

Археометрия в България през последните десет години

Бойка Златева ^а, Ивелин Кулев ^б*

^а Факултет по Химия и Фармация, Софийски университет „Св. Кл. Охридски“, бул. Джеймс Баучър 1, София; ahbz@chem.uni-sofia.bg;

^б Факултет по Химия и Фармация, Софийски университет „Св. Кл. Охридски“, бул. Джеймс Баучър 1, София; kuleff@chem.uni-sofia.bg

Archaeometry in Bulgaria in the last decade

Boika Zlateva ^а, Ivelin Kuleff ^{б*}

^а Faculty of Chemistry and Pharmacy, University of Sofia, 1 James Bouchier blv, 1164 Sofia, Bulgaria; ahbz@chem.uni-sofia.bg

^б Faculty of Chemistry and Pharmacy, University of Sofia, 1 James Bouchier blv, 1164 Sofia, Bulgaria; kuleff@chem.uni-sofia.bg

* corresponding author

ABSTRACT

The paper summarizes all papers published by Bulgarian scientists in the field of archaeometry, issued in the last decade. The archaeometric investigations in Bulgaria cover the analyses of chemical composition of bronze, gold, silver, lead, glass, glaze, pottery, mortar, amber, resin and other archaeological objects. For their characterization many instrumental techniques such as AAS, ED-XRF, ICP-AES, INAA, LA-ICP-MS, SEM-EDS, etc. are used. These techniques, together with geophysical methods, archaeomagnetic investigations, dendrochronology and the various dating methods are all covered by the umbrella term 'archaeometry'. MA programme in archaeometry has been offered in Sofia University 'St. Kl. Ohridski' in the last 10 years, whose graduates have been joining archaeological investigations professionally. In this way, archaeology is enriched with new understanding of the role of physics, chemistry, biology and geology.

KEYWORDS

archaeometry, metal artefacts, glass, glaze, mortar, organic finds.

1. Въведение

Археометрията е мост между областта на начина на мислене в хуманитаристиката – археология и история и областта на природните науки – физика, химия, биология и геология (вж. напр. Кулев 2012а, 34-35; 2012б; Kuleff 2011). Подобни проучвания, които биха могли да бъдат причислени към изследвания в областта на археометрията в България започват преди много години (вж. Кулев 2012б). Първите публикации в тази област се появяват в края на XIX в., скоро след освобождението от турско владичество (Кулев 2012а, 34).

Целта на настоящата работа е да се опишат кратко публикациите в областта на археометрията с участието на български учени, появили се в през последните десетина години. Акцентът всъщност ще падне повече на последните пет години като по изключение ще бъдат включени излезлите, но не намерили широк отглас, дисертации, които разкриват по същество дейности в областта на археометрията, демонстриращи

участието на млади хора, които имат по-нови идеи за развитие на археологията. Същевременно на обр. 1 е представена карта на България с обозначени на нея археологическите обекти, откъдето са постъпили част от изследваните находки.

Интересуващият се би могъл да намери описани археометричните изследвания, проведени в Софийския университет „Св. Кл. Охридски“ в следните статии (see Кулев 2012b; Kuleff 2011; Kuleff, Djingova 2007), както и в книгата (Кулев 2012a).

2. Предварително археометрично изследване (prospection)

2.1. Геофизични методи. Предварителното археометрично изследване се провежда преди да бъдат проведени археологическите разкопки и то е в състояние да разкрие неизвестни археологически обекти или да уточни границите на вече познати такива. Този вид археометрично проучване започва в началото на XX век и продължава до наши дни (вж. напр. Кулев 2012a, 39-89; Gaffney 2008). Това археометрично изследване е добре развито в България. Сред археолозите в България то се ползва с особена почит. Едно изчерпателно изследване на развитието на геофизичните изследвания в областта на археологията в България се съдържа в дисертацията на д-р Никола Тонков (Тонков 2013), защитена в Историческия факултет на Софийския университет „Св. Кл. Охридски“. В нея се прави опит да бъдат намерени условия за подобряване на методиката на подобни изследвания като се привеждат примери от активността на автора през последните години. Особено внимание е обърнато на геофизичните измервания на различните по големина могили, които се отличават със своеобразна геофизика. За съжаление той е единственият геофизик, работещ в областта на геофизичните проучвания на археологически обекти в България.

