караново IV. Три предмета (HD1 – 3) са от къснонеолитен археологически обект до село Хаджидимитрово, Ямболско, които се отнасят към култура Караново IV. Фрагментите S6 – 11 и HD1 – 3 са инкрустирани.

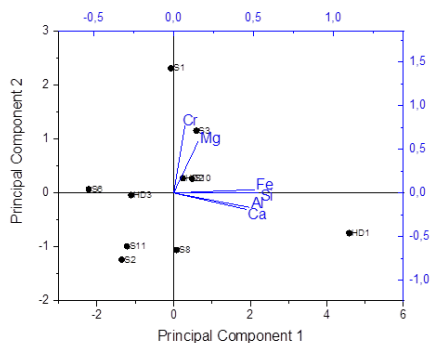
Според елементният анализ с LIBS в декорациите на всички фрагменти присъстват предимно калций, алуминий, силиций, магнезий и желязо. Също така бяха детектирани и следи от титан, стронций, барий, натрий, калий, манган, хром и литий. Основните елементи бяха детектирани във всички предмети но с различни относителни интензитети на спектралните линии, което е индикатор за различни концентрации на елементите. Определяйки интензитетите на избрани спектрални линии излъчени от всеки елемент беше направен полуколичествен анализ. Установено беше, че във всички спектри получени от белите декорации преобладаващият елемент е калцият, следователно за бял пигмент са използвани калций-съдържащи минерали.

На базата на резултатите от полуколичествения анализ беше проведен статистически анализ с цел фрагментите да бъдат класифицирани според приликите и разликите в елементния им състав.

Въпреки че резултатът от анализът с PCA не показва ясно клъстериране на фрагментите, все пак три от тях се открояват от останалите (фиг. 2). Единият предмет (HD1) се отличава с най-високо съдържание на алуминий, силиций, желязо и калций в сравнение с останалите, от което се

¹ Подробно описание на археометричното изследване и получените резултати на бели пигменти от ранния и късния неолит от района на Тракийската низина може да прочетете в: <https://doi.org/10.3390/min14020152>.

допуска, че в този предмет освен повишено количество на калций-съдържащ минерал има и повишено съдържание на алуминосиликати. Другите два фрагмента (S1 и S3) се открояват от останалите с повишено съдържание на магнезий и хром. От тук се направи допускане, че в тези два предмета има повишено съдържание на магнезий-съдържащ минерал.



Фиг. 2 PCA графика на първите два компонента – PC1 и PC2 получена от статистическия анализ на резултатите от LIBS анализа.

Според молекулните анализи с FTIR във всички фрагменти присъства калцит (CaCO_3), с което се потвърждава резултата от LIBS анализа за наличие на калций-съдържащи минерали. Идентифицирани са също и глинести минерали, кварц, фелдшпати и метални окиси. Отличителните вибрационни спектри на талк, детектирани в проби S1 и S3, ги отделят от останалите. В три проби от къснонеолитната селищна могила Калояновец (S6, S8 и S11) са детектирани минерали с фосфатна функционална група.

Използваният спектроскопски подход ясно разкрива консервативна тенденция в състава на белия пигмент, използван за украса на неолитна керамика в Тракийската долина, по-специално в рамките на културите Караново I и IV.

Наличието на специфични добавки към белия материал за украса показва местни особености и дава възможност за регионализация и разграничаване на керамичните технологични групи. Повишеното количество магнезий в декорациите на S1 и S3, открито с помощта на LIBS и PCA, е в съответствие с идентифицирането на талк в тези парчета чрез FTIR, тъй като това е магнезий-съдържащ минерал ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). От друга страна, от хромът са детектирани само следи, но с най-високо относително количество в S1 и S3. Възможно е хром естествено да се среща в талка, тъй като по време на образуването му малки количества хром могат да заместят силиция във кристалната решетка на талка.

