

Рецензия

На дисертационен труд за придобиване на образователната и научна степен „Доктор“
Автор на дисертационния труд: Вани Атанасова Танкова
Тема на дисертационния труд: Лазерно индуцирана плазма за изследване на археологически артефакти
Рецензент: Илко Митков Русинов, д-р, доцент във Физическия факултет на СУ „Св. Климент Охридски“

1. Актуалност на темата.

Дисертационният труд е в областта на оптичния атомен емисионен спектрален анализ и е посветен на приложението на метода на лазерно индуцираната плазма (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) за елементен анализ на съдържанието на археологически образци. Интересът на изследванията е насочен към предмети от античността, намерени на територията на България, и цели подпомагане на проучванията за живота и стопанското развитие на човешките общества в далечното минало. Методът на лазерно индуцираната плазма е перспективен, намира широко приложение и в други области, позволява качествен и количествен анализ на елементния състав на обектите с минимално количество на пробата, незначително увреждане, с пространствена избирателност по повърхността и профилиране в дълбочина. Темата е актуална както като използване на конкретния аналитичен метод, така и от гледна точка на историческото познание.

2. Познава ли докторантката състоянието на проблема?

В цитираната литература, използвана в помощ на изследванията, са включени голям брой източници по физика на плазмата и метода на лазерно индуцираната плазма. В текста на дисертационния труд е отделено важно място на метода, описанието на експерименталната постановка и методиката на анализите. Направен е и обзор на други аналитични методи, които се използват успешно при подобни задачи, коментирани са възможностите и ограниченията им, а резултатите от измерванията в процеса на работа са съпоставяни с резултати получени с други методи. Налице е добро познаване на проблема и задачите. Освен по техническата част, докторантката показва добри познания и по историческата страна на темата.

3. Избраната методика може ли да даде отговор на поставените цел и задачи?

Целта на изследванията е чрез метода на лазерно индуцираната плазма да се получат данни за елементния състав на бронзови предмети от късната бронзова епоха и на

пигментите в мазилките на някои тракийски гробници. Избраният метод е подходящ: лазерните импулси могат да атомизират проби с разнообразни характеристики, възбудените оптични спектри съдържат богата информация за елементния състав, възможни са профили на повърхностния слой в дълбочина, увреждането на образеца е микроскопично.

4. Кратка аналитична характеристика.

Текстът на дисертационни труд е написан на 121 страници, структуриран е в увод, пет глави, заключение, списък на литературните източници и списък на публикациите.

Графичният материал включва схеми, спектри и фотографии на повечето от изследваните образци.

В увода е очертан контекстът, в който се вписва настоящето изследване - това е приложението на аналитичните методи за изясняване на състава на археологически образци, което подпомага изследванията за техния произход и технологиите на производство. Очертано е мястото на метода LIBS и е дадена целта и основните задачи на дисертацията.

В Глава 1 е направен кратък обзор на емисионния и абсорбционния спектрален анализ и някои източници на емисионни спектри като дъгов разряд, индуктивно свързана плазма, искров разряд и др. Коментирани са и техниките на сканиращата електронна микроскопия (SEM) и ренгено-флуоресцентния анализ (XRF).

Глава 2 разглежда метода на лазерно индуцираната плазма, обсъждат се основни процеси и характеристики на плазмената среда получена при изпарението, възбуждането и йонизацията под въздействието на лазерните импулси. Коментирана е и оценка на типичната температура на средата чрез измерване на емисията на медни линии с различен потенциал на възбуждане и построяване на Болцманова графика.

Трета глава описва експерименталната постановка и методиката използвана за спектрален анализ на образците. Апаратурата включва Nd:YAG -лазер (дължина на вълната 1064 nm), ешелетен спектрометър Mechelle 5000 с широк работен диапазон (220-850 nm), CCD- камера с интензификатор. Спектрометричната система е калибрирана по дължини на вълните и спектрална чувствителност. Работата на системата при анализите се синхронизира в импулсен режим, спектрите се записват с въвеждане на закъснение и в последователни серии с цел подбор на оптималните условия за регистрация, усредняване и проследяване на еволюцията на сигнала във времето. На фигура 3.5 са дадени примерни спектри получени от други автори при различни закъснения на регистрацията спрямо лазерния импулс. Вижда се силен непрекъснат фонов спектър, който в по-късни моменти

намалява до незначителни нива. Тази динамика определя подбора на оптималното закъснение. Би било интересно да се видят подобни спектри и от конкретно използваната в дисертацията установка.

Глава четвърта дава подробна информация за анализите на голям брой бронзови предмети от късната бронзова епоха (оръжия, сечива, битови предмети, накити и др.): 69 от праисторическото селище и некропол Балей, 7 от тракийското ямно светилище при с. Малко Търново, 5 от тракийския скален комплекс „Глухите камъни“, 6 други предмета от колекцията на БАН.

Интересът е насочен към качествено и количествено определяне на основните съставки на бронзовата сплав (медна основа, добавки от калай, олово) както и регистрация на редица примесни елементи в малки концентрации (арсен, желязо, никел, манган, цинк, антимон, силиций, калций и др.). Добавките от калай и олово определят механичните свойства на сплавта и могат да се свържат с начина на добив и производство.

Чрез дълбочинен профил на повърхностния слой са установени примеси от силиций, калций и натрий само на повърхността, което говори за замърсяване от почвата.