Допълнителни геофизични изследвания се провеждат и с инструментите, закупени от Софийския университет „Св. Кл. Охридски“ (д-р Чавдар Кирилов) и Нов български университет (Петър Зидаров). Те проучват рисковите археологически разкопки, които се провеждат по трасетата на магистралите „Тракия“, „Марица“, а в последно време и „Струма“.

2.2. Фосфор в почвата. Химичният състав на почвата от различните археологически обекти съдържа информация за човешката активност през вековете (Кулев 2012a, 82-88; Goffer 1980). Количеството на фосфора указва мястото на селището, населявано от древните хора – високата стойност на съдържанието на фосфор в почвата посочва присъствието на хора.

От екип на Факултета по химия и фармация в Софийския университет „Св. Кл. Охридски“ бяха взети 100 проби от столицата на тракийското племе гети – Даусдава-Хелис (вж. напр. Стоянов и др. 2004), които бяха анализирани с помощта на спектрофотометрия (вж. Кулев 2012a, 85-86). Резултатът от това изследване беше установяване на различната роля, която са изпълнявали отделни помещения в сградите от онова време (Кулев 2012a, 87-88).

3. Датиране

3.1. Археомагнетизъм.

Археомагнетизмът е развит като метод за датиране на геологични обекти в началото на първата половина на XX век. Много скоро обаче е пренесен и за датиране на археологически обекти, а днес е вече сред рутинните методи (вж. напр. Кулев 2012a,

232-241; Eighmy, Sternberg, 1990; Sternberg 2008).

Дисертацията на д-р Мария Костадинова-Аврамова, защитена в Геофизическия институт на Българската Академия на Науките (БАН), се фокусира върху магнитните свойства на печената глина като обект на археомагнитните изследвания (Костадинова-Аврамова 2009). В нея биват охарактеризирани материалите по отношение на частичното термично намагнитване и е установена тяхната надежност като носители на информация за земното магнитно поле за времето и мястото на последното им опалване.

В Палеомагнитната лаборатория на Националния институт по геофизика, геодезия и география към БАН са изработени калибрационните български криви на трите геомагнитни елемента (деклинация, инклинация и интензитет). Те се използват за описание на магнитуда и посоката на магнитното поле в дадена област от земната повърхност (Кулев 2012а, 240; Kovacheva 1997; Kovacheva *et al.* 1998; Kuleff 2011). В последните години от тази Лаборатория са публикувани 15 статии, излезли от печат във високо реномирани списания. В Лабораторията са изследвани вариациите на геомагнитното поле в миналите времена на България (Kostadinova-Avramova *et al.* 2014b; Kovacheva *et al.* 2009a; 2009b; 2014; Лесигярски и др. 2015). В тези статии се ревизират натрупаните данни за определяне на геомагнитните вектори (посока и интензитет), особено важни за изработване на съвременните модели на геомагнитното поле. Някои статии са посветени на методологията на археомагнетизма (Kostadinova-Avramova 2014; Kostadinova-Avramova *et al.* 2014b; Kovacheva *et al.* 2009a; 2009b; McIntosh *et al.* 2010), като в тях се засягат някои аспекти на използваната методология. Откриването на необичайно високата коерцитивност и ниската температура, която разблокира фазата в археологическите материали, е обект на изследване. Заключение е, че термичната стабилност на тази фаза не би могла да смути определянето на палеоинтензитета. Български експерт по археомагнетизма взема участие в международния екип, който определя точно някои от особеностите на геомагнитните векови вариации в Европа (Gómez-Pascard *et al.* 2012). Третата група от статии са посветени на изучаване на археомагнитните измервания, на синхронизация и датиране на конкретни археологически обекти (Donadini *et al.* 2010; Grozdanova *et al.* 2015; Kostadinova-Avramova *et al.* 2014a; Kovacheva *et al.* 2014; Лесигярски и др. 2015). Същевременно са включени и археомагнитни изследвания на различни многослойни обекти, за които в последствие следват археологически разкопки. Тези статии са интердисциплинарни и подпомагат археологическата работа в тази област.

