

Аналитични методи за определяне на елементния и изотопен състав на стъклени мозаични късчета

Бойка Златева^a, Ивелин Кулев^b

^a Факултет по химия и фармация, Софийски университет „Св. Кл. Охридски“, бул. Джеймс Баучер 1, София 1164; ahbz@chem.uni-sofia.bg

^b Факултет по химия и фармация, Софийски университет „Св. Кл. Охридски“, бул. Джеймс Баучер 1, София 1164; kuleff@chem.uni-sofia.bg

Analytical methods for determination of elemental and isotopic content of glass mosaic tesserae

Boika Zlateva^a, Ivelin Kuleff^b

^a Faculty of Chemistry and Pharmacy, Sofia University St. Kliment Ohridski, 1 James Bourchier Blvd., 1164 Sofia, Bulgaria; ahbz@chem.uni-sofia.bg

^b Faculty of Chemistry and Pharmacy, Sofia University St. Kliment Ohridski, 1 James Bourchier Blvd., 1164 Sofia, Bulgaria; kuleff@chem.uni-sofia.bg

ABSTRACT

In the present paper the analytical methods for determination of elemental and isotopic content in glass mosaic (tesserae) are presented. The history of the glass and the tesserae is given. The chemical content of glasses is described as well as the list of determined elements and isotopic content in glass by different analytical methods is given. A short discussion about the possibility of different methods is presented. The difference between the glasses produced using plant ash and natural soda is given. Some examples of different glasses found in Bulgaria are compared with the glass found in other states. The possibility for determination of the place of glass production using isotopic determination is discussed. Some examples about the possibility to determine the isotope ratios of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and ^{18}O are given.

KEYWORDS

glass, mosaic, element composition, isotope composition

1. Въведение

1.1. За стъклото. Производството на стъкло е една от високотемпературните технологии, които включват производството на керамика, на метали, на фаянс и глазури. И въпреки че строго погледнато стъклото се класифицира най-общо като керамика, то това не намалява стойността на откриването на стъклото и начините за неговото обработване. По своята същност, създаването на стъклото и организирането на неговото производство, представлява колосално достижение в живота на човечеството, равняващо се по значение със създаването на керамиката, с откриването на металите и сплавите. Ето защо изучаването на археологическите находки от стъкло, целящо да установи технологията, времето и мястото на тяхното изработване, е от голямо значение за разбиране на начина на живот и организация на обществото на древните

хора. Още повече, че специализирането в производството на стъкло и стъклени изделия следва да се разглежда в контекста на социалната еволюция, която частично съответства на развитието на урбанизирани центрове в Европа и появата на ранните държави в Близкия и Среден изток (вж. Henderson 1985).

Най-старият стъклообразен материал, произведен от човека, се датира към седмото хилядолетие пр. Хр., но по-масово стъклообразни материали се появяват през петото хилядолетие пр. Хр., главно във връзка с развитие на методите за получаване на метали (Biek, Bayley 1979). Все пак днес се възприема тезата, че за организирано производство на стъкло като занаят, следва да се говори едва от началото на третото хилядолетие пр. Хр., т.е. началото на бронзовата епоха по българските земи.

1.2. За мозайките. Мозайката представлява създаване на картини с помощта на малки камъчета, керамика или стъкло. Техниката на мозайката произхожда от Шумерските градове на Месопотамия, т.е. от преди 3000 г. пр. Хр. Мозайчното изкуство обаче се развива и по-късно в Древна Гърция и Римската империя. Резултатът е, че с мозайки масово се украсяват поделите и стените на повечето обществени сгради и домовете на заможните граждани. Особено майсторство в изработването на мозайки достигат римските майстори, а по-късно с въвеждане на християнството като основна държавна религия разцветът в правенето на мозайки и украсяването с тях на храмовете се намира на особена почит във Византия. Резултатите са прекрасните мозайки, украсяващи църквите в Равена, Италия или в църквата „Света София“ в Истанбул, както и на много други места по света.

1.3. За мозайките от стъкло. Първоначално стъклото намира приложение в изработването на различни украшения, прозоречни стъкла и разнообразни стъклени съдове. Приблизително през III век пр. Хр. за направата на мозайки започва да се използват начупени малки късчета от стъкло, т.е. т. нар. тесерае (tesserae). От средата на I век сл. Хр. стъклото става един от основните материали за изработване на мозайките. Като се има предвид, че стъклото е устойчив на износване материал, неговото полагане на пода в много сгради, в които винаги се събират хора, е разбираемо. Това е причината поделите в много църкви да бъдат изработени от прекрасно подредени мозайки. Когато стъклото се използва за изработка на мозайка, то хоросанът е материалът, върху който се поставят мозаечните късчета. Следва да се има предвид обаче, че в Месопотамия са открити мозайки, при които като свързващ материал е използван битум. Това е напълно обяснимо, като се има предвид естественото голямо наличие на петрол и петролни продукти в района.

2. Химичен състав на стъклото

Стъклата не са химични съединения, а смес от оксиди. По тази причина техният химичен състав обикновено не може да бъде изразен с една химична формула. Веществата, от които се изработват стъклата, се подразделят на *основни* стъклообразуващи и *спомагателни* материали. *Основните* стъклообразуващи материали са веществата, без които не би могло да бъде произведено стъкло. Към тях се отнасят силициевият оксид (SiO_2), оксидите на алкалните (Na_2O , K_2O) и алкалоземните елементи (CaO , MgO , BaO), както и на оловото (PbO) и на алуминия (Al_2O_3). Към *спомагателните* материали се отнасят веществата, с чиято помощ на стъкломасата може да бъде предаден съответен цвят (*оцветители*), каквито са оксидите на кобалта (CoO), хрома (Cr_2O_3), медта (CuO , Cu_2O), желязото (Fe_2O_3) и някои други. Същевременно стъкломасата може

да бъде направена напълно безцветна. За това е необходимо в нея да бъдат внесени оксидите на мангана (MnO) и антимона (Sb_2O_3) в количества по-високи от 0,2 % за антимона и 0,5 % за мангана. Тези добавки са наричани *обезцветители*. Стъкломасата може да бъде направена и непрозрачна, за което служат оксидите на калая (SnO_2), на антимона (Sb_2O_3), на арсена (As_2O_3) и някои съединения на фосфора, които се наричат *замътнители*. Калаят образува с оловото съединението Pb_2SnO_4 , докато антимонът – $Pb_2Sb_2O_7$. В резултат стъклата стават непрозрачни и имат бял цвят, когато се добавя калай и жълт цвят, при добавяне на антимон. Едно изследване на флуоресценцията на мозаични стъкла, чрез която може да се определи елементът, добавян, за да се замътнят стъклата, се съдържа напр. в Galli *et al.* (2004). Повече за структурата на стъклото и начините на оцветяване може да бъде намерено например в Кулев (2012, 365-409).

В използваните от древните майстори суровини, когато източникът на пясък е речният или морски пясък, CaO постъпва в стопилката от онечистванията в пясъка. Най-често това са мидени черупки, които са източник на $CaCO_3$. Разбира се, в такъв пясък присъства и $MgCO_3$. В много случаи още в древността към стопилката от пясък и растителна пепел или пясък и сода (Na_2CO_3) е бил добавен варовик ($CaCO_3$) като материал, който е в състояние да направи стъклото неразтворимо във вода (вж. Кулев 2012, 373-376).