Отделно от замърсяванията е констатирана разлика в спектрите получени при сондиране на корозионния слой и след проникване в дълбочина на материала след голям брой лазерни импулси (или механично почистване). Направени са изводи за промяна на състава в корозионния слой поради протеклите химични процеси. Възможно е също да присъства ефект на различна изпаряемост на повърхностния корозионен слой и основата в дълбочина.

За количествен анализ са използвани стандартни образци от бронзова сплав с подобен на изследваните предмети състав, което редуцира влиянието на матричните ефекти. Концентрацията на калай в тези стандарти варира между 1.6 и 11.3% , а на оловото между 0.5 и 11.7%. Построени са съответни калибровъчни зависимости на относителни интензивности на линии и са определени концентрациите в археологическите образци.

Измерените концентрации на калай и олово в 60 археологически предмета от с. Балей по метода LIBS са сравнени с измервания по метода на рентгеновата флуоресценция. Получено е добро съответствие на резултатите по двата метода. Подобни резултати (с тенденция към по-ниски стойности) са докладвани от друг автор използващ дъгов разряд за анализ на част от предметите.

Измерени са концентрациите на калай и олово в предмети от некропола при с. Балей и са сравнени с резултатите от други методи (XRF, XRD, SEM-EDX) . Установени са вариации

в числата и характерно за тази група предмети – неравномерна концентрация на калай в дълбочина, с обогатяване на повърхностния слой.

Изследвани са 7 предмета от тракийското ямно светилище при с. Малко Търново и са сравнени с измервания с метода XRF. Установено е прилагането на оловен припой за прикрепване на дръжката към един от съдовете.

Няколко предмета от скалния комплекс „Глухите камъни“ в източните Родопи (изследвани за пръв път) показват висока концентрация на калай и на олово. При един от образците (бронзов кинжал) е използван локалният характер на анализа за проследяване на промяната на състава на сплавта в различни области от повърхността му.

Констатирано е, че предната част е с високо съдържание на желязо, никел, хром и намалено съдържание на мед, за разлика от типичния бронз в останалата част.

Изследвани са бронзови предмети от колекцията на Националния археологически институт с музей към БАН. Установено е, заедно с добавките от калай и олово, наличие на над 1% антимоно, което говори за разлика в технологията и вероятния произход. Не е коментирана калибровката на измерванията касаещи антимонона.

В Глава 5 са дадени резултатите от качествения анализ на 52 броя образци от мазилки в 9 от тракийските гробници проучени в България. Данните са сравнени с резултатите от други методи и са послужили за уточняване на видовете пигменти, които са били използвани за изписване на гробниците. Установено е наличие на желязо, олово, калий, калций, магнезий и др. Изяснено е, че за основа на червените, оранжеви и жълти цветови нюанси са послужили желязо-съдържащи съединения.

Дисертацията е структурирана добре, написана е в ясен стил, илюстрациите са подходящи и подпомагат изложението представено в текста. Извършена е голяма по обем работа по самите измервания и дешифрирането на спектрите, получени са интересни резултати, като голяма част от тях са съпоставени с данни от други методи и са обсъдени в исторически контекст. Усвоени са тънкостите на спектралния анализ и е натрупан опит в използването на метода LIBS. Уверен съм, че тези изследвания ще продължат и в бъдеще.

Към докторантката имам следните въпроси:

- Някои от получените концентрации на калай и олово са извън областта в която са дефинирани калибровъчните зависимости. Подразбира се, че е направена линейна екстраполация на тези праволинейни апроксимации. Какви са съображенията подкрепящи този подход?

- При количествения анализ резултатите са представени със съответната неопределеност. Кои фактори са включени в оценката на неопределеността?

- При повечето от измерванията повърхността се третира предварително с почистващи лазерни импулси (50-120). Какъв е критерият за избор на техния брой?

- Възможно ли е технически при някои от анализите да се намали ефектът от нестабилността на енергията на лазерните импулси чрез подбор на подходящи серии от кинетичната поредица?

5. В какво се заключават научните приноси?

Научните приноси на дисертацията са в определянето на елементния състав на археологически образци с метода на лазерно индуцираната плазма, което дава информация в помощ на проучванията за добива, технологиите на производство и използването им в древността. Тези приноси са в категорията на получаване и доказване на нови факти/получаване на утвърдителни факти.

6. До каква степен приносите са личен принос на докторантката?

Личните приноси на докторантката са описани и декларирани в дисертационния труд. Те са свързани с подготовката и провеждането на измерванията, анализа на спектрите, получаването и интерпретацията на резултатите.

7. Преценка на публикациите по дисертационния труд.

Докторантката има общо 7 публикации по темата в съавторство с други колеги от изследователския колектив, 3 от които са в международни списания и 3 в книги. Изследванията са докладвани на 6 научни конференции в България. Научните публикации отговарят на изискванията за явяване на защита.

8. Използване на резултатите от дисертационния труд.

Нямам данни, принципно изследванията са интересни и полезни за различни изследователи: археолози, спектроскописти, специалисти по други аналитични методи.

9/11. Нямам допълнителни препоръки и забележки.

10. Авторефератът е написан според изискванията и отразява правилно съдържанието и научните приноси на дисертацията.

12. В заключение смятам, че дисертацията отговаря на изискванията за успешна защита, становището ми по нея е положително и препоръчвам на уважаемото жури да присъди на Вани Атанасова Танкова образователната и научна степен „Доктор“.

20.11.2019г.

София

доц. д-р Илко Русинов