



БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ФИЗИКА НА ТВЪРДОТО ТЯЛО
„Академик Георги Наджаков“

Вани Атанасова Танкова

**ЛАЗЕРНО ИНДУЦИРАНА ПЛАЗМА ЗА
ИЗСЛЕДВАНЕ НА АРХЕОЛОГИЧЕСКИ
АРТЕФАКТИ**

АВТОРЕФЕРАТ

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

Специалност: „Лазерна физика, физика на атомите, молекулите и
плазмата и физика на вълновите процеси“

Научен ръководител: проф. дфн Кирил Благоев

Научен консултант: доц. д-р Галина Малчева

София, 2019

Дисертацията се състои от 121 страници, 53 фигури, 10 таблици и 114 цитирани литературни източника.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от научен семинар на направление „Лазерна физика и физика на атомите, молекулите и плазмата“, Институт по физика на твърдото тяло „Акад. Георги Наджаков“ – БАН, състоял се на 24.07.2019г.
<http://www.issp.bas.bg>

ISSP-BAS-2019-PhD028

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 5.12.2019г. от 11:00 часа в зала 300 на Институт по физика на твърдото тяло „Акад. Георги Наджаков“ – БАН, бул. „Цариградско шосе“ 72, пред научно жури в състав:

- 1. проф. дфн Кирил Благоев – ИФТТ-БАН (становище)**
- 2. доц. д-р Валентин Михайлов – ИФТТ-БАН (становище)**
- 3. проф. дфн Николай Недялков – ИЕ-БАН (рецензия)**
- 4. доц. д-р Илко Русинов – ФзФ-СУ (рецензия)**
- 5. доц. д-р Крум Бъчваров – НАИМ-БАН(становище)**

УВОД

Едно от най-важните неща за всеки народ е да познава своето минало. Българският народ е с многовековна история, но и до днес остават много загадки около една от най-древните цивилизации живяли по нашите земи – траките.

През последните три десетилетия съвременните технологии все повече навлизат в областта на археологията и изучаването и опазването на културното наследство. Използването на технологиите в областта на археологията е сложна задача заради уникалния и деликатен характер на артефактите. От друга страна, разнообразната природа на изследваните обекти изисква интердисциплинарен подход при тяхното изучаване, в който се обединяват методи от различни сфери на науката: химични, физични, минераложки, геоложки, металургични, заедно с познанията на историци, археолози и реставратори. Една от важните задачи за решаване при изследване на археологични обекти е определяне на състава от елементи, които се съдържат в обектите. Това дава възможност да се правят заключения за произхода и древните технологии на изготвяне. Получаването на достоверна информация за елементния състав е възможно при комбинирането на различни методи. Един от най-разпространените методи е спектралния анализ, който в съвременната физика се провежда с прилагането на лазерни източници.

С технологичното развитие на лазерите от края на миналия век се демонстрират аналитичните възможности на лазерно индуцираната искра. С това методът на спектроскопия на лазерно индуцирана плазма (Laser Induced Breakdown Spectroscopy – LIBS) навлиза като обещаващ инструмент за спектрален анализ на елементното съдържание на различни материали, които могат да бъдат както от органичен, така и от неорганичен произход [1]. От тогава LIBS намира приложение в: индустрията [2, 3], биомедицината [4, 5], опазване на околната среда [6, 7], криминалистиката [8, 9] и други области от обществената практика.

Методът на лазерно индуцираната плазмена спектроскопия притежава някои характеристики, които го правят предпочитан в областта на археологията. Най-важната от тях е неговият микродеструктивен характер. Тази характеристика е от особена важност когато се изследват археологически артефакти и не трябва да се нарушава тяхната цялост. Въпреки, че при анализа с LIBS се изпарява част от материала от повърхността на изследвания предмет, кратерът който се образува е невидим с просто

око, а изпареното количество е от порядъка на десетки или стотици нанограма. Други особености, които го правят атрактивна аналитична техника са: неговата сравнително проста апаратура и лесното ѝ използване; бързината на провеждане на анализа; необходимостта от малка или никаква предварителна подготовка на изследваната проба; няма ограничение за размера и формата на пробата; възможност за провеждане на анализ на терен. Освен това, методът позволява да се прави дълбочинен (послоен) анализ без да се налага разрушаване на изследвания предмет. Методът позволява да се провеждат и дистанционни изследвания.

Анализът с LIBS дава възможност за изследване на качествения и на количествения елементен състав на изследвания материал. В този контекст, методът на лазерно индуцираната плазма е от голяма полза за историци, археолози и реставратори като им дава полезна информация за елементния състав на различните находки, на базата на която могат да правят предположения за произхода и предназначението на археологическите находки, както и за технологията им на производство и използваните суровини.

Гореизложеното показва актуалността на представените в дисертационния труд изследвания.

Целта на представения дисертационен труд е с метода на спектроскопия на лазерно индуцираната плазма да се установи елементния състав на два вида материали: 1) бронзови артефакти и 2) пигментите използвани за оцветяване на мазилките в тракийски гробници. На базата на тази информация да се направят предположения за произхода и предназначението на археологическите находки, както и за технологията им на производство и използваните суровини. За постигането на тази цел са поставени следните задачи:

1. Определяне на елементния състав на бронзови артефакти от няколко археологически обекта: праисторическото селище Бaley; тракийско ямно светилище при с. Малко Тръново; тракийски скален комплекс „Глухите камъни“; и от Национален археологически институт с музей към БАН.

2. Определяне на концентрациите на калай и олово в бронзовите артефакти, тъй като концентрацията на тези елементи се определят механичните свойства на сплавта.

3. Определяне на елементния състав на пигментите, с които е оцветена мазилката на редица тракийски гробници.

4. Сравняване на експерименталните резултати получени с метода на лазерно индуцираната плазма с тези получени с други методи.

Структура на дисертацията

Дисертационният труд се състои от увод, пет глави, заключение, списък с цитираната литература и списък с публикациите по темата на дисертацията, както и участия в конференции.

В първата глава накратко са изложени основните идеи на някои от най-разпространените оптични и неоптични методи за определяне на елементния състав и концентрацията на елементите в различни материали както и плазмените източници на светлина.

Втората глава е посветена на спектроскопския метод, с който са проведени изследванията в настоящия дисертационен труд – спектроскопия на лазерно индуцирана плазма (Laser Induced Breakdown Spectroscopy – LIBS).

В третата глава е представена експерименталната апаратура, с която са проведени анализите на археологически артефакти и е описана процедурата по провеждане на изследването.

В четвъртата глава са представени резултатите от качествения и количествен анализ на бронзови археологически находки.

В петата глава са представени резултатите от качествения анализ на фрагменти от антични мазилки.

В заключението са обобщени получените резултати и са изложени приносите на дисертационния труд.

Основната част от представените изследвания и резултати са получени в рамките на проект „Траките – генезис и развитие на етноса, културни идентичности, цивилизационни взаимодействия и наследство от древността“ на БАН.

ГЛАВА I. Методи за измерване на състава и концентрацията на елементите

Глава I на дисертацията е посветена на кратък обзор на методите за определяне на наличието и концентрацията на елементите. Разгледани са методът на емисия, абсорбция и методът на аномална дисперсия. Описани са основните типове разряди използвани при прилагане на оптичните методи, а именно дъга, искра, индуктивно свързана плазма и разряд в кух катод. Изложени са и едни от най-разпространените неоптични аналитични методи: рентгенов флуоресцентен анализ и сканираща електронна микроскопия.

ГЛАВА II. Спектроскопия на лазерно индуцирана плазма

В Глава II на дисертацията е разгледан принципът на метода на спектроскопия на лазерно индуцираната плазма, с който са проведени изследванията в настоящата работа.

Лазерно индуцирана плазмена спектроскопия е аналитичен спектроскопски метод за определяне на елементния състав на различни материали, които могат да бъдат в твърдо, течно или газообразно агрегатно състояние. При този метод се анализира светлината излъчена от плазмата образувана при взаимодействието на лазерен лъч с веществото [1, 10, 11].

Принципът на лазерно индуцираната плазмена спектроскопия се състои във фокусирането на мощен лазерен импулс върху повърхността на изследвания предмет, което води до аблиране на малка част от материала. Аблираният материал продължава да поглъща енергия от лазерния импулс и атомите в него се възбуждат и йонизират. Така се образува плазмен облак, в който се съдържат свободни електрони, атоми, йони и молекули от материала на изследвания предмет. По време и след края на лазерния импулс, възбудените атоми и йони излъчват характерните им спектрални линии, плазмата започва да се охлажда и електроните и йоните рекомбинират и релаксират излъчвайки светлина. Тъй като в плазмата се съдържат частици на елементите изграждащи предмета светлината излъчена от плазмения облак носи информация за елементния му състав.