За получаване на стъкло древните майстори са използвали практически една двустепенна технология, изразяваща се в приготвяне първоначално на синтерувана смес от изходните суровини, т. нар. фрита, а във втория етап сместа се е довеждала до стопилка. Днес редица изследователи на стъклото са склонни да възприемат тезата, че стъклото по същество се е произвеждало само в няколко големи стъklarски центъра, въпреки че в някои случаи са налице археологически доказателства за производство на стъкло и на други места. Основания за такова допускане са откритите количества стъкломаза на няколко места в древния свят – Месопотамия, Египет. Изработеното във формата на пръчка или пита стъкло е била разнасяно по регионалните стъklarски работилници, където стъклото се стапяло отново и от него са изработвани на място съответните изделия. Дали тази представа е валидна и за кой период от развитието на древното стъklarство се отнася, все още предстои да бъде доказано, за което вероятно стойността на изотопните отношения на стронция ($^{87}Sr/^{86}Sr$), на кислорода ($^{18}O/^{16}O$) и неодима ($^{144}Nd/^{143}Nd$) може да даде отговор.

Едно от най-ценните свойства на стъклото е способността му да се оцветява. Това свойство на стъклото е използвано изключително удачно още от момента на неговото създаване. А като една представа за постиженията в това направление са **достиганията** при изработване на витражите на поредицата от християнски храмове в Западна Европа, както и на мозайките, които украсяват редица църкви. В тези случаи освен оксидите на отделни химични елементи, приложение намират и комбинации от тях (за повече подробности вж. Кулев 2012, 407-409).

Производството на безцветни стъкла е познато от самото начало на стъклопроизводството, но истинският си разцвет то получава по време на Римската империя, особено в периода от I до III век сл. Хр. Основните стъклообразуващи оксиди като SiO_2 , CaO , Na_2O , K_2O , PbO и т.н. дават напълно безцветно стъкло. Присъствието обаче на редица други оксиди в изходните суровини, необходими за добиване на стъкло, са причина, получаваното от тях стъкло, да е оцветено. Това често придава на изделията некрасив външен вид. Тъй като подбирането на съвършено чисти суровини, в които

да липсват и най-малките следи от оцветяващи примеси, е много трудна задача, дори за днешните възможности на индустриалното общество, то за древните стъкляри, използвали изключително природни материали, това е било просто неосъществимо. Известно е, че в различни периоди от развитие на стъклопроизводството за обезцветяване на стъкломасата са използвани само антимонон, или само манган, когато производството на стъкло е било произвеждано по т. нар. блискоизточна рецепта. Когато стъклопроизводството е произвеждано съгласно правилата, съществували в Римската империя, за обезцветяване на стъкломасата се внасяни едновременно антимонон и манган (вж. Кулев 2012, 394).

3. Методи за определяне на химичния и изотопен състав на стъклото

Идеята да се изследва химичният състав на археологическите находки от стъкло, за да се изучат технологичните похвати на древните майстори, е била лансирана още с първите работи на Клапрот по анализа на находки от стъкло, проведени в края на XVIII век (вж. Безбородов 1969; Кулев 2012; Caley 1962). Другата цел е да се определи мястото на производство на стъклото, на базата на приликата в химичния и изотопен състав на изследваните находки, т.е. да се извърши групиране на находките като за тези групи бъдат посочени местата на тяхното производство (вж. Degrise *et al.* 2005; 2008; Jackson, Nicholson 2010; Kuleff *et al.* 1985).

По същество анализът на археологически находки от стъкло следва да установи начинът на неговото приготвяне, т.е. да се определят основните стъклообразуващи елементи и да се установи пропорцията, по която са смесвани. Чрез това може да се определи химическият вид на стъклото, да се установят концентрациите на примесните елементи и начинът на получаване на цветно или безцветно стъкло. Същевременно в някои случаи е възможно дори да се определи мястото, от което произхождат суровините, използвани за изготвяне на стъкломасата, т.е. само въз основа на определяне на елементния състав на стъклата.

За да се отговори на тези въпроси е необходимо да се проведе химичен анализ на находките от стъкло, в които следва да бъде определено съдържанието на: а) макрокомпонентите - SiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , BaO , Al_2O_3 (за някои типове стъкла и PbO);

б) примесните елементи

- оцветителите - CoO , Fe_2O_3 , (FeO_2), MnO_2 , CuO , Cr_2O_3 , NiO и т.н.,

- обезцветителите - MnO_2 , Sb_2O_3 ,

- замътнителите - SnO_2 , Sb_2O_3 , As_2O_3 ;

в) микрокомпонентите - As , Au , Ba , Ce , Cs , Eu , Hf , La , Nd , Rb , Sc , Sm , Ta , Th , U , V , Yb и т.н.

Изпълнението на тази задача е твърде трудна, особено, когато в изследваните образци едновременно трябва да се определи съдържането на основните, примесните и микрокомпонентите. Действително, когато се търси отговор на въпросите, свързани с технологията на производство, т.е. рецептата, използвана от древните майстори за получаване на стъкло, задачата се опростява в известна степен, тъй като в този случай е достатъчно да се определят основните компоненти (Безбородов 1969; Галибин 2001; Щапова 1983; Henderson 1985; Wedepohl 2003). **Търсейки отговор на въпроса за техниката на оцветяване, респ. обезцветяване, или замътняване, използвана при производството на древните стъкла, обаче, е необходимо да се определи и концентрацията на**

метод	определяеми елементи
PIXE/PIGE	Al ₂ O ₃ , As ₂ O ₃ , BaO, Bi ₂ O ₃ , Cl, CaO, CoO, CuO, Fe ₂ O ₃ , K ₂ O, MgO, MnO, Na ₂ O, NiO, P ₂ O ₅ , PbO, Rb ₂ O ₃ , SO ₃ , Sb ₂ O ₃ , SiO ₂ , SnO ₂ , SrO, TiO ₂ , ZnO, ZrO ₂ .
ED-XRF	Al ₂ O ₃ , BaO, CaO, CuO, Fe ₂ O ₃ , K ₂ O, PbO, Rb ₂ O ₃ , SiO ₂ , SrO, TiO ₂ , ZrO ₂ .
WD-XRF	Al ₂ O ₃ , BaO, CaO, CuO, Fe ₂ O ₃ , K ₂ O, Na ₂ O, PbO, Rb ₂ O ₃ , SiO ₂ , SrO, TiO ₂ , ZnO, ZrO ₂ .
pXRF	Al ₂ O ₃ , CaO, Fe ₂ O ₃ , K ₂ O, MgO, MnO, SiO ₂ , SrO, TiO ₂ .
SEM-EDS	Al ₂ O ₃ , CaO, Fe ₂ O ₃ , K ₂ O, MgO, MnO, Na ₂ O, P, SO ₃ , SiO ₂ , ZrO ₂ .
LA-ICP-MS	Al ₂ O ₃ , CaO, Fe ₂ O ₃ , K ₂ O, MgO, MnO, Na ₂ O, SiO ₂ , TiO ₂ , Ag, As, Au, Ba, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, In, La, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr.
INAA	Al ₂ O ₃ , CaO, Fe ₂ O ₃ , K ₂ O, MgO, MnO, Na ₂ O, SiO ₂ , TiO ₂ , As, Au, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Eu, Hf, La, Lu, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, V, Yb.
AAS	Al ₂ O ₃ , BaO, CaO, CoO, CuO, Fe ₂ O ₃ , K ₂ O, MgO, MnO, Na ₂ O, PbO, (SiO ₂), ZnO.
EPMA	Al ₂ O ₃ , As ₂ O ₃ , CaO, Cl, CoO, CuO, Fe ₂ O ₃ , K ₂ O, MgO, MnO, P ₂ O ₅ , PbO, SO ₃ , Sb ₂ O ₃ , SiO ₂ , SrO, TiO ₂ , ZnO.
ICP-AES	Al ₂ O ₃ , BaO, CaO, CoO, Cr ₂ O ₃ , CuO, Fe ₂ O ₃ , K ₂ O, MgO, MnO, Na ₂ O, PbO, Sb ₂ O ₃ , (SiO ₂), SrO, TiO ₂ .
ICP-MS (елементи)	Ag, As, Au, Ba, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, In, La, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr.
ICP-MS (изотопи)	¹⁸ O/ ¹⁶ O; ¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd; ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb; ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb; ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb; ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb; ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb; ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr.