Наличието и на минерали с фосфатна функционална група може да се свърже с използването на хидроксиапатит като бял пигмент. Използването на този материал започва едва през периода на халколита. Хидроксиапатит е идентифициран в проби главно в южните части на Унгария и по долината на долен Дунав. В литературата има само едно проучване, което съобщава за използването на този минерал за украса в раннохалколитното селище в Бреница, Врачанско. Това се счита за нетипично за територията на България и е показател за внос на съдове от съседни територии. Въпреки това, през късния неолит на Балканския полуостров има доказателства за използването на хидроксиапатит в бялата паста за инкрустирана керамика и по-късни керамични култови предмети само в Сърбия, свързани с културата Винча. Откриването на този минерал в

инкрустираната керамика от Калояновец е единичен случай и вероятно става въпрос за внос на керамични съдове.

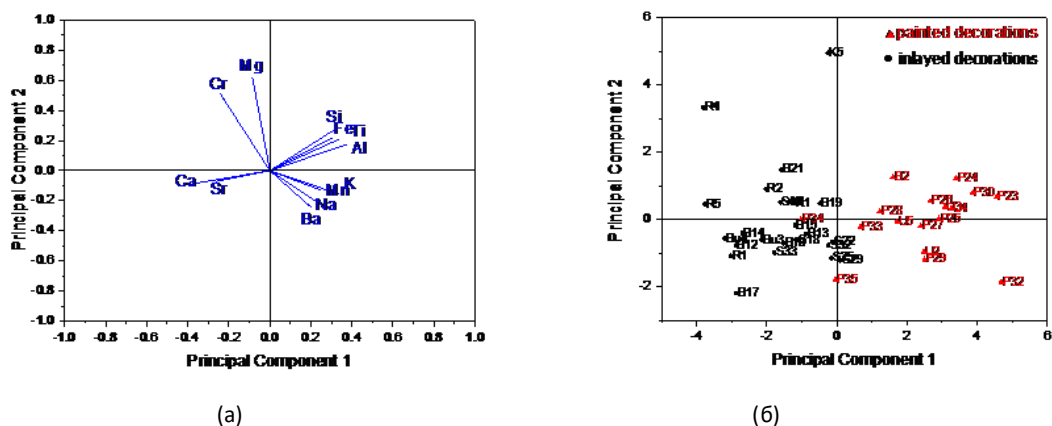
Резултатите от изследването на белия пигмент в декорациите на 13-те фрагмента от неолитна керамика от Тракийската низина показват, че основната суровина, използвана за бяла декорация през целия период, е калцит, обогатен с различни носещи материали, включително кварц, глини, фелдшпати и метални окиси. Талкът е идентифициран като добавка към калцита в боята на два фрагмента от ранния неолит. Идентифицирани са също и хидроксипатит и каолинит в къснонеолитната керамика. В този микрорегион, където една-единствена рецепта за приготвяне на бяла боя е била запазена за продължителен период, вероятно използвайки едно находище, наличието на друг тип минерален състав предполага въвеждането му от външни източници, вероятно чрез търговски пътища. Добавянето или използването на други съставки като талк и апатит разкрива нови тенденции в производствените техники, познанията на грънчаря за минералите и техните свойства и желанието за иновации. Това вероятно се дължи на търговски и културни връзки със съседните региони на север и запад.