Разгледани са различни фактори влияещи на лазерната аблация и лазерно индуцираната плазма. Приведени са основните процеси в плазмата и в частност в

плазмата на лазерната искра. Дадени са условията за формиране на локално термодинамично равновесие и определяне на температурата на плазмата от Болцманова графика.

ГЛАВА III. Експериментална апаратура и методика на изследванията

В Глава III е изложено описание на апаратурата използвана в експерименталната апаратура (фиг. 1), с която са проведени изследванията в настоящата работа. Тя се състои от:

1) Импулсен Nd:YAG лазер, работещ в режим на Q-модулация (тип Quanta Ray GCR-3, работещ на основна дължина на вълната – 1064 nm; максималната енергия на импулса при тази дължина на вълната е 750 ÷ 850 mJ; продължителността на импулса е 7-9 ns; диаметър на изходното петно – 8 mm);

2) Система за регистрация и анализ на спектрите, която се състои от спектрометър и многоканален ICCD детектор(включва спектрометър тип Echelle (Mechelle 5000) с дифракционна решетка с 52 щрихи/мм и обратна линейна дисперсия 1 ÷ 4 nm/mm, в зависимост от спектралния диапазон). Спектрометърът покрива спектралния диапазон между 220 nm и 850 nm. За записване и регистрация на спектрите се използва многоканален детектор (ICCD) тип DH-734-T-18F-03, Andor Technology. Детекторът има CCD (Charge Coupled Device) матрица с 1024 x 1024 канала, пред която е поставен блок от канални фотоумножители (Intensifier). Спектрометърът е калибриран по дължина на вълната с помоща на живачно-аргонова Hg/Ar) лампа. Чувствителността на спектралната апаратура, включваща оптичното влакно с диаметър 50µm, спектрометъра и ICCD-камерата се калибрира с помоща на стандартизирани, вторични източници на непрекъснат спектър. За видимата и близката инфрачервена област стандартният източник е волфрамова (W) лампа, а за ултравиолетовата област – деутериева (D) лампа (Ocean Optics, DH-2000). Спектрометърът работи с порядъци на дифракционната решетка от 20 до 80. На изхода различните порядъци се сумират и резултантния спектър съдържа 23 057 точки.

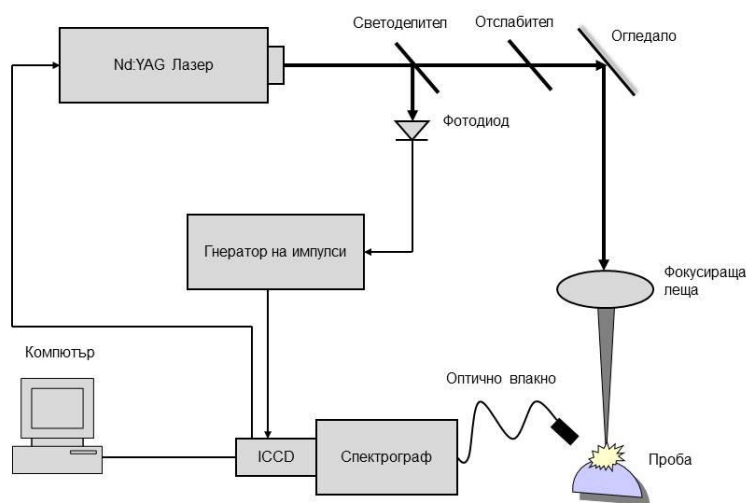
Спектрометърът дава възможност за три режима на регистрация на спектрите:

- Спектър получен от единичен лазерен импулс (Single scan) – при този режим на работа спектърът получен от всеки импулс се визуализира;

- Акумулиране (Accumulation) – спектър получен при натрупване и осредняване от даден брой лазерни импулси, който се визуализира след завършване на цикъла;
- Кинетична серия (Kinetic series) – серия от няколко спектъра, всеки от които получен чрез акумулиране на даден брой лазерни импулси. След края на цикъла се визуализира всеки един спектър от серията;

3) Генератор на импулси, с който се задава времето за задръжка (Delay) и продължителност на заснемането (Gate) и осцилоскоп за наблюдение на импулсите;

4) Оптична система за насочване на лазерния лъч и контрол на енергията, която се състои от: светоделителна пластина и фотодиод за осъществяване на контрол на лазерния лъч; отслабител на енергия, който представлява диелектрично приспособление с различен коефициент на пропускане в зависимост от ъгъла на завъртане спрямо оптичната ос; фокусираща леща с фокусно разстояние $f = 170 \text{ mm}$. Изследваният предмет се позиционира върху транслационна маса с възможност за местене по X, Y и Z. Точността на преместването е 0.1 mm . Предметът е поставен вертикално, така че лазерният лъч да е насочен хоризонтално и под прав ъгъл спрямо повърхността му. С транслационната маса се регулира разстоянието до фокусиращата леща. Светлината излъчена от плазмата се събира с оптично влакно с $50 \mu\text{m}$ диаметър. Накрайникът на влакното е монтиран на X-Y-Z транслационна маса, с помощта на която прецизно се установява положението на края на влакното по отношение на петното на лазерния лъч върху изследвания предмет.



Фиг. 1. Блок схема на експерименталната апаратура.

ГЛАВА IV. Метални предмети от Бронзовата епоха

В Глава IV са представени резултатите от изследването на бронзови артефакти от различни находища в България – Праисторическото селище Балеи и некрополът до него; Тракийско ямно светилище при с. Малко Тръново; Тракийски скален комплекс „Глухите камъни“; Бронзови артефакти от колекцията на Национален археологически институт с музей към БАН.

- Бронзови археологически находки от праисторическото селище Балеи

Този археологически обект се намира в Северозападна България във Видинска област и е разположен на десния бряг на река Тимок. В настоящата работа са изследвани 69 бронзови предмета, от които 9 са от некропола (фиг. 2), а 60 – от селището (фиг. 3).



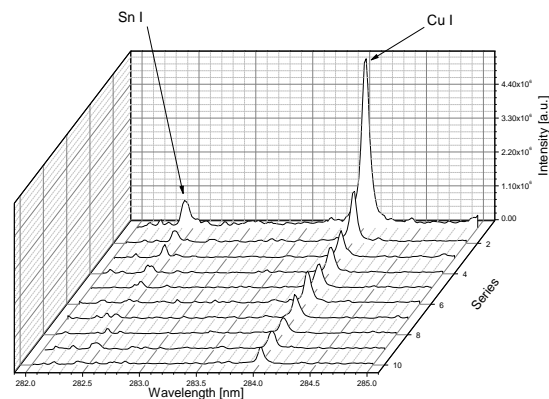
Фиг. 2. Част от изследваните предмети от некропола до античното селище Балеи.



Фиг. 3. Част от изследваните предмети от селището Балеи.

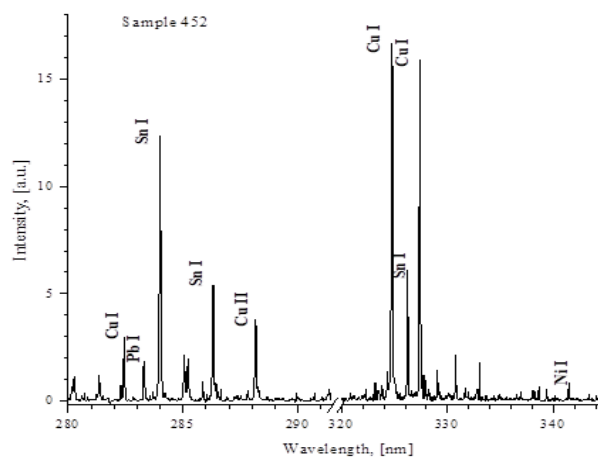
Измерванията са правени с енергия на лазерния импулс 10 mJ. Времето за задръжка и времето на „вратата“ са настроени по 1µs всяко. Спектрите се заснемат в

режим на „кинетична серия“, т.е. записват се усреднените сигнали от 10 серии всяка с по 30 последователно натрупани лазерни импулса. Импулсите се прилагат в една и съща точка от повърхността на предмета. Кинетична серия се прави, първо за да намалим статистическата грешка, и второ – за да се изберат спектрите, в които интензитетът на спектралните линии остава постоянен. На всички предмети предварително им бяха приложени между 100 и 120 почистващи импулса в точката, в която след това се облъчва за да се снее спектъра. Обикновено първите 2 ÷ 3 спектъра от серията не се включват в анализиранието тъй като те са повлияни от корозията (фиг. 4)



Фиг. 4. Спектър в диапазона 282 nm ÷ 285 nm получен от кинетична серия (10 серии по 30 импулса) от анализ на бронзов артефакт (проба № 29).

На фиг. 5 е показана част от типичен емисионен спектър на изследваните бронзови предмети, получен с лазерно-индуцирана плазма. Както се вижда, той съдържа главно спектрални линии на мед, калай и олово. За определяне на елементите от получените спектралните линии са използвани таблиците [12] и базата данни в NIST [13].