Таблица 1. Аналитични методи и възможности за определяне на елементния и изотопен състав на стъкла с тях

Table 1. Analytical methods and the possibility to determine of elements and isotopic contents of glass

примесните елементи. Най-тежка е задачата, когато се търсят възможности за определяне на мястото на произход на стъклото въз основа на химичния му и/или изотопен състав. Тогава трябва да се определя съдържанието на всички елементи – макрокомпоненти, примесни елементи и микрокомпоненти, както и определени изотопни съотношения. Трудностите в анализа произтичат от вариациите в количествата на отделни елементи. Особени затруднения при анализа произтичат от елементите, които се внасят съзнателно, за да придадат определен цвят или да обезцветят стъклото. Това изисква много голяма адаптивност на използвания метод по отношение на концентрационния интервал, в който се съдържа определяният елемент. При това следва да се има предвид, че древните стъклари са внасяли различни минерали, за да добие стъклото определен цвят или да бъде обезцветено, което естествено води до внасяне на допълнителен брой елементи в стъклото.

Въпреки тези тежки условия, по същество всеки аналитичен метод, който е в състояние да осигури определяне на съдържанието на интересуваните ни елементи с необходимата точност и възпроизводимост, е подходящ за целта (вж. таблица 1).

Следва да се има предвид, че много често не е възможно с един единствен аналитичен метод да бъде определено съдържанието на всички интересувани ни елементи

в стъклото. Ето защо често е необходимо да бъде използвана комбинация от два или повече аналитични метода, за да се постигне целта. Все пак при археометричните изследвания на стъклени находки, целящи определяне на елементния състав намират приложение главно следните методи:

1. Атомноемисионният спектрален анализ (AES) – в по старите работи са използвани класическите начини на възбуждане (искра, дъга), докато в по-ново време приложение намира атомна емисия с индуктивно свързана плазма (ICP-AES) (вж. Цалев 2009а);
2. Атомно-абсорбционният спектрален анализ (AAS) както с атомизиране чрез пламък (вж. Хавезов, Цалев 1980; Цалев 2009b), така и електротермично (вж. Цалев 2009b);
3. Рентгенофлуоресцентен анализ (XRF) (вж. Кулев 2009а; Carmona *et al.* 2010), в който в зависимост от начина на провеждане на анализа се различават – енергетично-дисперсионен рентгенофлуоресцентен анализ (ED-XRF), вълново-дисперсионен рентгенофлуоресцентен анализ (WD-XRF) или портативен-рентгенофлуоресцентен анализ (pXRF) (вж. Кулев 2009а; Cox, Pollard 1977; Falcone *et al.* 2002; Greiff, Schuster 2008);
4. Протонно индуцирано рентгенофлуоресцентно лъчение (PIXE) и протонно индуцирано гама-лъчение (PIGE) (вж. Carmona *et al.* 2010; Clement-Font *et al.* 2008 ; Zucchiatti *et al.* 2007);
5. Сканиращ електронен микроскоп с енергетично-дисперсионен рентгенофлуоресцентен спектрометър (SEM-EDS) (вж. Carmona *et al.* 2010);
6. Неутронноактивационен анализ (NAA) (вж. Кулев 2009b; Frána *et al.* 1987; Kuleff *et al.* 1984);
7. Масспектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-MS) (вж. Henderson *et al.* 2005; Kuleff, Djingova 2013).
8. Лазерно изпарение и масспектрометрия с индуктивно свързана плазма (LA-ICP-MS) (вж. Dussubieux *et al.* 2009; Giussani *et al.* 2009; Walton *et al.* 2009).

Представените аналитични методи са както неdestructивни (PIXE/PIGE; SEM-EDS; ED-XRF; WD-XRF; XRF; pXRF), т.е. такива, които не изискват отнемане на определено количество от материала за анализ, така и destructивни (AAS; ICP-AES; ICP-MS; INAA), т.е. такива, за чието прилагане е необходимо материалът за анализ да бъде отнет от обекта и в някои случаи дори приведен в разтвор (AAS; ICP-AES, ICP-MS, NAA). Съществуват и методи, които заемат междинно положение, които биха могли да бъдат поставени в позицията на т.нар. псевдонедestructивни методи. Такъв метод е LA-ICP-MS, който изисква минимално количество от материала. Следата, оставена от изпарението на стъкления образец под действието на лазера, е с размери, които трудно се забелязват с невъоръжено око. Като се има предвид, че най-често намерените при археологически разкопки стъклени обекти са фрагменти от различни съдове, последната възможност е твърде приемлива. Инструменталният неутронноактивационен анализ (INAA), за чието провеждане е достатъчно много малко количество от стъклото – около 20-30 mg, може, след неговото провеждане, същото количество да бъде използвано и за определяне на някои елементи и с друг аналитичен метод. Пример за такъв елемент е оловото, който не може да бъде определен със стандартните методи на INAA или пък такива елементи, които се определят по краткоживеещи изотопи (Al, Ca, Dy, Mg, Mn, Ti, V), изискващи работа в лаборатория, разположена непосредствено до ядрения реактор. В последния случай една комбинация от XRF и

оксиди	LA-ICP-MS	PIXE	ICP-AES	M±SD ^{1*}	RSD ^{2*} [%]
Al ₂ O ₃	1.543	1.71	-*	1.63±0.08	4.9
CaO	6.346	6.76	-*	6.55±0.21	3.2
CoO	0.054	0.083	0.049	0.062±0.015	24.2
Cr ₂ O ₃	0.043	-*	0.040	0.042±0.002	4.8
CuO	0.175	0.180	0.160	0.172±0.008	4.7
Fe ₂ O ₃	2.563	1.46	1.60	1.87±0.49	26.2
K ₂ O	1.181	1.31	-*	1.25±0.06	4.8
MgO	2.412	2.17	2.02	2.20±0.16	7.3
MnO	0.392	0.53	0.43	0.45±0.06	13.3
NiO	0.045	< 0.02**	0.050	0.048±0.003	6.3
P ₂ O ₅	0.007	-*	0.006	0.0065±0.0005	7.7
SiO ₂	68.407	69.5	-*	68.95±0.55	8.0

* = означава, че елементът не е определян с този метод.

** = не е взета предвид, когато е пресмятано средното аритметично.

1* = средна аритметична стойност ± стандартно отклонение.

2* = относително стандартно отклонение.