Проведен беше анализ и на друга група от фрагменти (41 броя) с бяла декорация от 11 археологически обекта намиращи се в Югозападна, Северозападна, Централна и Източна България датирани към Неолита и Халколита². Югозападният район е представен от 16 фрагмента, датирани към периода на ранния неолит, от три археологически обекта: селищна могила при с. Гълъбник (фрагменти Р 23–35), селища при с. Дренково (фрагменти U 4, 5) и с. Илинденци. (фрагменти U 2, 3). Всички фрагменти от югозападния район са с бяла украса, нанесена под формата на боя върху червена полирана повърхност. От северозападния район са представени 10 фрагмента от два археологически обекта: Градешница – Мало поле (фрагменти В 2, 12, 13, 14) и Бреница (фрагменти В 15, 17, 18, 19, 21). Един фрагмент от този район (В 2) е датиран към ранния неолит, като украсата му е нанесена под формата на боя върху червена полирана повърхност. Останалите са датирани към ранния халколит и са украсени с бяла паста, инкрустирана върху кафяви, бежови, червени или сиво-черни повърхности. Централният район е представен от 11 фрагмента от три археологически обекта: селищни могили при с. Моголово (фрагмент S 12), Старозагорски минерални бани (фрагменти S 18, 22, 25, 29, 32, 33) и с. Бъзовец (фрагменти R 1, 2, 4, 5). Шест от фрагментите са датирани към ранния халколит, един от средния халколит, а останалите четири от късния халколит. Те са инкрустирани с бяла паста върху червени или сиво-черни повърхности. От източния регион бяха предоставени пет фрагмента от ранния халколит от три археологически обекта. От халколита са датирани фрагменти Ви 3 и Ви 4 от Миролубово и К 1 от могила край язовир Порой. Фрагменти К 5 и К 6 от Козаревска могила са датирани към ранния халколит. Всички тези фрагменти са инкрустирани с бяла паста върху черна повърхност.

Резултатите от анализа с LIBS показаха, че във всички фрагменти има основно калций, силиций, алуминий, магнезий, калий, натрий и желязо. Детектирани бяха също и титан, барий и stronций, както и следи от манган и хром.

² За повече детайли около археометричното изследване на бели пигменти използвани за декорация на неолитна и халколитна керамика и резултатите получени от него може да прочетете в: <https://doi.org/10.3390/min14070683>.

Статистическата обработка на данните от полуколичествения анализ с LIBS с PCA показва ясно разграничаване в елементния състав на рисуваните от инкрустираните фрагменти (фиг. 3 а и б). Рисуваните се открояват с повишено съдържание на алуминий, силиций, желязо, титан, барий, натрий, калий и манган, докато инкрустираните се открояват с повишено съдържание на калций и стронций. Пропорционалното повишаване на калция и стронция може да се обясни с факта, че е обичайно стронциеви йони Sr^{+2} да бъдат инкорпорирани в кристалната решетка на калциев карбонат по време на израстването му поради способността на карбонатите да взаимодействат с различни двувалентни метали. Поради тази причина допуснахме, че за бял пигмент в инкрустираните предмети е използван някой от полиморфите на калциевият карбонат – калцит, арагонит или ватерит.



Фиг. 3. Резултати от PCA базирани на нормираните интензитети на избрани спектрални линии от LIBS анализи: (а) графика показваща корелациите между променливите (детектираните елементи); (б) графика изобразяваща групирането на фрагментите според тези корелации.

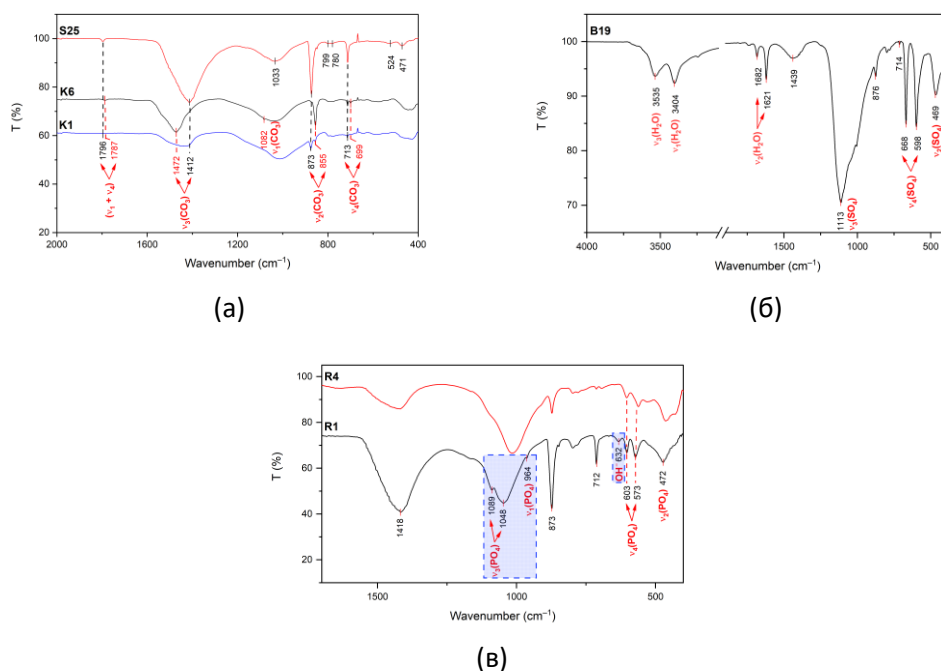
Според повишеното съдържание на алуминий, силиций, желязо, титан, калий, натрий, барий и манган, което се приписва на повечето от рисуваните фрагменти, може да се предположи, че в тях преобладават алумосиликати и глинести минерали като кварц и фелдшпати. Само два от фрагменти с рисувана декорация са групирани заедно с инкрустираните (P34 и P35). Това означава, че декорациите на тези два фрагмента имат минерално съдържание много подобно на това на бялата паста в инкрустираните фрагменти.