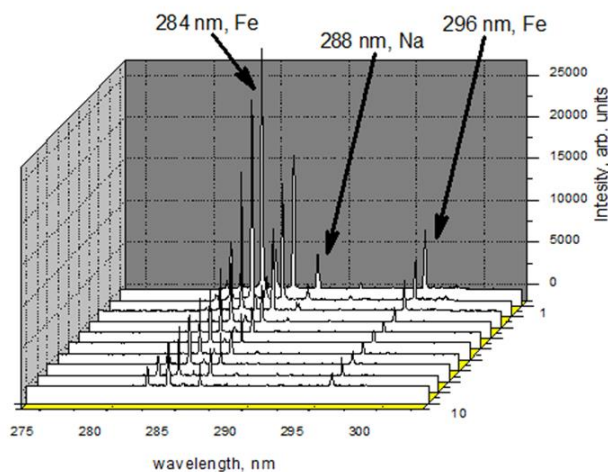


Фиг. 5. Част от типичен LIBS спектър получен за един от изследваните бронзови предмети от праисторическото селище Балеи (предмет № 452).

Резултатите от качествения анализ показват, че всички предмети съдържат главно мед и калай, т.е. сплавта е калаен бронз, а това е характерно за предметите от територията на Долнодунавския басейн през Късната бронзова епоха. Един от елементите определящи механичните свойства на сплавта – оловото, също присъства във всички предмети. Отчетени са и следи от желязо, никел, манган, силиций, калций, антимон и цинк, а в някои предмети и арсен.

Елементи като силиций и калций се допуска, че са попаднали от почвата, в която артефактите са престояли хиляди години.

Изследван е и самият корозионен слой (както елементния му състав, така и дебелината му). Върху повърхността на предмета се прилагат поредица от лазерни импулси в една точка. На фиг. 6 е показана поредица от 10 спектъра. Всеки спектър е усреднен от по 10 лазерни импулса. На фигурата се вижда, че интензитета на спектралните линии на желязото намалява в първите няколко спектъра, а в следващите остава постоянен. Това означава, че в корозионния слой желязото е в по-голяма концентрация от колкото в обема на предмета. Вижда се, че интензитета на спектралните линии в дълбочина (в обема на предмета) остава постоянен. Спектралната линия на натрия изчезва след първите няколко спектъра. Това показва, че натрия е само на повърхността на пробата.



Фиг. 6. Изследване на корозионните продукти и корозионния слой.

За определяне на концентрациите на елементите в изследваните предмети се построяват калибровъчни криви. За целта са нужни няколко стандартни образци с елементен състав сходен с този на предметите и точно определена концентрация на елементите. В настоящата работа са използвани 4 сертифицирани стандартни образци. Те са произведени от Bureau of Analysed Samples LTD (BAS), England [14]. С тяхна

помощ се построява калибровъчна крива за всеки елемент, чиято концентрация се търси. Задачата в нашата работа е да се определи количеството на калай и олово. Това са елементите, които определят механичните свойства на сплавта. За това бяха построени две калибровъчни криви – за калай и за оловото. Спектралните линии използвани за количествения анализ се подбират така че да не се припокриват с други близки линии. Също така не трябва да се избират линии излъчени от преходите с най-голяма вероятност, за да се избегне ефекта на самопоглъщане. С помощта на специализирана програма LINEFIT се изчисляват интензитетите (измерва се площта) на подбраните за количествен анализ спектрални линии.

На археологическите артефакти беше направен и рентгено флуоресцентен анализ (X-Ray Fluorescence – XRF). Анализите с XRF са направени както върху почистена, така и върху непочистена повърхност. Апаратурата използвана за XRF-анализа включва EDXRF спектрометър тип EDX-720 (Shimadzu, Japan). Изследванията с XRF са проведени в НАИМ с музей – БАН. Резултатите от количествения анализ са представени в Таблица 1 и са сравнени с резултатите получени от анализа с XRF. В таблицата е дадена концентрацията на арсен получена само от рентгено флуоресцентния анализ, тъй като със стандартните образци, с които разполагаме е невъзможно да се направи калибровъчна крива за арсен за количествения LIBS анализ.

Таблица 1. Резултати от количествен анализи на предметите от праисторическото селище Балеј за концентрациите на Sn и Pb получени с LIBS и XRF (n.d. – not detected; n.m. – not measured).

Sample №	Sn, %		Pb, %		As, %
	LIBS	XRF	LIBS	XRF	XRF
492	15.3±6.0	17.57±0.07	1.54±0.15	0.90±0.02	0.30±0.016
100	9.3±2.7	9.51±0.06	0.39±0.07	0.30±0.01	0.48±0.019
160	n.m.	11.43±0.065	n.m.	0.51±0.015	0.23±0.015
172	10.6±1.3	12.49±0.077	0.6±0.06	0.72±0.017	0.48±0.021
174	5.82±1.3	6.31±0.043	0.25±0.07	0.37±0.013	0.64±0.02
180	9.0±1.0	8.9±0.06	0.3±0.06	0.31±0.13	0.52±0.02
213	8.83±1.1	10.1±0.06	0.34±0.06	0.47±0.014	0.45±0.018
214	n.m.	12.27±0.065	n.m.	0.26±0.012	n.d.
237	14.2±2.1	15.05±0.07	0.46±0.07	0.63±0.015	0.36±0.015
238	8.0±0.8	8.49±0.05	0.7±0.1	0.88±0.018	0.91±0.023
264	14.6±4.3	14.68±0.063	0.25±0.02	0.4±0.012	1.02±0.021

268	8.0±0.8	9.72±0.056	0.3±0.03	0.82±0.02	0.69±0.019
269	21.2±2.8	26.35±0.08	1.4±0.3	1.01±0.015	0.31±0.014
270	8.9±1.6	8.43±0.055	0.19±0.01	0.25±0.012	0.37±0.017
273	21.4±4.2	18.42±0.07	0.7±0.07	0.96±0.02	0.36±0.016
280	12.4±2.7	14.32±0.06	0.2±0.03	0.27±0.01	0.27±0.014
285	5.11±1.0	6.38±0.05	0.23±0.03	0.39±0.015	0.55±0.02
287	n.m.	10.20±0.056	n.m.	n.d.	n.d.
290	10.5±3.0	11.59±0.06	0.27±0.07	0.21±0.01	0.36±0.016
302	13.2±0.7	13.22±0.07	0.5±0.08	0.48±0.015	0.40±0.018
303	19.0±2.5	14.53±0.065	0.09±0.01	n.d.	0.25±0.015
305	8.0±1.3	9.02±0.055	0.19±0.04	0.20±0.012	0.43±0.018
357	12.0±2.0	9.46±0.06	0.35±0.03	0.22±0.01	0.52±0.019
495	n.m.	4.16±0.039	n.m.	0.67±0.018	1.92±0.033
501	11.9±3.8	13.8±0.065	0.1±0.03	n.d.	0.35±0.016
503	9.0±1.6	11.08±0.06	0.2±0.03	0.34±0.013	n.d.
520	13.1±3.4	16±0.1	0.11±0.02	0.7±0.2	0.57±0.029
559	10.0±1.0	12.4±0.06	0.12±0.02	n.d.	1.41±0.025
101	8.5±1.0	10.9±0.058	0.5±0.08	0.64±0.016	0.51±0.019
108	7.3±0.5	6.01±0.05	0.41±0.13	0.48±0.016	n.d.
115	16.8±1.7	16.30±0.06	0.3±0.02	0.26±0.01	0.43±0.015
274	8.0±1.1	9.16±0.05	0.3±0.05	0.52±0.015	0.56±0.019
281	19.2±2.4	22.81±0.08	0.4±0.04	0.54±0.01	0.33±0.016
282	12.1±1.8	10.64±0.06	0.2±0.03	0.27±0.01	0.42±0.017
284	12.7±1.6	13.79±0.06	1.4±0.4	1.44±0.02	0.21±0.014
p284	12.7±1.3	11.5±0.1	0.5±0.1	1.5±0.2	0.22±0.015
300	10.3±1.2	12.22±0.06	0.3±0.05	0.45±0.014	0.48±0.018
301	11.7±2.7	2.86±0.065	1.25±0.4	1.30±0.02	0.39±0.016
304	8.1±1.3	10.80±0.06	0.52±0.07	0.68±0.016	0.31±0.015
306	21.7±4.3	18.45±0.08	0.41±0.17	0.43±0.01	0.28±0.015
308	13.4±1.2	10.24±0.05	0.13±0.01	0.19±0.01	0.22±0.014