Таблица 2. Данни от сравнение на резултати от анализа (%) на едно и също стъклено мънисто с помощта на 3 метода за анализ - LA-ICP-MS, PIXE, ICP-AES.

Table 2. Data according to comparison of the results of analyses (%) of one and the same glass bead with 3 analytical methods - LA-ICP-MS, PIXE, ICP-AES

INAA дава много добри резултати.

При работа с AAS и привеждане на стъклото в разтвор със смес от HF и HClO₄, силицият се получава като разлика между количеството на определените елементи и 100-те процента. (Този подход е изключително трудоемък и изисква киселини – HF, HClO₄, HNO₃ с особено висока чистота). За определянето на силиция, заедно с другите елементи (вж. таблица 1), е необходимо разтваряне на стъклото след стапяне с литиев метаборат (LiBO₂). Този подход е възможно да се използва и за другите аналитични методи (ICP-AES, ICP-MS), които изискват привеждане на стъклото в разтвор.

В Таблица 1 е представен списък на елементите, респ. изотопните съотношения, които могат да бъдат определени с помощта на съответните аналитични методи. От Таблица 1 може да бъде направено заключението, че практически всички посочени методи са в състояние да решат първата задача – определяне на макрокомпонентния състав. За някои от методите обаче, количествата на микрокомпонентите са под границите на определение и те не могат да бъдат определени с тези методи.

В Таблица 2 са представени данни, получени при анализа на един и същ анализиран обект – стъкло от югоизточна България с помощта на 3 различни метода – лазерно изпарение и маспектрометрия с индуктивно свързана плазма (LA-ICP-MS), протонно индуцирано рентгенофлуоресцентно лъчение (PIXE), атомна емисия с индуктивно свързана плазма (ICP-AES). (Анализът е проведен в лабораторията на Факултета по химия и фармация на СУ „Св. Кл. Охридски“ с помощта на LA-ICP-MS и ICP-AES, както и в тандем-усторителя на протони в института Йозеф Шефан в Любляна, Словения – PIXE). Известно разсейване в представените резултати се наблюдава единствено в стойностите за желязото и кобалта, но тестът на Шовене (вж. Кулев 2012, 746) не дава основание стойностите, които се отклоняват, да бъдат отхвърлени. Възможна причина за по-високата стойност, получена с помощта на LA-ICP-MS за

Fe_2O_3 , може да бъде твърде ниската стойност за желязото в използвания за калибриране стандарт (NIST-glass-612; $\text{Fe} = 0.51\%$). (Стандартът следва да бъде максимално близко до действителната стойност на анализирания обект.) Разумно обяснение за стойността на CoO , получена с помощта на PIXE, е трудно да бъде дадено на този етап от анализа.

Една от задачите, които се решават въз основа на количествения анализ на стъклата, е какъв метод е бил използван за тяхното производство, т.е. дали при тяхното производство е използвана природна сода или пък като източник на алкални метали е използвана растителна пепел от определени растения, напр. пепел от т.нар. халофити – растения с високо съдържание на соли (*Salicornia perennis*; *Salicornia herbacea*; *Tamarix* spec.) (вж. Кулев 2012, 374-375; Tite *et al.* 2006). Пример за такъв подход са представените на обр. 1 данни за стойностите на MgO и K_2O , където са представени две групи стъкла, различаващи се по своя състав и за чието производство е използвана било природна сода, било растителна пепел (Georgieva *et al.* 2010c; Genge *et al.* 2008; Henderson *et al.* 2005; Lesigynski *et al.* 2013; Lyubomirova *et al.* 2014; Rehren, Cholakova 2010; Smirniou, Rehren 2011; Šmit *et al.* 2013). В работата на Henderson *et al.* (2005) средните стойности за концентрациите на MgO и K_2O са получени след анализа на 66 стъкла, изработени чрез добавяне на природна сода и 36 стъкла, изработени чрез добавяне на растителна пепел. От другите публикации са взети по няколко проби на произволен принцип.

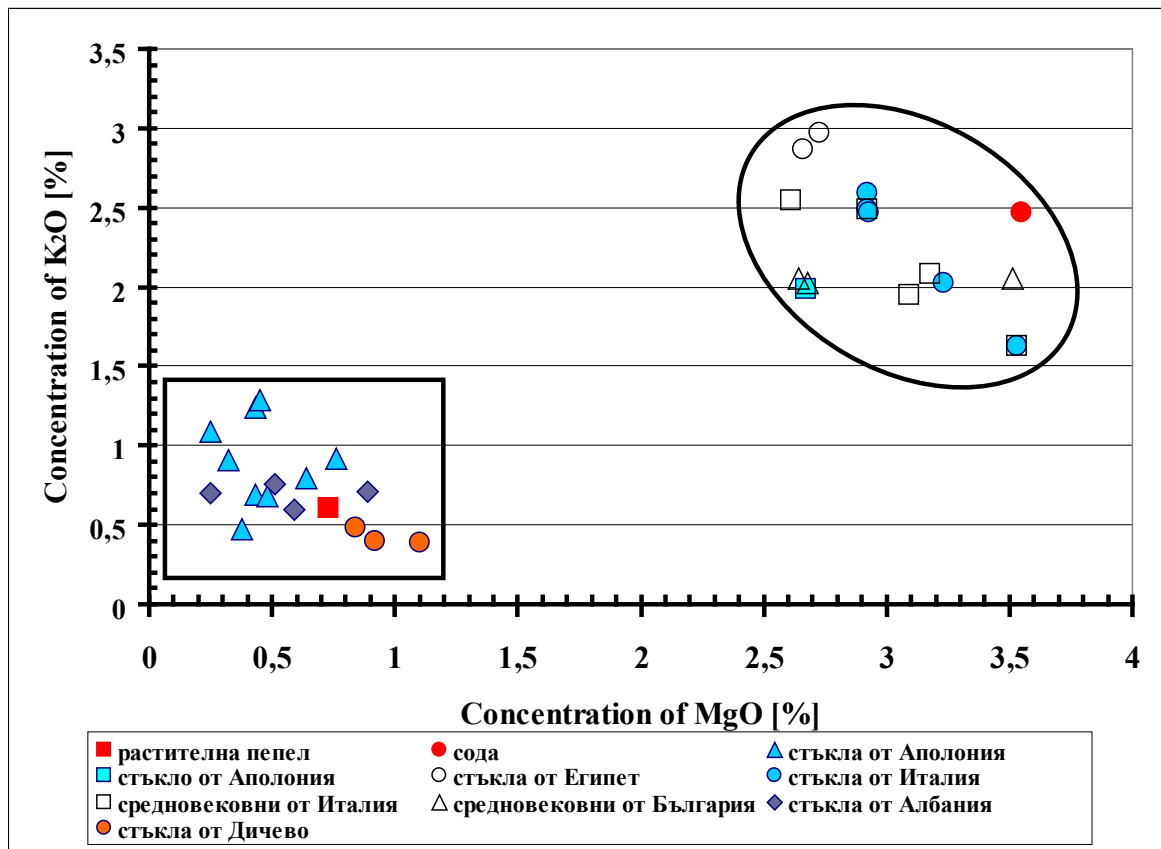
В последните години особено място сред използваните методи е Рамановата спектроскопия (вж. Greiff, Schuster 2008; Ricciardi *et al.* 2009), с чиято помощ се определят количествата на различни пигменти, които се използват за оцветяване на стъклото (вж. Bouchard *et al.* 2007), както и възможности за изследване на повърхностното изветряне на стъклото (вж. Colomban *et al.* 2006).