От Лабораторията са публикувани също и практически инструкции, насочени към археолозите и описващи вземането на проби за археомагнитно датиране (Костадинова-Аврамова, Ковачева 2015).

3.2. Дендрохронология. Дендрохронологията или датиране въз основа на броя и ширината на пръстените в стъблата на дърветата (Кулев 2012а, 224-231). Много дървевата в умерените географски ширини нарастват като при топла и влажна пролет дървото нараства повече, отколкото това става при суха и студена година. Ако се преброят годишните пръстени по реда на тяхното появяване, може много точно да се определи годината на растеж.

Такова изследване за живота на Софроний Врачански е проведено в статията на Манолова-Николова, Димитров (2014) като са взети за анализ 26 проби от дървевата (*Pinus nigra* Arn.) от района на село Тешел, Западни Родопи и 22 проби от дървевата (*Fagus sylvatica* L.) от района на Троян. Авторите реконструират климатичните съби-

тия въз основа на дендрохронологичен анализ, отбелязан от Софроний Врачански и негови свещенници по полетата на различни религиозни книги и провеждат сравнение с други исторически документи за периодите от 1780-1786 година и от 1793-1795 година. Това изследване показва възможностите на дендрохронологията както за датиране, така и за възстановяване датата на различни събития.

Същевременно д-р Кирилов от Историческия факултет на Софийския университет „Св. Кл. Охридски“ работи по изработване на референтна дендрохронологична крива за България в Междууниверситетския център по археометрия на Софийския университет „Св. Кл. Охридски“. Той събра различно количество проби от археологически находки от дървета, които използва за изработването на тази референтна дендрохронологична крива.

3.3. Датиране на олово. Датиранието на металните находки е приципно невъзможно. То представлява нерешен проблем в археологията и всяка възможност бива посрещана с известна скептичност. Преди 12 години обаче се появи статията на Reich et al. (2003), в която се съобщава за нов метод на датиране на оловни археологически находки (Кулев 2012а, 424). Корозионните продукти на оловото се разполагат по неговата повърхност, а дебелината на тези продукти е функция от археологическата възраст на оловото. Методът позволява да се анализира оловна находка, чиято възраст достига приблизително 2500 години, ако тя е била поставена в почва, чиято рН > 6,5. Когато оловото бъде охладено под 7,2 К, то достига до състояние на свръхпроводимост. Частта на оловото като метал, което е в състояние на свръхпроводимост, позволява да се пресметне масата на корозионните продукти (Reich et al. 2003). Така бива определена възрастта на оловото, а чрез това и възрастта на археологическия обект, в който са намерени оловни находки.

Първото приложение на този метод беше осъществен от българските учени от Института на физиката на твърдото тяло към БАН (Nazarova, Nenkov 2007). Те прилагат споменатия метод за датиране на находки от олово, намерени по време на археологически разкопки на амфитеатъра в центъра на София. Получените данни за оловните находки са в добро съвпадение с датата на римския амфитеатър.