342	13.2±2.0	14.17±0.06	0.5±0.2	0.30±0.01	0.46±0.014
343	n.m.	16.95±0.069	n.m.	0.48±0.013	0.41±0.016
396	25.8±6.0	25.06±0.08	0.63±0.05	0.68±0.01	0.61±0.018
404	8.2±0.8	11.5±0.1	0.17±0.03	n.d.	0.83±0.034
409	14.0±2.1	26.58±0.08	0.2±0.04	0.40±0.01	0.65±0.017
410	11.6±3.0	12.19±0.06	0.21±0.01	0.3±0.012	0.43±0.017
452	17±3.0	19.5±0.1	2.3±0.2	1.5±0.2	0.71±0.028
463	7.9±1.1	12.83±0.07	0.2±0.03	0.42±0.014	2.27±0.032
778	10.6±3.2	13.53±0.062	0.1±0.02	n.d.	0.81±0.02
779	10.8±1.7	9.8±0.1	3.6±0.4	3.3±0.2	n.d.
278	20.8±0.6	18.49±0.07	0.1±0.02	n.d.	0.48±0.017
279	12.2±1.8	15.59±0.07	0.51±0.05	0.67±0.015	0.49±0.018
309	15.1±3.5	16.41±0.07	0.28±0.04	0.32±0.013	0.7±0.019
487	n.m.	12.36±0.062	n.m.	0.23±0.012	0.24±0.016
729	n.m.	14.08±0.070	n.m.	0.24±0.011	0.45±0.017
748	7.8±3.1	10.5±0.1	0.06±0.01	n.d.	0.61±0.029
782	12.05±1.0	12.16±0.066	0.77±0.1	0.85±0.02	0.43±0.019
307	1.8±0.5	1.99±0.03	0.1±0.01	0.42±0.02	n.d.
318	17.8±1.8	16.56±0.07	3.0±0.4	2.32±0.03	0.63±0.019

Показаната в Таблица 1 грешка е стандартно отклонение за единичен доверителен интервал. От таблицата се вижда, че резултатите от измерването на концентрациите на калай и олово с лазерно-индуцирана плазма показват добро съвпадение в рамките на грешките с тези, получени с рентгено флуоресцентен анализ.

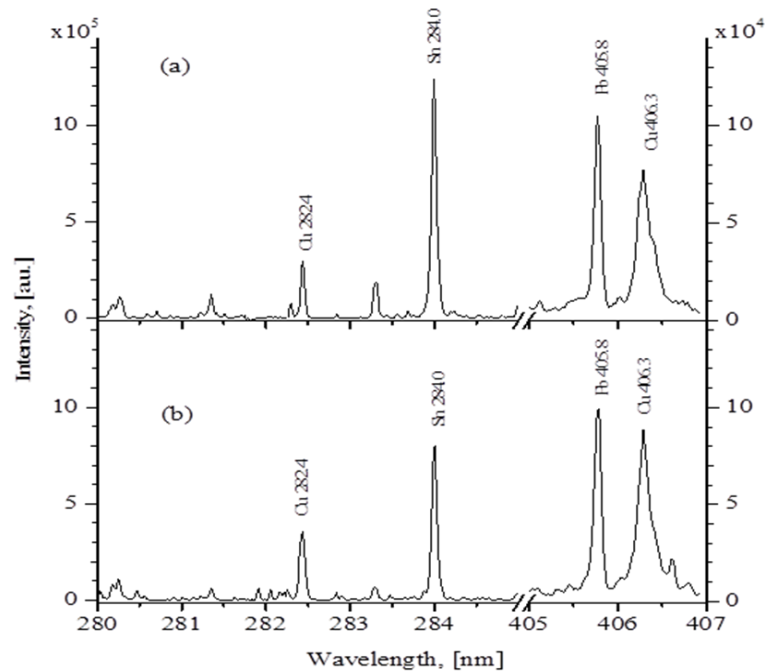
От резултатите получени от количествения анализ може да се обобщи, че съдържанието на калай и олово в изследваните предмети от праисторическото селище Балей варират в широки граници. През Бронзовата епоха обикновено са били използвани два типа бронз: „класически бронз” с около 10% съдържание на калай, който се е ползвал за леене; и „мек бронз” с около 6% калай, използван за коване. Типично за „историческият бронз” е варирането в широки граници на неговия състав, тъй като най-вероятно при производството му са били рециклирани метални предмети.

Като цяло концентрацията на олово в предметите е под 1%, с някои малки изключения (предмети № 269, 284, 301, 318, 452, 492 и 779), където оловото варира от 1% до 3%. Както е известно оловото се добавя в сплавта за да се подобри възможността за отливане [15].

Резултатите получени от количествения анализ с XRF показват концентрация на арсен под 1% в почти всички предмети с изключение на четири от тях (264, 463, 495 и 559), в които количеството на арсен е между 1.5% и 2.3% (Таблица 1). Прието е, че съдържението на арсен в сплавта в концентрации под 1% най-вероятно се дължи на наличието на този елемент в рудата [16], а в сплави със съдържание на арсен над 1%, той е умишлено добавен [17]. Наличието на арсен в бронза може също така да се дължи на рециклирането на арсениев бронз, който представлява сплав от мед с добавен арсен вместо калай или заедно с калай и е характерен за по-ранни исторически периоди. Добавянето на арсен в рамките на 1% - 2 % подобрява твърдостта на материала.

Част от предметите са изследвани от Е. Н. Черних с емисионна спектроскопия с дъгов разряд (Arc Emission Spectroscopy) [18]. Резултатите за концентрацията на калай и олово получени от Черних са сходни до резултатите получени с LIBS и XRF, но са с малко по-ниски стойности. Възможна причина за по-ниските концентрации получени от Черних е това, че е използвал различен метод – вземан е материал от предмета чрез сондиране, след което е хомогенизиран. Така е получавал усреднена стойност на концентрацията на търсения елемент от по-голяма част от предмета.

За някои от предметите се забелязва вариране на интензитета на спектралната линия на калай (284.0 nm – SnI) от спектър в спектър докато оловната линия (405.8 nm – PbI) остава почти постоянна в дълбочина на предмета (фиг. 7). Вземайки под внимание факта, че за определянето на концентрацията на калай и олово е използван един и същ спектър, можем да предположим, че сплавта от която са изработени някои от предметите е силно нехомогенна. Едно от възможните обяснения за това е корозионният процес или наличието на дендрити в обема на сплавта, които се образуват при преохлаждане на материала по време на производствения процес.



Фиг. 7. Интензитет на спектралните линии на Sn и Pb от два последователни спектъра получени след 700 и 800 лазерни импулса приложени в една и съща точка (проба № 492).

За да бъде изследван корозионният слой бяха анализирани спектри получени от единични лазерни импулси. На същия повърхностен слой беше направен анализ и с XRF. Резултатите от количествения анализ получени от LIBS и XRF показаха, че в този повърхностен слой съдържанието на калай е около 80%. Същият ефект е наблюдаван и изследван и от други автори [19]. Една от възможните причини за голямото количество калай на повърхността на някои от предметите е да са били покривани с калай (калайдисани).

На деветте предмета от некропола също беше направен качествен и количествен анализ като задачата беше същата, както при предметите от селището: да се определи елементният състав, за да се идентифицира вида на сплавта и да се определи количеството на елементите калай и олово.

Другите методи включват рентгенова дифракция (XRD), фотоелектронна спектроскопия (XPS), енергийно-дисперсивен метод на електронномикроскопски анализ (SEM – EDX) и рентгенографски метод (RT). Всичките методи са безразрушителни и дават информация за елементния състав в различни дълбочини от изследвания предмет. XPS метода е най-чувствителен от всички методи но дава информация за елементния състав на предмета в дълбочина 5 ÷ 8 нанометра от

повърхността. Със SEM – EDX се снима информация от няколко микрометра под повърхността на предмета. От XRF и XRD методите се получава информация в дълбочина от няколко десетки до стотина микрометра. Единствено с LIBS метода може да се направи анализ както на повърхността, така и в цялата дълбочина на предмета. В случая с тази група предмети дълбочината на LIBS анализа достигаше до ~ 120 µm.

Във всичките девет предмета от некропола, също както в предметите от селището, е установено съдържание главно на мед и калай с примеси на никел, олово, желязо, манган, цинк, антимон, силиций, калций. В два от предметите (предмети № 29 и 7) има и примес на арсен, а в четири от тях има и примес на алуминий (предмети № 24-1, 27-3, 27-4 и 29).

С другите методи е измерено съотношението на концентрациите на мед към калай. Данните от измерванията с всички методи са обобщени в Таблица 2.

Таблица 2. Съотношение на концентрациите на мед към калай в изследваните бронзови предмети измерени с методите XRD, XRF, SEM и XPS и концентрация на калай измерена с LIBS.