Единственият възможен метод за определяне на изотопния състав на някои от компонентите на стъклото е маспектрометрията (вж. Brill *et al.* 1974; Degryse *et al.* 2005; 2008; Henderson *et al.* 2005; Leslie *et al.* 2006).

Изотопното фракционироване на кислорода зависи от температурата и разликата в скоростта на дифузия, дължаща се на значителната разлика в масите на двата изотопа ^{16}O и ^{18}O – 12,5 %. Варовикът (CaCO_3), който е образуван от черупките на различни морски организми има стойност за $\delta^{18}\text{O}$ между +20 и +30, а $\delta^{18}\text{O}$ за магматичните и метаморфни скали е в интервала от +5 до +15. Египетската сода, за която се предполага, че за дълъг период от време е един от основните компоненти за производството на стъкло, има стойност за $\delta^{18}\text{O}$ около +40.

Следователно интервалът от стойности за $\delta^{18}\text{O}$, характерни за природните материали, използвани в стъклопроизводството, не са разположени в много широк диапазон, но са налице известни разлики, които могат да бъдат измерени. Като пример за приложимостта на този подход за определяне на мястото на произход на суровините, използвани за производство на археологически находки от стъкло от района на Близкия изток и Египет, са стойностите за изотопните отношения на стронция ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) (вж. Кулев 2012, 400; Leslie *et al.* 2006).

Аналогично е използването на стойностите за изотопните отношения на стронция и неодима за определяне на мястото на производство на стъклата, открити в Загаласос (Турция) (Degryse *et al.* 2008). Определяне на отношението $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ намира приложение при геохимични изследвания. Стойността на това отношение в мантията на Земята съответства на това в метеоритите и възлиза на 0,699. Същевременно, в

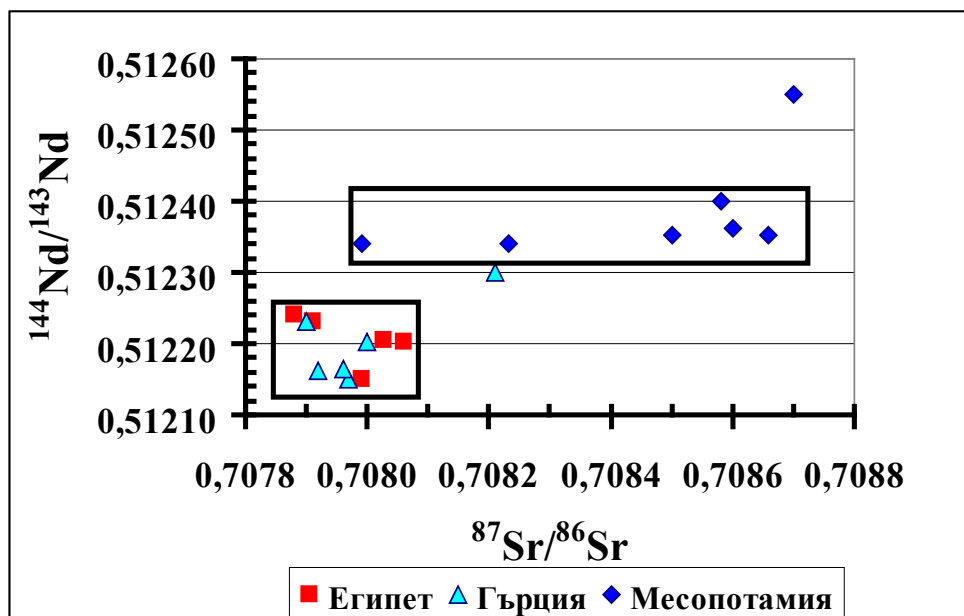


Обр. 1. Диаграма на съдържанието на MgO и K₂O за стъкла произведени от растителна пепел (no Henderson et al. 2005; Lesigyariski et al. 2013; Rehren, Cholakova 2010; Šmit et al. 2013) и от природна сода (no Cenga et al. 2008; Genge et al. 2008; Georgieva et al. 2010c; Henderson et al. 2005; Lyubomirova et al. 2014; Smirniou, Rehren 2011)

Fig. 1. MgO vs K₂O diagram for the glass produced from plant ash (after Henderson et al. 2005; Lesigyariski et al. 2013; Rehren, Cholakova 2010; Šmit et al. 2013) and from natural soda (natron) (after Cenga et al. 2008; Genge et al. 2008; Georgieva et al. 2010c; Henderson et al. 2005; Lyubomirova et al. 2014; Smirniou, Rehren 2011)

резултат на радиоактивното превръщане на ⁸⁷Rb (период на полуразпадане 4,88.10¹⁰ години), който чрез излъчване на една бета-частица се превръща в ⁸⁷Sr, количеството на радиогенния ⁸⁷Sr нараства непрекъснато с времето. В същото време количеството на стабилния ⁸⁶Sr не се променя и стойността на отношението ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr нараства. При това нарастването на количеството на ⁸⁷Sr е толкова по-голямо, колкото по-високо е съдържанието на рубидий в скалите и колкото те са по-стари. Следователно, стойността на отношението ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ще нараства от мантията към земната кора, както и при прехода от базалти (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = 0,7037) към гранити (0,71 – 0,737), т.е. от основни към кисели скали.

Практически аналогична е и основата на използване на отношението ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd. В него радиогенен е изотопът на неодима с масово число 143, който се получава в резултат на радиоактивното превръщане на ¹⁴⁷Sm (период на полуразпадане 1,06.10¹¹ години). След излъчване на една алфа-частица ядрото на ¹⁴⁷Sm се превръща в ядрото на стабилния изотоп на ¹⁴³Nd. Следователно количеството на ¹⁴³Nd в магматичните скали ще зависи както от съдържанието на самарий в тях, така и от тяхната възраст. По този



Обр. 2. Диаграма за изотопните отношения на $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в стъкла, произведени през Бронзовата епоха в Месопотамия, Гърция и Египет (no Henderson et al. 2010)