Само два от инкрустираните предмети не попадат нито в групата на рисуваните нито в тази на инкрустираните фрагменти и се характеризират с повишено съдържание на хром и магнезий в сравнение с всички останали фрагменти. Повишени концентрации на хром в почви, глин и седиментни скали е свързана с изветрянето на ултрамафични скали, които са относително бедни на силиций и богати на магнезий.

Молекулният анализ с FTIR разкрива характерните вибрационни спектри на различни минерали. Основният минерал, присъстващ в почти всички изследвани проби, е калцитът. Идентифициран е чрез характерните вибрационни ивици на карбонатната група (CO_3^{2-}). В някои от спектрите, главно на проби, датирани от неолита, ивицата на асиметрично разтягане (ν_3) показва леко изместване при $1440-1450\text{ cm}^{-1}$ и разширяване, което е индикатор за модифициране на

калцита в резултат на изпичане на керамиката. Това означава, че раннеолитната керамика е била декорирана преди изпичането.

Спектрите на две от пробите разкриват отличителните ивици на арагонита. Проба К6 съдържа само арагонит, докато в проба К1 има смес от арагонит и калцит. Арагонитът, подобно на калцита, е естествено срещаща се форма на калциевия карбонат. Спектралните характеристики на арагонита бяха подобни на тези на калцита, с леки промени в повечето ивици и появата на някои нови (фиг. 4а). LIBS също потвърждава наличието на арагонит чрез детектиране на сравнително силни интензитета на стронциевите спектрални линии във фрагменти К1 и К6, тъй като някои изследвания са открили връзка между концентрацията на стронций и утаяването на арагонит.



Фиг. 4. Фигура 4. Представителни FTIR спектри на избрани проби: (а) ИЧ спектрите на проби S25, K6 и K1 показват характерни пикове на калцит, арагонит и смес от двете в рамките на спектралния диапазон 2000-400 cm^{-1} . Пиковете, отбелязани в черно, се отнасят за калцит, а пиковете в червено се отнасят за арагонит; (б) ИЧ спектърът на проба B19 показва характерните пикове на гипс в спектралния диапазон 4000-400 cm^{-1} ; (в) ИЧ спектри на проби R1 и R4, разкриващи присъствието на хидроксиапатит (отбелязани в червено) в спектралния диапазон 1700-400 cm^{-1} . Характерните пикове на фосфатните (PO_4^{3-}) и хидроксилните (OH^-) групи, очертани в сините правоъгълници на R1 спектъра, липсват от R4 спектъра, което предполага значително присъствие на магнезий.

Гипс е идентифициран в четири от пробите (P26, P33, B19, Bu3) чрез основните сулфатни (SO_4^{2-}) и водни вибрационни спектри (фиг. 4б).

Три проби, датирани към ранния халколит (B17, R1 и R4), показват наличието на хидроксилапатит (фиг 4в).