Предмет №	XRD Cu/Sn, %	XRF Cu/Sn, %	SEM - EDX Cu/Sn, %	XPS Cu/Sn, %	LIBS Sn, %
1	-	-	-	28.1 / 78.1	18.9 ± 6
7	87 / 13	90 / 10	86.5 / 13.5	23.2 / 76.8	24.5 ± 8.3
8	90.5 / 9.5	81.1 / 18.9	69 / 31	50.3 / 49.7	3 ± 0.7
13-3	90.5 / 9.5	90.8 / 9.2	-	41.7 / 58.3	22.3 ± 8
16-3	94 / 6	85 / 15	-	54.6 / 42.5	9.2 ± 1.6
24-1	86 / 14	86.4 / 13.6	88.4 / 11.6	39.9 / 60.1	16 ± 4.5
27-3	-	-	-	77.2 / 22.8	5.2 ± 1
27-4	87 / 13	83.8 / 16.2	-	-	16.3 ± 3
29	94 / 6	90.9 / 9.1	78.1 / 21.9	73.6 / 26.4	13.6 ± 6.8

Според намерените количества никел и олово (Таблица 3) в сплавта (Ni – 0.3% ÷ 1.3% и Pb – 0.3% ÷ 0.6%) е установено, че тези концентрации не зависят от предназначението на предметите. От тук може да се направи допускане, че предметите са произведени като се е използвала една и съща суровина [20].

Съотношението Cu/Sn в бронзовите предмети се изменя в зависимост от тяхното предназначение. В предметите, които представляват накити и украшения калаят е в най-голямо количество и съотношението Cu/Sn варира в границите: Cu 84% - 89% и Sn 11% - 16%. При режещите предмети и инструментите съотношението Cu/Sn варира в границите: Cu 89% - 91% и Sn 9% - 11%, а при обгорелия и обезформен предмет: Cu 88% и Sn – 12%.

Резултатите получени от LIBS анализа за количеството на калай в предметите също варират в широки граници, но са по-ниски от тези получени с останалите методи – от 3% до 24.5%. Това се дължи на факта, че със спектроскопия на лазерно индуцирана плазма измерването е правено в най-голяма дълбочина. Това предполага, че е достигнато до „чист“ метал и съответно е получен по-достоверен резултат за реалния състав на бронзовата сплав.

Таблица 3. Резултати от количествен анализ на предметите от некропола за концентрациите на Pb направен с LIBS и на As, Ni и Pb направен с другите методи.

предмет №	Концентрация на Pb, % LIBS	Концентрация на Ni, As и Pb, % (според другите методи)
1	0.44 ± 0.1	-
7	0.71 ± 0.1	As - 1.4 Ni - 1.3
8	0.46 ± 0.1	Ni - 0.6 Pb - 0.5
13-3	0.23 ± 0.05	Ni - 0.5 Pb - 0.3
16-3	0.2 ± 0.06	Ni - 0.37 Pb - 0.18
24-1	0.67 ± 0.09	Pb - 0.6
27-3	0.4 ± 0.14	-
27-4	0.05 ± 0.01	-
29	0.56 ± 0.17	As 1 Ni 0.9 Pb 0.3

От получените резултати за количеството на калай от всички методи може да се види, че калаят в бронзовите предмети от Балеи е неравномерно разпределен по дълбочина на предмета като съдържанието му се повишава в посока към повърхностния слой. На базата на направените изследвания може да се предположи, че това обогатяване на повърхностния слой с калай се дължи на протичане на процес като композитна сегрегация. Това явление е свързано с т. нар. обратна инверсия на калай и е характерно за бронзови сплави с по-високо съдържание на калай (над 8%), каквато е сплавта на повечето изследвани предмети от Балеи [20, 21].

Друго обяснение на обогатения с калай горен слой е декупрификацията, т.е. мигриране на медните йони към почвата, което води до обогатяване на матрицата на калаен оксид. Но процесът се определя по-скоро като обедняване на мед, а не толкова като обогатяване на калай.

Резултатите получени от анализите на бронзови артефакти направени със LIBS и сравнени с резултатите от другите спектроскопски методи показват, че като цяло няма разлика в елементния състав и в количественото съдържание на калай и олово в предметите от селището и от некропола. Предметите от некропола са само 9 и трудно може да се прави съпоставка с артефактите от селището, но тези анализи са предварителни и предстоят още проучвания върху този археологически обект.

- Бронзови археологически находки от тракийско ямно светилище при с. Малко Тръново

Тракийското ямно светилище при с. Малко Тръново се намира на 7 км източно от гр. Чирпан.

Със спектроскопия на лазерно индуцирана плазма бяха анализирани общо 7 предмета от депозит състоящ се от над 100 предмета. Използвани са методите LIBS, XRF, SEM-EDX, ICP-AES.

Във всички предмети като основни елементи са открити мед, калай и олово. Регистрирани са и следи от желязо, никел, цинк, алуминий, арсен и антимон.

Резултатите от количествения анализ са представени в Таблица 4.

Таблица 4. Резултати за количеството на Sn и Pb от анализи с LIBS и за Sn, Pb и Cu от анализите с XRF.

Предмет №	LIBS		XRF		
	Sn %	Pb %	Sn %	Pb %	Cu %
682	4.8 ± 1.1	0.45 ± 0.05	7 - 11	0.1 – 0.2	89 - 93
653	3 ± 0.4 в припоя	23.4 ± 3.0 в припоя	2 – 5 в припоя 4 в дръжката	75 – 78 в припоя 5 в дръжката	18 – 20 в припоя 91 в дръжката
658	8.9 ± 1.7	0.05 ± 0.01	6 – 8	до 1	90
659-1	13.6 ± 5.4	0.24 ± 0.06	4 – 11	до 1	85 – 95
659-2	5.4 ± 1.6	0.04 ± 0.01			
660-1	3.8 ± 2.0	0.54 ± 0.1	4 – 8	до 2	над 90
660-2	6.3 ± 1.4	0.67 ± 0.1			

При тази група предмети прави впечатление предмет № 653, който представлява дръжка от съд (фиг. 8). Резултатите от анализа с LIBS показват съдържание на калай 3 % и съдържание на олово 23.4 %. Изследването е правено в точка от дръжката, където е била споена към съда. По-високо съдържание на олово в областите с припой показват и анализите с XRF, резултатите от които са – 75 % - 78 % олово, 18 % - 20 % мед и 2 % - 5 % калай. С XRF са правени анализи и в точки от самата дръжка. Резултатите показват много по-ниско съдържание на олово – 5 %, а съдържанието на мед и калай е съответно 91 % и 4 %.

От тези резултати може да се предположи, че начинът на закрепване на дръжката към пластините е чрез оловен припой [22].



Фиг. 8. Предмет № 653 (дръжка от поданиптер).

**- Бронзови археологически находки от скален комплекс „Глухите камъни“
от Ранната желязна епоха**

Археологическият обект „Глухите камъни“ е един от най-големите тракийски скални комплекси и се намира в най-североизточните части на планина Родопи, в близост до с. Малко Градище.

Измерванията на предметите от този обект са проведени при същите условия както при другите групи предмети – енергия на лазерния лъч 10 mJ, закъснение – 1µs, „врата“ – 1µs. Спектрите са получени от кинетична серия – натрупване и осредняване на сигнала от 10 серии всяка с по 30 последователни лазерни импулса в една точка. На всички предмети са приложени ~ 50 почистващи импулса в точката, в която е правено измерването. На три от предметите измерванията са правени в предварително почистена повърхност (предмети № 16, 02 и 49), а на другите два (предмети № 50 и 89) – в непочистена повърхност, тъй като размерите им не позволяваха механично почистване.

Във всички предмети присъстват основни елементи мед, калай и олово. Регистрирани са и следи от желязо, цинк, манган, никел, алуминий, натрий и антимон.

Резултатите от количествения анализ за калай и олово са представени в Таблица 5. Както се вижда в артефактите от този археологически обект концентрацията на калай е много висока, което ги отличава от разгледаните преди това артефакти от другите обекти. Това може да се дължи на различна технология на производство на сплавта. В някои от предметите (предмети № 02, 16, 89) концентрацията на олово е голяма (над 1%), което също може да е индикация за различна производствена технология.

Таблица 5. Резултати от количествен анализ за Sn и Pb с LIBS.