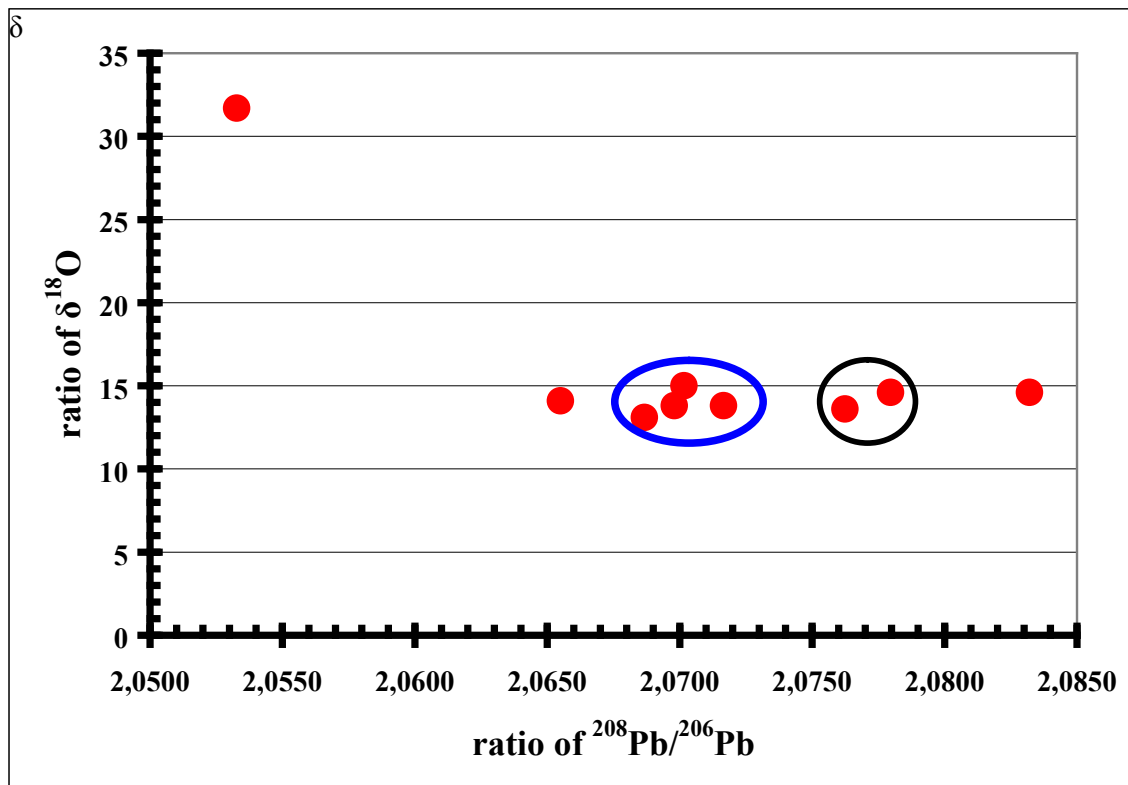
Fig. 2. The ratios of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ in glass, produced in the Bronze Age in Mesopotamia, Greece and Egypt (after Henderson et al. 2010)

начин от момента на възникване на определена скална порода в нея, в резултат на радиоактивното разпадане на ^{147}Sm , ще се натрупва допълнително количество от ^{143}Nd , което ще води до нарастване на стойността на отношението $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$.

Възможностите за използване на изотопните отношения на stronция ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) и неодима ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) са демонстрирани на обр. 2, където успешно са разграничени стъкла, произведени в Месопотамия и такива в Египет и Гърция (Henderson et al. 2010).

Една от възможностите да се определи мястото на произход на суровините, използвани за производството на стъкло, е определяне на изотопните отношения на оловото в стъклото и съпоставянето им с данни от предполагаемите източници на олово (оловни руди от известни оловни находища). Този подход бе въведен за първи път в археометричните изследвания от Брил (вж. Brill et al. 1974), но намери много успешно своето място при изследванията на стъкло (вж. Degryse et al. 2005). Всъщност идеята на Брил за установяване на мястото, от което произхождат суровините, използвани за производството на стъкло чрез определяне на оловните изотопни отношения - $\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$, $\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$ и $\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$ или $\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$, $\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$ и $\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$ беше развита и отнесена не само към анализа на стъкло, но и към изследванията на метални археологически находки.

Тази възможност е демонстрирана посредством обр. 3, на която са представени стойностите на $\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$ и $\delta^{18}\text{O}$ за стъкла от Ал-Ракка (Al-Raqqaqah), Сирия (Henderson et al. 2005). Обр. 3 демонстрира как различията в изотопния състав дават основания за разграничаване на стъклата и при наличие на изотопни стойности за сравнение да се



Обр. 3. Диаграма за изотопните отношения на оловото и кислорода в стъкла от Ал-Ракка (Сирия) (по Henderson et al. 2005)

Fig. 3. Isotopic ratios of lead vs oxygen diagram in glasses from Al-Raqqah (Syria) (after Henderson et al. 2005)

направи заключение за мястото на производство на стъклото.

4. Археометрични изследвания на стъклени мозайки извън България

Археометричните изследвания на мозайчни стъкла са многобройни, но тук ще бъдат посочени само няколко от тях с цел да се покажат насоките на работа и изследванията, посветени на определяне на елементния състав с надеждата, че те могат да бъдат използвани като примери, които да инициират подобни изследвания и на мозайчни стъкла, открити в България.

В римския град Помпей, погребан при изригването на вулкана Везувий през 79 г. сл. Хр., при провежданите археологически разкопки са открити мозайки, изработени чрез използването на различни стъклени парченца. Проучването на сини и светлосини стъклени мозайчни парчета, проведено от Arletti et al. (2006) с помощта на SEM-EDS, показва, че изследваните стъклени късчета притежават химичен състав, който е типичен за римските стъкла от типа $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ – високо съдържание на силиций (SiO_2 от 62,7 до 67,95 %); натрий (Na_2O) в интервала от 16,3 до 18,8 % и калций (CaO) от 6,7 до 7,8 %. Съдържанието на алуминия (Al_2O_3) е от порядъка на 2,4 до 2,7 % и съответства на количествата на фелдшпатите в пясъка. Ниското съдържание на калий, магнезий и фосфор показва, че за производството на стъклената мозайка е използвана природна сода, чийто състав съответства на формулата – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Съдържанието на TiO_2 , FeO и MnO не превишава 1 % и съответства на съдържанието на примесите в пясъка (вж. Henderson 1985). Като оцветители и замътнители в различни количества са използвани антимон (Sb), олово (Pb), мед (Cu) и кобалт (Co). Синият цвят е постигнат чрез добавяне на кобалт, докато светлосиният цвят е постигнат с добавка на мед и наличието на желязо. Непрозрачността на стъклата е постигната чрез свързването на антимоно с олово.

Вероятно изработването на стъкло, оцветено в червено е едно от най-трудните производства, което е било усвоено още в древността. Работата на Shugar (2000) е посветена на проучването на червено оцветени непрозрачни стъклени мозайчни парчета, намерени при археологически разкопки в Бет Шиин (Beit Shean), Израел. Мозайките са датирани в VII век сл. Хр. Използван е ED-XRF с чиято помощ, след полиране на повърхностите на анализираниите 100 мозайчни стъкла, е определено съдържанието на 18 елемента. Установено е, че мозайчните стъкла са от типа $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ и по своя състав съответстват на червените стъкла, изработвани в Израел. Като оцветител е използвана добавка от куприт (Cu_2O).

Известните византийски мозайчни стъкла от Равена, датирани към V-VI век сл. Хр., са натриево-калиеви със съдържание на PbO от 3,8 %. Като оцветител в тях е използвана мед (0,6 % CuO), а за превръщането им в непрозрачни е използвана добавка от 0,3 % калаен оксид (SnO_2). Съществуват, разбира се, и други пропорции, в които са приготвяни мозайчните кубчета от стъкло в Равена. В някои мозайчни стъкла концентрацията на PbO достига 18 %, докато тази на SnO_2 – 1 %, а като оцветители освен CuO в концентрации от 1 до 2,5 %, са използвани още Fe_2O_3 (до 5,5 %), MnO (до 2 %), комбинации от CuO и Fe_2O_3 , Fe_2O_3 и MnO и др. (вж. di Fiori, Roncuzzi-Fiorentini 1994).