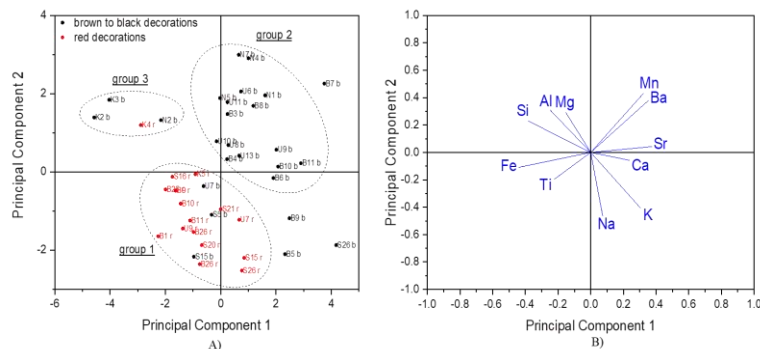
Във всички проби бяха открити различни глинести минерали чрез техните основни Si-O вибрационни ивици. Освен това, отчетливи ивици в спектралния диапазон от 600-400 cm^{-1} показват вероятното наличие на фелдшпати и железни окиси.

Резултатите от анализите на бели пигменти от неолита и халколита разкриват, че основният цветообразуващ минерал е калцит, който е комбиниран с носещи субстанции като кварц, фелдшпати и метални окиси. Въпреки че калцитът фигурира във всички декорации, между рисуваните и инкрустираните фрагменти бяха открити някои разлики. Двата вида украси се разделят основно според наличието на носеща субстанция, която преобладава в рисуваните, докато калцитът е доминиращ в инкрустираните. Освен това съставът на рисуваните декорации е относително еднообразен, докато сред инкрустираните се срещат различни минерални добавки към калцита. Добавката на гипс, хидроксилпатит или арагонит е открита в отделни инкрустирани фрагменти от различни региони на България. Добавянето на някои от тези минерални съставки отразява нововъзникващите тенденции в техниките за декорация и знанията на грънчарите за минералите и техните свойства.

3.2 Червен и тъмен (кафяв до черен) пигмент

Резултатите от LIBS анализът отново разкриват във всички артефакти, независимо дали са с червени и или тъмни декорации, наличие основно на силиций, калций, желязо, алуминий, магнезий, манган, титан, стронций, барий, натрий и калий. Във фрагментите от различни географски райони на България са детектирани и следи от елементите мед, литий или хром.

Статистическият анализ с PCA на резултатите от LIBS показва ясно разделение на червените от тъмните декорации (фиг. 5а). Повечето от тъмно украсените фрагменти са отделени от червените предимно според съдържание на желязо и титан, от една страна, и манган и барий, от друга.



Фиг. 5. Резултати от PCA. а) графика изобразяваща групирането на фрагментите според тези корелации; б) графика показваща корелациите между променливите (детектираните елементи).

Пробите са групирани в три основни групи според елементното съдържание. Група 1 включва образците с най-високо съдържание на желязо и титан. Почти всички червени декорации са групирани в тази група. Повечето от тъмните декорации попадат в група 2, която се характеризира с повишено количество манган, барий, калций и стронций. Все пак, част от тъмните декорации са групирани в група 1 с червените декорации, което е показател, че те са с сходен състав като червените. Декорациите с най-високо съдържание на силиций, алуминий и магнезий са групирани в група 3, където попадат както някои червени така и тъмни декорации. Има и такива, които не

попадат в нито една от трите групи. Те се характеризират с най-високо съдържание на натрий и калий.

Резултатите от PCA анализа ясно показват, че в червените пигменти се съдържат основно желязо-съдържащи минерали, докато в тъмните пигменти са съставени предимно от мангано-съдържащи минерали. Някои от тъмно декорираните фрагменти, обаче попадат в една група с червено декорираните. Това че някои от тъмните декорации се характеризират с повишено съдържание желязо предполага съществуването на две различни технологии за постигане на тъмен цвят.