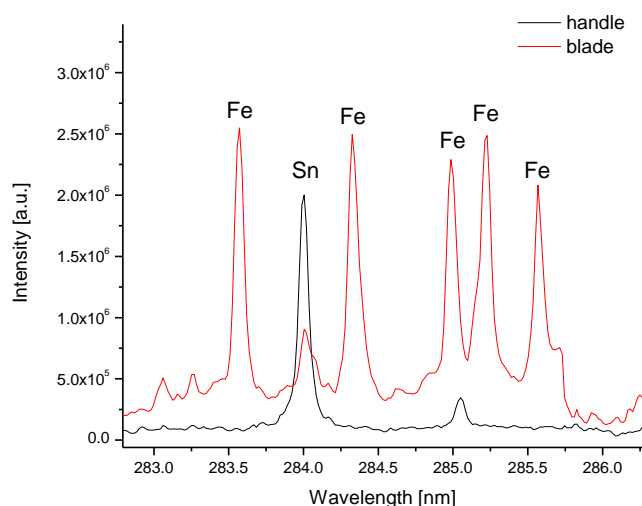
Предмет №	Концентрация на Sn, %	Концентрация на Pb, %
02 – тел	22.2±8.6	1.6±0.08
16 – шило	16±4.6	1.3±0.1
50 – тел	30.1±8.4	0.9±0.1
89 – пръстен	34.2±6	1.9±0.3
49 – кинжал (в дръжката)	17.8±4.8	0.5±0.09
49 – кинжал (във върха)	8.1±1.9	0.6±0.08

При тази група предмети впечатление направи предмет № 49, който представлява бронзов кинжал с дължина приблизително 9 см (фиг. 9). Измерванията са правени в две точки: в дръжката и във върха на широката част (в острието). Това, което прави впечатление е, че в двете точки концентрацията на калай се отличава почти два пъти: 17.8 % в дръжката и 8.1 % във върха.

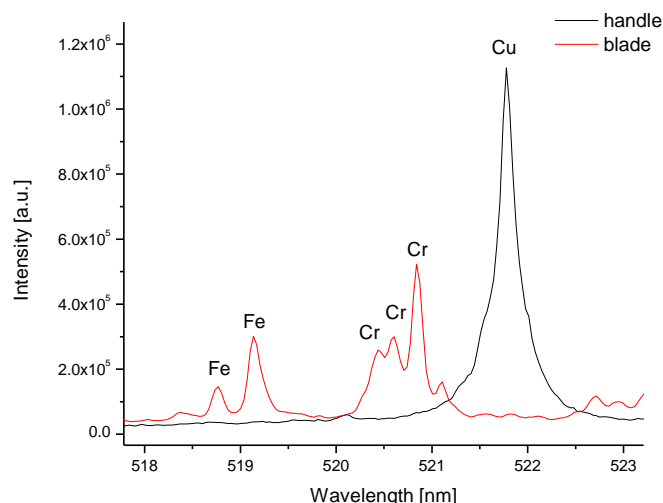


Фиг. 9. Бронзов кинжал (предмет № 49).

При обработката на спектрите се установи повишено съдържание на желязо във върха на кинжала (фиг. 10). В същата тази точка се забелязва и завишено съдържание на никел, както и наличие на хром. Установи се също и разлика в количеството на мед в двете точки – в точката с повишено съдържание на желязо съдържанието на мед е понижено (фиг. 11).



Фиг. 10. Част от LIBS спектър, показващ завишено съдържание на желязо във върха на кинжала (blade) и завишено съдържание на калай в дръжката (handle) на бронзов кинжал (предмет № 49).



Фиг. 11. Част от LIBS спектър, показващ занижено съдържание на мед във върха на бронзов кинжал (предмет № 49).

В предметите от археологическия обект „Глухите камъни“ се наблюдава много висока концентрация на калай – от 16 % до 34.2 %. Това може да означава, че тези артефакти са били направени чрез леене. Според високата концентрация на олово (над 1%) в предмети № 02, 16 и 89 може да се предположи, че е било добавено с цел подобряване на свойствата на сплавта за отливане.

- Бронзови артефакти от Късната бронзова и Ранната желязна епоха от колекция на Национален археологически институт с музей към БАН

Представени са резултатите от елементен анализ на 6 бронзови артефакта (педимно брадви и върхове на копия) от колекцията на Националния археологически институт с музей към БАН, които са с неизвестен произход (фиг. 12). Предметите датират от Късната бронзова епоха и Ранната желязна епоха.

На базата на получените резултати може да се направят изводи за технологията на производство и произхода на тези артефакти. Според формата и декорацията почти всички са от типове характерни за източната част на Централна Европа (Унгария, Словакия, Чехия) и съществено се отличават от предметите употребявани от траките по време на Късната бронзова епоха. Характерно за бронзовите предмети от тази епоха на територията на източната част на Централна Европа е било добавянето на антимон към сплавта, което не се е практикувало на Балканите [23].



Фиг. 12. Бронзова „крилата“ бравда (предмет № 263).

Резултатите от елементния анализ показват наличие на типичните за бронзовата сплав елементи: главно мед, калай и олово с примеси на желязо, никел, цинк, алуминий и антимон.

Резултатите от количественото определяне на калай, олово и антимон с LIBS и XRF са представени в таблица 6.

Таблица 6. Резултати от количествен анализ за концентрации на калай, олово и антимон в бронзови артефакти от колекцията на Национален археологически институт с музей към БАН измерени с LIBS и XRF.

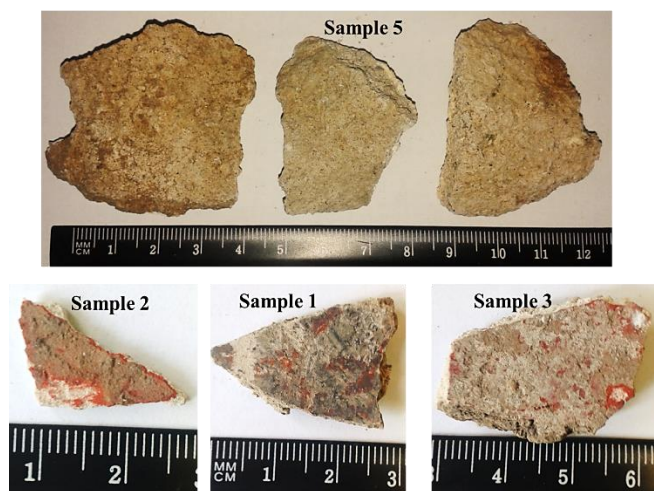
Предмет №	Концентрация Sn, %		Концентрация Pb, %		Концентрация Sb, %	
	LIBS	XRF	LIBS	XRF	LIBS	XRF
263	7.14±1.4	11.5	0.38±0.07	-	1.22	1.96
284	5.14±0.9	10.5	0.37±0.04	0.48	1.3	1.139
286	6.1±0.4	-	0.5±0.06	-	2.84	-
421	5.23±1.5	10.7	0.9±0.15	0.51	0.05	0.716
422	6.1±1.3	8.2	1.53±0.3	0.71	0.52	1.026
423	13.5±1.4	14.8	1.64±0.14	1.17	24.8	4.273

Количеството на калай варира от 5.14 % до 13.5 %, а количеството на оловото варира от 0.37 % до 1.64 %, т.е. концентрацията на тези елементи във всички предмети е в рамките на типичните за Бронзовата епоха стойности.

Антимонът в 4 от предметите според анализа с LIBS е над 1%. От тук може да се допусне, че в тези предмети този елемент е бил добавен умишлено. Този факт заедно с декорацията и формата на предметите може да бъде потвърждение на допускането, че тези артефакти са били произведени в източната част на централна Европа.

ГЛАВА V. Фрагменти от хоросанови мазилки от тракийски гробници

В Глава V са представени резултатите от качествен анализ на пигментите използвани за оцветяване на хоросанови мазилки от различни тракийски гробници. Изследвани са 52 броя фрагменти от хоросанови мазилки от общо девет гробници от областите Казанлък, Ивайловград, Хасково и Ямбол, всичките датирани от IV – III в. пр. Хр. Анализирани са: 7 бр. от двореца в древния тракийски град Севтополис; 23 бр. от 5 гробници в Казанлъшка област – Мъглижка гробница, Казанлъшка гробница, Шушманец, Хелвения и Сарафова могила; 8 бр. от Александровска гробница; 12 бр. от гробницата при Долно Луково; 2 бр. от Руженска гробница. Част от изследваните фрагменти от мазилки са показани на фигура 13.

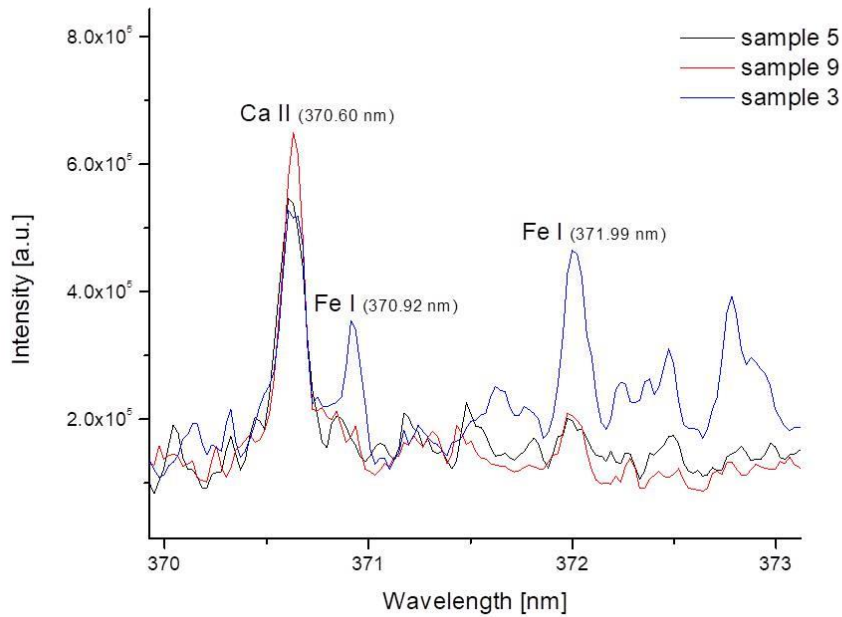


Фиг. 13. Част от изследваните фрагменти от мазилки (проби № 1, 2 и 3 – от древния град Севтополис; проба № 5 – от Шушманец).