Химическият анализ на мозайките от баптистерия във Флоренция, Италия, чието датирание е от края на XIII началото на XIV век, показва, че мозайчните кубчета могат да бъдат разделени на 2 групи: такива с високо съдържание на калий (K_2O) и такива, които са с високо съдържание на натрий (Na_2O), т.е. на калиеви и натриеви стъкла. Същевременно анализът показва, че за получаването на непрозрачни кубчета от мозайчни стъкла като замътнител е използван калай (SnO_2) (Arletti *et al.* 2011).

5. Археометрични изследвания на стъкло в България

Изследвания на стъкла, намерени при археологически разкопки в България се провеждат в СУ „Св. Кл. Охридски“, където във Факултета по химия и фармация разполагат с AAS, ICP-AES, ICP-MS, LA-ICP-MS (вж. Кулев 2012; Kuleff *et al.* 1984; 1985; Lesigyariski *et al.* 2013; Lyubomirova *et al.* 2014), т.е. във Факултета по химия и фармация може да бъде проведено определяне на елементния състав на стъкла, както и изследване само на повърхността на стъклото с помощта на SEM тъй като липсва блок за XRF, т.е. EDS. Същевременно във Физическия факултет на СУ „Св. Кл. Охридски“ е налична апаратура за SEM-EDS, където може да бъде проведено и изследване, както на елементния състав, така и изследване на повърхността. Освен това изследвания на археологически стъкла се провеждат както в Института по Обща и неорганична химия на БАН, така и в Университета по химична технология и металургия. Двете институции публикуват и общи работи, което е видно от някои от следните примери (вж. Велинова, 2009, Detcheva *et al.* 2010; 2012; 2014; Georgieva *et al.* 2010a; 2010b; 2010c; 2014; Kirov 2006).

6. Заключение

От направения кратък преглед на възможностите на различните аналитични методи за определяне на елементния състав на стъкла би могло да се заключи, че всеки метод, който е в състояние да определя съдържанието на SiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 , в някои случаи и PbO , е в състояние да извърши оценка на начина, по който е приготвена стъкломасата. Допълнително определянето на CoO , Fe_2O_3 , (FeO_2), MnO_2 , CuO , Cr_2O_3 , NiO , Sb_2O_3 и SnO_2 е в състояние да реши някои въпроси на технологията на производството на стъкло – начините на оцветяване и замътняване на стъклото. За оценка на мястото, където е произведено стъклото обаче, освен елементния състав, на помощ трябва да се привлекат и методи за определяне на изотопния му състав. На този етап от развитие, изследванията за определяне на изотопния състав на стъклата, трябва да бъдат проведени в други страни, т.е. извън България.

Прегледът на литературата показва също, че липсват изследвания за елементния състав на мозаични стъкла в България, въпреки множеството мозайки, които са открити при археологически разкопки и проучвания, проведени в страната. Това следователно е една възможност в бъдеще да се запълни тази празнина в археометричните изследвания на стъкло в България.

Цитирана литература

- Безбородов, П. 1969. *Химия и технология древных и средневековых стекол*. Минск: “Наука і Техника”.
- Велинова, Р. 2009. *Антични и средновековни стъкла по българските земи*, дисертация, „доктор”, Университет по химична технология и металургия.
- Галибин, В. А. 2001. *Состав стекла как археологический источник*. Санкт-Петербург: Петербургское Востоковедение.
- Кулев, И. 2009а. Рентгенофлуоресцентен анализ. В Р. Борисова (ред.). *Основи на химичния анализ*, София: Водолей, 256-270 .
- Кулев, И. 2009б. Неутронноактивационен анализ. В В Борисова Р. (съставител и ред.) *Основи на химичния анализ*, София: изд. “Водолей”, 343-359.
- Кулев, И. 2012. *Археометрия*. София: УИ „Св. Кл. Охридски“.
- Хавезов, И., Д. Цалев, Д. 1980. *Атомно-абсорбционен анализ*. София: Наука и Изкуство.
- Цалев, Д. 2009а. Атомноемисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма. В Р. Борисова (ред.). *Основи на химичния анализ*, София: Водолей, 212-224.
- Цалев, Д. 2009б. Атомноабсорбционна спектрометрия, В Р. Борисова (ред.). *Основи на химичния анализ*, София Водолей, 212-224.
- Щапова, Ю. 1983. *Очерки истории древнего стеклоделия*. Москва: Изд. Московского Университета.
- Arletti, R., Conte, S., Vandini, M., Fiori, C., Bracci, S., Bacci, M., Porcinai, S. 2011. Florence baptistery: chemical and mineralogical investigation of glass mosaic tesserae. *Journal of Archaeological Science*, 38, 79–88.
- Arletti, R., Quartieri, S., Vezzalini, G. 2006. Glass mosaic tesserae from Pompeii: an archaeometric investigation. *Periodico di Mineralogia*, 75.2/3, 25-38.
- Biek, L., Bayley, J. 1979. Glass and other vitreous materials. *World Archaeology* 11, 3-25.

- Bouchard, M., Smith, D. C., Carabatos-Nédelec, C. 2007. An investigation of the feasibility of applying Raman microscopy for exploring stained glass. *Spectrochimica Acta, Part A*, 68, 1101-1113.
- Brill, R. H., Barnes, I., Adams, B. 1974. Lead isotopes in some ancient Egyptian objects. *Recent Advances in Science and Technology of Materials* 3, 9-27.
- Caley, E. 1962. *Analysis of Ancient Glass 1790-1957*. Corning: Corning Museum of Glass.
- Carmona, N., I. Ortega-Feliu, I., Gómez-Tubío, B., Villegas, M. A. 2010. Advantages and disadvantages of PIXE/PIGE, XRF and EDX spectrometries applied to archaeometric characterization of glasses. *Materials characterization* 61, 257-267.
- Clement-Font, A., Miñoz-Martín, A., Ynsa, M., Zucchiatti, A. 2008. Quantification of sodium in ancient Roman glasses with ion beam analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 266, 640-648.
- Colomban, Ph., Etcheverry, M., Asquier, M., Bounichou, M., Tournié, A. 2006. Raman identification of ancient stained glasses and their degree of deterioration. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, 614-626.
- Cox, G., Pollard, A. M. 1977. X-ray fluorescence analysis of ancient glass: the importance of sample preparation. *Archaeometry*, 19, 45-54.
- Degryse, P., Schneider, J., Lauwers, V., Brems, D. 2008. Sr-Nd isotopic analysis of glass from Sagalassos (SW Turkey). *Journal of Cultural Heritage* 9, (Suppl. 1), 47-49.
- Degryse, P., Schneider, J., Poblome, J., Waelkens, M., Haack, U., Muchez, P. 2005. A geochemical study of Roman to early Byzantine glass from Sagalassos, South-west Turkey. *Journal of Archaeological Science*, 32, 287-299.
- Detcheva, A., Georgieva, R., Ivanova, E. 2010. Spectroscopic study of the coloration of archaeological glasses found in Bulgaria. *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*, 63, 1123-1130.
- Detcheva, A., Hassler, J., Georgieva, R. 2012. Feasibility of ETV-ICP-OES for characterization of archaeological glasses. *Analytical Letters* 45, 603-612.
- Detcheva, A., Velinova, R., Ivanova, E., Jordanov, J., Karadjov, M. 2014. Colouration of medieval glass bracelets studied by total reflection X-ray fluorescence analysis. *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences* 67, 769-776.
- Di Fiori, C., Roncuzzi-Fiorentini, I. 1994. Studio di tessere di "smalto" di mosaici bizantini. *Ceramurgia*, XXIV.6, 271-282.
- Dussubieux, L., Robertshaw, P., Glascock, M. 2009. LA-ICP-MS analysis of African glass beads: Laboratory inter-comparison with an emphasis on the impact of corrosion on data interpretation. *International Journal of Mass Spectrometry*, 284, 152-161.
- Falcone, R., Renier, A., Verità, M. 2002. Wavelength-dispersive X-ray fluorescence analysis of ancient glasses. *Archaeometry*, 44, 531-542.
- Frána, J., Maštalka, A., Venclová, N. 1987. Neutron activation analysis of some ancient glasses from Bohemia. *Archaeometry*, 29, 69-89.
- Galli, A., Martini, M., Montanari, C., Sibilina, E. 2004. Thermally and optically stimulated luminescence of early medieval blue-green glass mosaics. *Radiation Measurements*, 38, 799-803.
- Genge, A., Siciliano, M., Tepore, A., Mangone, A., Traini, A., Laganara, C. 2008. An archaeometric approach about the study of medieval glass from Siponto, (Foggia, Italy). *Microchemical Journal*, 90, 56-62.
- Georgieva, R., Detcheva, A., Dimitriev, Y., Samuneva, B. 2010a. Investigation of medieval