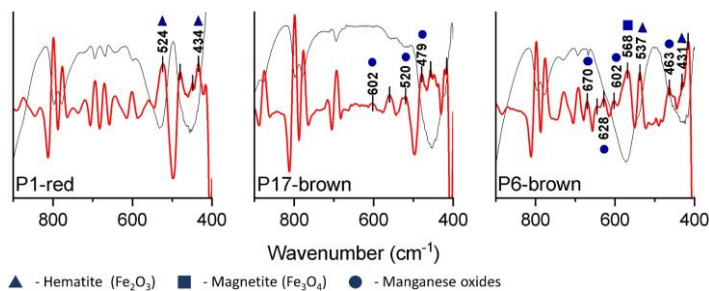
Молекулният анализ с FTIR разкри сложни и частично припокриващи се характеристични спектрални ивици, което направи тяхната интерпретация предизвикателна. В спектрите преобладаваха широки ивици, което наложи да се приложи методът на втората производна, за да спомогне за по-прецизно определяне на минералния състав (фиг. 6).

Най-открояващата се ивица е свързана със вибрационните спектри на различни силикати. Също така е регистрирано наличието и на фелдшпати.

Някои от пробите показват слаба ивица, която се приписва на основната карбонатна функционална група (ν_3 асиметрично разтягане на CO_3^{2-} йон). Това изместване се причинява от рекарбонизацията на декомпозирания по време на изпичане калцит и показва неговата слаба кристална структура.

Във всички спектри се наблюдават отличителните ивици на поглъщане на кварца, който най-вероятно не е добавян умишлено, а е присъствал в суровината. В някои от пробите чрез характеристичните спектрални ивици бяха идентифицирани следи от гипс.

Във всички червени проби е детектиран хематит (Fe_2O_3) по отличителните си абсорбционни ивици. Той служи като основен цветообразуващ минерал във всички червени пигменти. В кафявите пигменти на някои проби е детектирано наличието на различни манганови окиси, което корелира с LIBS анализа. В други кафяви пигменти, обаче са разпознати различни желязни окиси, които включват магнетит (Fe_3O_4) и магхемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Примерни FTIR спектри демонстриращи горното твърдение са показани на фигура 6.



Фиг. 6. FTIR спектрите (черна линия) и профилът на втората производна (червена линия) на някои проби, показани в спектралната област 900 – 400 cm^{-1} .

Резултатите, получени от LIBS анализа, бяха допълнени и потвърдени от резултатите от FTIR анализа. Анализът с FTIR показва, че в червените декорации цветът се дължи главно на наличието на хематит. Тъмните декорации в повечето от фрагментите се дължи на наличието на смес от

хематит, магнетит и манганови окиси, а в други фрагменти, тъмният цвят се приписва изцяло на наличието на манганови окиси³.

4. Обобщаване на резултатите от анализите в археологически контекст

Резултатите от това изследване разкриват значително разнообразие в използваните минерални суровини за изготвяне на белия пигмент, използван за украса на керамични съдове през неолита и халколита на територията на България. Минералните суровини използвани за червени и тъмни пигменти, от друга страна не са променяни през целия период.

Бял пигмент

Според наличните до момента данни от анализи на бял пигмент използван за украса на керамика от неолита и халколита, не само в България но и по цялата територия на Балканския полуостров основният използван минерал е калцит. Във фрагменти от два от обектите в България (Маджерито и Илинденци) детектирахме наличие и на талк като добавка към калцита. В предишно изследване има регистриран талк и в керамика от археологически обект край с. Джулюница. И трите обекта са датирани в ранния неолит, но принадлежат към три различни културни групи. Керамиката от Илинденци, Югозападна България се отнася към раннонеолитната културна група Кременик-Анзабегово. Обектът край село Маджерито, намиращ се в Централна южна България е отнесен към култура Караново I, а селището край с. Джулюница, Централна Северна България е към Джулюница II, който е синхронен с Караново I. Независимо от малкия брой фрагменти, в които е детектиран талк в състава на белия пигмент, добавката на този минерал може да се определи като специфична характеристика само за района на днешна Южна България и само в периода на ранния неолит. До момента не са известни други такива резултати от цялата територия на Балканския полуостров и съседните държави, през целия период обхващащ неолита и халколита. За да се потвърди това наблюдение е нужно да се направят анализи на по-голямо количество керамични фрагменти.