Освен със спектроскопия на лезрно индуцирана плазма мазилките са изследвани също и с комплекс от физични, химични, спектрални и минераложки методи [24]. Тъй като не разполагаме с подходящи стандарти сме ограничили анализите само до определяне на елементния състав без количествен анализ. Поради тази причина не са правени кинетична серии и спектрите са заснети в режим на натрупване т.е. спектрите са получени от натрупване и осредняване на сигнала от 30 лазерни импулса приложени в една точка

След анализ на мазилките със спектроскопия на лазерно индуцирана плазма е установено, че във всички фрагменти са налични като главни елементи калций, силиций, магнезий, натрий, алуминий, желязо и калий. Установени са също и следи от манган, никел, титан и цинк, а в някои фрагменти и олово.

Според резултатите от анализа със спектроскопия на лазерно индуцирана плазма желязото фигурира във всички фрагменти, но при тези, които са оцветени в жълто, оранжево и червено се наблюдава увеличено количество на желязо, като то е най-много в червените мазилки. Като пример за това на фигура 14 е показана част от LIBS-спектър, от който се вижда повишено количество на желязо в проба № 3, която е оцветена в червено в сравнение, например с проби № 5 и 9, които са бели.



Фиг. 14. Част от LIBS-спектър показващ завишено количество на желязо в предмет № 3.

Научавайки минералния състав на мазилките от тракийските гробници може да се направят предположения за източника на използваните суровини и за практическите умения на тракийските майстори за цветовете характеристики на различните минерали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящата работа е част от първото интердисциплинарно изследване от такъв мащаб у нас на археологически артефакти, в частност, с прилагането на различни физически методи и съвременна апаратура. Изследвани са значителен брой предмети от различни находища – общо 87 бронзови предмета и 52 фрагменти от мазилки. Различните методи за анализ с техните области на приложение се допълват взаимно, което позволява да се получи максимална информация за изследваните артефакти. Получените в дисертацията резултати са сравнени с резултатите, получени с други методи, като по този начин се проверява достоверността на резултатите, което е единствения правилен подход, тъй като възможна грешка в измерванията с един метод може да доведе до грешна интерпретация на резултатите. Основният проблем при определянето на концентрациите на елементите, съдържащи се в материала от който са изработени археологическите артефакти, е намирането на подходящи стандартни образци, което за някои материали е почти невъзможно. Получените резултати позволяват да се направят предположения за древните технологии на производство както и за произхода и предназначението на предметите, което осигурява полезна информация за археолози, реставратори и историци.

ОСНОВНИ ПРИНОСИ В ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Настоящият дисертационен труд е посветен на изследването на археологически артефакти по метода на спектроскопията на лазерно индуцираната плазма. Основните научни приноси на дисертацията могат да се систематизират както следва:

1. Определен е елементния състав на сплавта на 69 бронзови предмета от Късната Бронзова епоха, открити в праисторическото селище Балей и некропола до него, както и концентрацията на основните елементи, определящи качествата на материала – калай (Sn) и олово (Pb). Получените резултати се потвърждават и от XRF измерванията. Голяма част от предметите са изследвани за първи път. Установен е градиент на концентрацията на калай към повърхността на обектите.
2. Изследвани са 7 бронзови археологически находки от тракийско ямно светилище при с. Малко Тръново като е определен елементния състав на

елементите съдържащи се в пробите и е определена концентрацията на калай и олово.

3. За първи път са получени данни за качествения и количествения състав на някои от елементите, съдържащи се в сплавта използвана за изработката на 5 бронзови находки от скален комплекс „Глухите камъни“ от Ранната желязна епоха (XI – VI в. пр. Хр.).
4. Определен е елементния състав и концентрацията на основните елементи в 6 бронзови артефакта от Късната бронзова и Ранната желязна епоха от колекцията на Национален археологически институт с музей към БАН. Установено е повишено съдържание на антимон в някои от образците, което позволява да се направят предположения за технологията на производство и произхода на тези артефакти.
5. Направен е качествен анализ на елементния състав със спектроскопия на лазерно индуцирана плазма на 52 броя фрагменти от хоросанови мазилки от общо девет тракийски гробници от областите Казанлък, Ивайловград, Хасково и Ямбол, всичките датиращи от IV – III в. пр. Хр. Фрагментите от мазилки са изследвани както със спектроскопия на лазерно индуцирана плазма, също и с комплекс от физични, химични, спектрални и минераложки методи. На базата на тези комплексни резултати може да се правят предположения за древната технология за създаване на пигментирана шукатура върху хоросановата мазилка и за източника на използваните суровини, както и за практическите умения на тракийските майстори за цветовите характеристики на различните минерали.

Лични приноси:

- Подготовка на експерименталната апаратура и образците за изследване.
- Провеждане на експерименталните изследвания на образците от метал и мазилки с метода на лазерно индуцираната плазмена спектроскопия.
- Обработка на резултатите от качествен и количествен анализ и определяне на съдържанието и концентрацията на елементите в изследваните артефакти.
- Интерпретиране на получените резултати по метода на индуцирана плазмена спектроскопия.

ЛІТЕРАТУРА

- [1] D. A. Cremers, L. J. Radziemski, “Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy”, Second edition, Wiley (2013).
- [2] R. Noll, C. Fricke-Begemann, S. Connemann, C. Meinhardt, V. Sturm, “LIBS analyses for industrial applications – an overview of developments from 2014 to 2018”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33 (6), 945 – 956, (2018).
- [3] G. Lorenzetti, S. Legnaioli, E. Grifoni, S. Pagnotta, V. Palleschi, “Laser-based continuous monitoring and resolution of steel grades in sequence casting machines”, *Spectrochimica Acta Part B*, 112, 1 – 5, (2015).
- [4] Xian-Yun Liu, Wei-Jun Zhang, “Recent developments in biomedicine fields for laser induced breakdown spectroscopy”, *Journal of Biomedical Science and Engineering*, 1, 147 – 151, (2008).
- [5] L. Sancey, V. Motto-Ros, B. Busser, S. Kotb, J. M. Benoit, A. Piednoir, F. Lux, O. Tillement, G. Panczer, J. Yu, “Laser spectrometry for multi-elemental imaging of biological tissues”, *Scientific Reports*, 4 (1), (2014).
- [6] Nilesh K. Rai, A. K. Rai, “LIBS – An efficient approach for the determination of Cr in industrial wastewater”, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 835 – 838, (2008).
- [7] K. Y. Yamamoto, D. A. Cremers, M. J. Ferris, L. E. Foster, “Detection of Metals in the Environment Using a Portable Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Instrument”, 50 (2), 222 – 233, (1996).
- [8] M. M. El-Deftar, N. Speers, S. Eggins, S. Foster, J. Robertson, C. Lennard, “Assessment and forensic application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the discrimination of Australian window glass”, *Forensic Science International*, 241, 46 – 54, (2014).
- [9] M. Tofanelly, L. Pardini, M. Borrini, F. Bartoli, A. Bacci, A. D’Ulvio, E. Pitzalis, M. C. Mascherpa, S. Legnaioli, G. Lorenzetti, S. Pagnotta, G. Cavalcanti, M. Lezzerini, V. Palleschi, “Spectroscopy analysis of bones for forensic studies”, *Spectrochimica Acta Part B*, 99, 70 – 75, (2014).