- Bulgarian glass bracelets from Draster-Castle (XI-XIII AD). *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences* 63, 71-76.
- Georgieva, R., Detcheva, A., Dimitriev, Y., Kashchieva, E. 2010b. Microstructure and stability of medieval glass bracelets from Drastar Castle, Bulgaria (11th–13th cent. AD): Four case studies. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, 1526–1529.
- Georgieva, R., Dimitriev, Y., Samuneva, B., Detcheva, A. 2010c. Reproduction of medieval glasses found in Bulgaria using technical raw materials. *Interdisciplinary Studies*, XXII-XXIII, 97-102.
- Georgieva, R., Detcheva, A., Dimitriev, Y. 2014. Chemical and technological characterization of medieval glass bracelets from South-East Bulgaria. *Central European Journal of Chemistry*, 12, 1169-1175.
- Giussani, B., Montichelli, D., Rampazzi, L. 2009. Role of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry in cultural heritage research: A Review. *Analytica Chimica Acta*, 635, 6-21.
- Greiff, S., Schuster, J. 2008. Technological study of enamelling on Roman glass: The nature of opacifying, decolourizing and fining agents used with the glass beakers from Lübsow (Lubieszewo, Poland). *Journal of Cultural Heritage*, 9, e27-e32.
- Henderson, J. 1985. The raw materials of early glass production. *Oxford Journal of Archaeology*, 4, 267-291.
- Henderson, J., Evans, J., Nikita, K. 2010. Isotopic evidence for the primary production provenance and trade of late Bronze Age glass in the Mediterranean. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 10, 1-24.
- Henderson, J., Evans, J., Sloane, H., Leng, M., Doherty, C. 2005. The use of oxygen, strontium and lead isotopes to provenance ancient glasses in Middle East. *Journal of Archaeological Science*, 32, 665-673.
- Jackson, I. M., Nicholson, P. T. 2010. The provenance of some glass ingots from the Uluburun shipwreck. *Journal of Archaeological Science*, 37, 295-301.
- Kirov, R., Kashchieva, E., Dimitriev, Y., Tsaneva, S., Basamakov, K. 2006. Study of enameled applications from an ancient Thracian chariot from Assenovgrad, Bulgaria. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 41, 427-430.
- Kuleff, I., Djingova, R. 2013. Mass Spectrometry. In Edwards, H. G. M., Vandenberghe, P. (eds.), *Archaeological archaeometry*. London: RCS Publishing, 165-211.
- Kuleff, I., Djingova, R., Djingov, G. 1985. Provenance study of medieval Bulgarian glasses by NAA and cluster analysis. *Archaeometry*, 27, 185-193.
- Kuleff, I., Djingova, R., Penev, I. 1984. Analysis of ancient and medieval glasses by INAA. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 2, 333-342.
- Lesigjarski, D., Šmit, Ž., Zlateva-Rangelova, B., Koseva, K., Kuleff, I. 2013. Characterization of the chemical composition of archaeological glass from South-eastern Bulgaria using PIXE, PIGE and ICP-AES. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 295, 1605-1619.
- Leslie, K., Freestone, I., Lowry, D., Thirlwall, M. 2006. The provenance and technology of Near Eastern glass: Oxygen isotopes by laser fluorination as a complement to strontium. *Archaeometry*, 48, 253-270.
- Lyubomirova, V., Šmit, Ž., Fajfar, H., Yankova, P., Kuleff, I. 2014. Chemical composition of glass beads from the necropolis of Apollonia Pontica (5th-3rd century BC). *Archaeologia Bulgarica*, XVIII.2, 1-14.

- Rehren, J., Cholakova, A. 2010. The early Byzantine HIMT glass from Dichin, Northern Bulgaria. *Interdisciplinary Studies*, XXII-XXIII, 81-96.
- Ricciardi, P., Colombari, Ph., Tournié, A., Macchiarola, M., Ayed, N. 2009. A non-invasive study of Roman Age mosaic glass tesserae by means of Raman spectroscopy. *Journal of Archaeological Science*, 36, 2551-2559.
- Shugar, A. 2000. Byzantine opaque red glass tesserae from Beit Shean, Israel. *Archaeometry*, 42, 375-385.
- Smirniou, M., Rehren, Th. 2011. Direct evidence of primary glass production in Late Bronze Age Amarna, Egypt. *Archaeometry*, 53, 58-80.
- Šmit, Ž., Tartari, E., Stamati, F., Vevečka Vrftag, A., Istenič, J. 2013. Analysis of Roman glass from Albania by PIXE-PIGE method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 296, 7-13.
- Tite, M. S., Shortland, A., Maniatis, Y., Kavoussanaki, D., Harris, S. A. 2006. The composition of the soda-rich and mixed alkali plant ashes used in the production of glass. *Journal of Archaeological Science*, 33, 1284-1292.
- Wedepohl, K. H. 2003. *Glas in Antike und Mittelalter*, Stuttgart: E.Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller).
- Walton, M., Shortland, A., Kirk, S., Degryse, P. 2009. Evidence for the trade of Mesopotamian and Egyptian glass to Mycenaean Greece. *Journal of Archaeological Science*, 36, 1496-1503.
- Zucchiatti, A., Canonica, L., Prati, P., Cagnana, A., Roascio, S., Font, A. 2007. PIXE analysis of V-XVI century glasses from the archaeological site of San Martino di Ovaro (Italy). *Journal of Cultural Heritage*, 8, 307-314.

Analytical methods for determination of elemental and isotopic content of glass mosaic tesserae

Boika Zlateva, Ivelin Kuleff

(summary)

At beginning of the paper some information about the mosaics in general is given. After that was the information about using of glass in production of mosaic as well as about the glasses in general. That is followed with discussion of analytical methods for determination of elemental and isotopic content in glass mosaic (tesserae). The list of determined elements and isotopic content in glass by different analytical methods is given. A short discussion about the possibilities of different methods is presented. The difference between the glasses produced using plant ash and natural soda is given. Some examples of different glasses found in Bulgaria are compared with the glass found in other states. The possibility for determination of the place of glass production using isotopic determination is discussed. Some examples about the possibility to determine the isotope ratios of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and ^{18}O are given.