Във всички проби от късния неолит (от обектите край Гълъбник, Хаджидимитрово и Калояновец) въпреки различната техника на нанасяне на декорацията, е детектиран основно калцит. В предметите от Гълъбник украсата е нанесена като боя, а на останалите е инкрустирана.

През ранния халколит, продължава използването на инкрустирани с бяла паста орнаменти. От археологически обект край с. Бреница, който е отнесен към култура Вадастра IV, в две от пробите е регистриран гипс като добавка към калцита, а в една има хидроксилпатит. Данни за употребата на хидроксилпатит като бял пигмент са докладвани за културите на север от долното течение на река Дунав. Това може да определи наличието на хидроксилпатит като индикатор за културни контакти.

³ По-подробна информация за изследването на червени и тъмни пигменти от Югозападна България може да прочетете в: <https://doi.org/10.1007/s11082-024-06654-7>.

На изток се развива културна група Боян-Видра и Поляница II-III. Данните от изследванията демонстрират разнообразие в използваните минерали – калцит, каолин, хидроксилапатит. В две проби от селищна могила Бъзовец в състава на пигмента беше детектиран хидроксилапатит. Тази специфична суровина до момента се ограничава в периода на ранния халколит.

В района по Черноморието се развива раннохалколитната култура Сава, а в края на ранния халколит в Тракия се развива култура Караново V, в които също се използва инкрустирана с бяла паста украса. Според резултатите от анализите бялата паста е произведена основно от калцит, като в един фрагмент от Черноморието е детектиран и гипс, а в два предмета е детектиран и арагонит. От района на Тракия (обект край с. Могилово) освен калцита е детектиран и каолинит. Установено е, че арагонитът е с органичен произход (стрити мидени черупки) и употребата му демонстрира нова техника за изработка на белия пигмент. На базата на две проби, обаче е трудно да се направят по-значителни изводи.

Според наличните данни от анализи на бели пигменти от целия Балкански полуостров, независимо от територия, културна принадлежност и хронологичен период, калцитът е основната използвана минерална суровина. Употребата на талк е специфична особеност, ограничена само в периода на ранния неолит и в района на България.

Най-ранната датирана употреба на хидроксилапатит е в късния неолит от територията на днешна Сърбия. Въз основа на наличието на този минерал през ранния халколит на територията на България вече може да се потвърдят културни или търговски връзки между хората населявали долното течение на река Дунав.

Въпреки че гипс за бял пигмент е използван предимно през ранния халколит, той е открит и в два предмета от ранния неолит (обект край с. Гълъбник). Тези два фрагмента до момента са най-ранните материали открити на Балканския полуостров, съдържащи гипс в украсата си. През ранния халколит основно се използва в района на Бургаския залив. Употребата на гипс показва специфични регионални характеристики. Извън България, използването на гипс в бели пигменти е документирано засега само в Източна Румъния, Гърция и Унгария.

Червен и тъмен (кафяв до черен) пигмент

Резултатите от изследването показват, че червените пигменти се състоят предимно от желязо съдържащи минерали (хематит, магнетит), докато тъмните пигменти са съставени предимно от манган съдържащи минерали (манганит), но има и фрагменти, в които кафявият пигмент също е получен от желязо съдържащи минерали, което предполага съществуването на две различни технологии за производство на тъмен пигмент. Едната технология е чрез изпичане на желязо съдържащи минерали в редуционна среда, от което се получава тъмен цвят, а другата е чрез използване на манганови окиси, които придават кафяв до черен цвят независимо от условията на изпичането.