- [10] C. Fotakis, D. Anglos, V. Zafiropoulos, S. Gorgiou, V. Tornari, “Lasers in the preservation of cultural heritage. Principles and applications”, Principles in Optics and Optoelektronics, (2006).
- [11] L. J. Radziemski, D. A. Cremers (Eds.), “Laser-Induced plasmas and applications”, Marcel Dekker, New York, (1989).
- [12] “Wavelength Tables with Intensities in Arc, Spark or Discharge Tube”, Massachusetts Institute of Technology, with Errata and Certain Revisions, measured and compiled under the direction of George R. Harrison, THE M. I. T. PRESS Cambridge, Massachusetts and London, England, (1969).
- [13] NIST Atomic Spectra Data Base:
<http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>
- [14] <http://www.basrid.co.uk>
- [15] L. M. Hurcombe, “Archaeological Artifacts as Material Culture”, Routledge London, New York (2017).
- [16] P. Budd, B. S. Ottoway, “Eneolithic Arsenical Copper – chance or choice?” In Borislav Jovanovic (Ed.) “Ancient mining and metallurgy in southeast Europe”, International symposium, Archaeological Institute, Belgrade and the Museum of mining and metallurgy, Bor, (1995).
- [17] H. Otto, W. Witter, “Handbuch der ältesten vorgeschichtlichen Metallurgie in Mitteleuropa”, Leipzig, Barth (1952).
- [18] Е. Н. Черных, „Горное дело и металургия в древнейшей Болгарии“, НАИМ – Българска академия на науките, София (1978).
- [19] N. D. Meeks, “Tin-rich surfaces on bronze – some experimental and archaeological considerations”, *Archaeometry*, 28, 133 – 162, (1986).
- [20] Т. Христова, Г. Иванов, Ц. Доброволска, И. Кръстев, Г. Авдеев, Б. Рангелов, К. Костов, Г. Атанасова, К. Калчевска, В. Танкова, К. Благоев, Г. Малчева, М. Грозева, В. Стефлекова, Р. Стоянова, „Калаят – загадката в бронзовите предмети от некропола при Балеи, Видинско“ в В. Николов (ред.) „ТРАКИЙСКАТА

ДРЕВНОСТ: технологчни и генетични изследвания, история и нематериално наследство“, Издателство на БАН „Проф. Марин Дринов“, София (2017).

- [21] S. La-Niece, “Metal Plating and Patination: Cultural, Technical and Historical Developments”, Elsevier, (2013).
- [22] М. Тонкова, П. Пенкова, И. Кръстев, Ц. Доброволска, Б. Рангелов, К. Калчевска, Г. Малчева, В. Танкова, Р. Стоянова, „Технологични характеристики на метални предмети от депозит на майстор занаятчия от тракийското ямно светилище при Малко Тръново, Чирпанско: археология и археометрия“, в В. Николов (ред.) „ТРАКИЙСКАТА ДРЕВНОСТ: технологчни и генетични изследвания, история и нематериално наследство“, Издателство на БАН „Проф. Марин Дринов“, София (2017).
- [23] Z. Visy, L. Bartosiewicz (Eds.), “Hungarian Archaeology at the turn of the Millenium”, (2003).
- [24] Г. Нехризов, Г. Авдеев, Е. Тарасова, М. Тарасов, Р. Титоренкова, Н. Петрова, Б. Стамболийска, М. Рогожеров, Д. Янчева, Р. Кукева, П. Марков, Д. Нихтянова, Ц. Димитров, Р. Стоянова, „Сравнителен анализ на пигменти, пигментирани мазилки и строителни материали, използвани при изграждането на тракийски култови съоръжения“, в В. Николов (ред.), „ТРАКИЙСКАТА ДРЕВНОСТ: технологчни и генетични изследвания, история и нематериално наследство“, Издателство на БАН „Проф. Марин Дринов“, София (2017);

Списък на публикации

1. **Tankova V.**, Blagoev K., Grozeva M., Malcheva G., Penkova P., “Qualitative and quantitative laser-induced breakdown spectroscopy of bronze objects”, *Journal of Physics: Conference Series (JPCS)*, IOP Publishing, 2016.
2. Malcheva, G, Blagoev, K, Grozeva, M, **Tankova, V**, Steflekova, V, Alexandrov, S, Hristova, T, Ivanov, G, Nekhrizov, G. “Qualitative and Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of archaeological metal artefacts”, *Proceedings of SPIE*, 10226, The International Society for Optical Engineering, 2017.
3. **Танкова, В**, Малчева, Г, Благоев, К, Лещаков, Л. “Изследване на бронзови археологически предмети от късната бронзова епоха и ранната желязна епоха с лазерно индуцирана плазма (LIBS)”, във В. Николов (ред.) „Тракийската древност: технологични и генетични изследвания, история и нематериално наследство”, Издателство на БАН "Проф. Марин Дринов", ISBN:978-954-322-913-0, 28-32, 2017.
4. Тонкова, М, Пенкова, П, Кръстев, И, Доброволска, Ц, Рангелов, Б, Калчевска, К, Малчева, Г, **Танкова, В**, Стоянова, Р. “Технологични характеристики на метални предмети от депозит на майсор занаятчия от тракийското ямно светилище при Малко Тръново, Чирпанско: археология и археометрия”, във В. Николов (ред.), „Тракийската древност: технологични и генетични изследвания, история и нематериално наследство“, Издателство на БАН "Проф. Марин Дринов", ISBN:978-954-322-913-0, 52-72, 2017.
5. Христова, Т, Иванов, Г, Доброволска, Ц., Кръстев, И, Авдеев, Г, Рангелов, Б, Костов, К, Атанасова, Г, Калчевска, К, **Танкова, В**, Благоев, К, Малчева, Г, Грозева, М, Стефлекова, В, Стоянова, Р. “Калаят-загадката в бронзовите предмети от некропола при Балей, Видинско“, във В. Николов (ред.), „Тракийската древност: технологични и генетични изследвания, история и нематериално наследство“, Издателство на БАН "Проф. Марин Дринов", ISBN:978-954-322-913-0, 9-19, 2017.
6. **Tankova V.**, Malcheva G., Blagoev K., Leshtakov L., „Investigation of archaeological metal artefacts by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)“, *Journal of Physics: Conference Series (JPCS)*, 992 (1), UNSP 012003, IOP Publishing, 2018.

7. **V. Tankova**, G. Nekhrizov, G. Malcheva, V. Steflekova, K. Blagoev, „Application of Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Elemental Analysis of Archaeological Artefacts”, *Comptes rendus de l'Acad'emie bulgare des Sciences*, 72 (5), 592 – 598, 2019.

Участия в конференции

1. **В. Танкова**, М. Грозева, К. Благоев, И. Чергарова, П. Пенкова. „Лазерно-индуцирана флуоресценция като средство за изследване на предмети на изкуството. Палитра на Сирак Скитник“, *XVII Зимен семинар на младите учени и докторанти от БАН "Интердисциплинарна физика"*, 12.12 - 14.12, 2014, Витоша, България.

2. **V. Tankova**, Blagoev K., Grozeva M., Malcheva G., Penkova P., „Qualitative and quantitative laser-induced breakdown spectroscopy of bronze objects“, *19th International Summer School on Vacuum, Electron and Ion Technologies VEIT 2015*, 21.09 - 25.09, 2015, Sozopol, Bulgaria.

3. **V. Tankova**, K. Blagoev, M. Grozeva, G. Malcheva, „Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) using nanosecond Laser comparing with femtosecond Laser“, *Conference Light in Nanoscience and Nanotechnology, LNN'15*, 20.10 - 22.10, 2015, Hissar, Bulgaria.

4. **V. Tankova**, K. Blagoev, M. Grozeva, G. Malcheva, S. Alexandrov, G. Ivanov, G. Nekhrizov, T. Hristova, “Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) of bronze objects from the Late Bronze Age”, *19th International Conference and School on Quantum Electronics "Laser Physics and Applications" ICSQE 2016*, 26.09 - 30.09, 2016, Sozopol, Bulgaria.

5. **В. Танкова**, Г. Малчева, М. Грозева, В. Стефлекова, К. Благоев, Г. Нехризов, „Изследване на антични хоросанови мазилки чрез лазерно-индуцирана спектроскопия“, *Трети национален конгрес по физически науки*, 29.09 - 02.10, 2016, София, България.

6. **V. Tankova**, K. Blagoev, G. Malcheva, L. Leshtakov, „Investigation of metal archeological artefacts with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)“, *20th International Summer School on Vacuum Electron and Ion Technologies VEIT 2017*, 25.09 - 29.09, 2017, Sozopol, Bulgaria.

Благодарности

Изказвам своята благодарност на доц. Маргарита Грозева за дискусиата и полезните коментари при обсъждането на резултатите представени в дисертационния труд. Изказвам благодарност на научния ми ръководител проф. Кирил Благоев и научната ми консултантка доц. Галина Малчева за помоща им при изготвянето на дисертацията и за знанията, които придобих по време на съвместната ни работа.

Благодаря на колегите от Национален археологически институт с музей към БАН за предоставените резултати от изследването на бронзови предмети с XRF и за ползотворните дискусии, които бяха проведени по време на работата.

Използвам възможността да благодаря и на колегите участващи в интердисциплинарното изследване на археологически артефакти в рамките на проект „Траките – генезис и развитие на етноса, културни идентичности, цивилизационни взаимодействия и наследство от древността“ от институтите:

Институт по физикохимия „Академик Ростислав Каишев“ – БАН;

Институт по обща и неорганична химия – БАН;

Институт по металознание, съоръжения и технологии с Център по хидро- и аеродинамика „Акад. А. Балевски“ – БАН;

Институт по минералогия и кристалография „Акад. Иван Костов“ – БАН.