Установено е, че основната суровина за подготовката на червените и тъмните пигменти е глина, която служи като носеща субстанция. Тази субстанция е преминавала през промиване, прецеждане и утаяване до получаване на чист от едри частици разтвор с течна консистенция. Червените глини са богати на железни окиси, докато кафявите имат в състава си манганови примеси (умбра). Тези глини са широко разпространени и лесно достъпни.

Данните получени от анализите показват, че в червения и кафявия пигмент на някои от фрагментите са добавяни умишлено калцит и/или гипс. Най-вероятно тези минерали са били добавени заради техните физични качества за да служат като спойващ компонент и са спомогали за по-доброто захващане на боята към повърхността на изделието. Вероятно е също така гипсът или/и калцитът да са били добавени с цел да се постигне друг нюанс на боята.

На базата на количеството анализиран материал все още е трудно да се разграничат отделни райони на разпространение, но все пак са представени две различни рецепти за подготовката, както на червения, така и на кафявия пигмент.

За да се изгради ясна териториална, хронологична или културна тенденция, трябва да се събере информация от по-голямо количество керамика. Въпреки това могат да се отделят две техники на декорацията с пигменти. В ранния неолит основно е използвана боя за рисуване върху съдовете, нанасяна преди изпичане, докато в края на неолита и през периода на халколита се преминава към инкрустиране на паста след изпичането на съда.

5. Заключение

Дейността по настоящия проект представлява първото мащабно археометрично изследване на минерални пигменти в декорации на керамични съдове в България, обхващащо две епохи – неолит и халколит. В рамките на проекта направихме елементарен и молекулен анализ на пигментите на голям брой керамични фрагменти (над 120) от 20 археологически обекта от територията на цяла България, като за целта използвахме две взаимно допълващи се и валидиращи аналитични техники – LIBS и FTIR, а резултатите от LIBS анализа бяха статистически интерпретирани с PCA. Установени са основните цветообразуващи минерали и носещите субстанции в декорациите. Получените данни са анализирани и дискутирани в археологически контекст. Изведени са регионални особености и са разграничени характеризиращи елементи, които представят различни рецепти в подготовката на пигментите.

Изграждането и прилагането на единна методология от всички колективи в България, които се занимават с археометрични изследвания на пигменти ще позволи създаването на единна база данни, което ще подпомогне съпоставянето на получените резултати. Използваните методи за анализ в това изследване представят една доказано работеща методология, която да се използва и за бъдещите изследвания.

Темата за минералните пигменти използвани за декориране на керамика през късната праистория става все по-актуална през последните години. С резултатите от това спектроскопско изследване на бели, червени и тъмни минерални пигменти от неолита и халколита предизвикахме интереса на археологическата колегия както в България, така и в страните от Балканския полуостров.

Резултатите от научната дейност по проекта са публикувани в три статии в реферирани научни списания с импакт фактор и са представени на три международни конференции с общо 5 доклада.

Дейностите по проекта и получените резултати бяха разпространени и популяризирани пред обществото по време на събитието „Дни на отворените врати“, което се проведе в Институт по

физика на твърдото тяло, БАН през месец октомври 2024 година, на което присъстваха приблизително 100 студенти и ученици от горните курсове на професионални гимназии. Информация за проекта е качена на сайта на Институт по физика на твърдото тяло, БАН.

Работата по проекта допринесе за обогатяване на професионалния опит и за придобиване на нови знания на всеки от членовете на колектива. Участията в международни конференции даде възможност на участниците да комуникират и да обменят опит с учени от световно ниво, което спомогна за повишаване на изследователския им капацитет.

Членове на научния колектив

Научна степен, акад. длъжност	Име	месторабота	Млад учен	подпис
Гл. ас., д-р	Вани Танкова	Институт по физика на твърдото тяло, БАН	ПД	
Гл. ас., д-р	Виктория Атанасова	Институт по физика на твърдото тяло, БАН	ПД	
д-р	Ангелина Пировска	Археологически музей „Марица-Изток“, гр. Раднево	ПД	