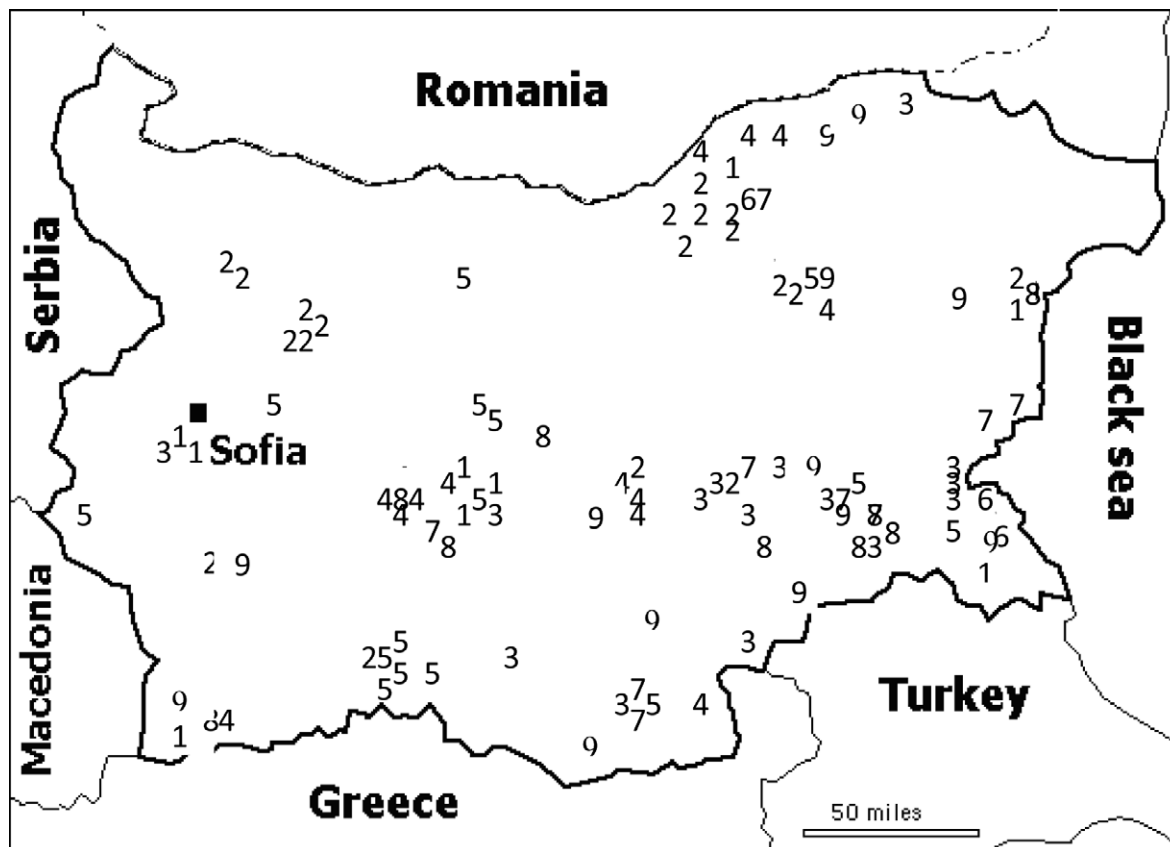
4. Изследване на археологически находки

Реконструкция на технологията за производство и системата на обмен е от ключителна важност за разбиране на развитието на древните общества. Моделите, описващи източниците на суровини и районите на тяхното разпространение, биха могли да се проверят сравнително лесно чрез сравнение на химичния и/или изотопен състав на археологическите находки с тези на предполагаемите източници на материалите.

4.1. Метални находки

За много от анализираниите проби на различни метали, които са намерени в България (обр. 1), са използвани разнообразни аналитични методи. За някои от проведените археометрични изследвания в предишни години в Софийския университет „Св. Кл. Охридски“ интересуващите биха могли да намерят в статиите (Кулев 2012б; Kuleff, Djingova 2007).

4.1.1. Дисертации. Дисертацията на д-р Илиян Илиев (Илиев 2006), защитена в Химическия факултет на Софийския университет „Св. Кл. Охридски“, описва измерване на концентрацията на елементите с помощта на енергетично дисперсионен



Обр. 1 Карта на България с археологическите обекти, откъдето са взети материали за анализи (хоросан = 1; бронз = 2; стъкло = 3; олово = 4; кехлибар = 5; смола = 6; керамика = 7; злато = 8; археоманетизъм = 9)

Fig. 1. Map of Bulgaria showing the archaeological sites from where different material for analyses were taken (mortar = 1; bronze = 2; glass = 3; lead = 4; amber = 5; resin = 6; pottery = 7; gold = 8; archaeomagnetism = 9)

рентгенофлуоресцентен анализ (ED-XRF), начин за определяне на оловните изотопни отношения, както и анализ на находки от мед, сребро, калаен бронз и олово с помощта на ED-XRF и инструментален неутронноактивационен анализ (INAA). Определено е и мястото на производство на метала.

Дисертацията на д-р Калин Димитров, защитена в Историческия факултет на Софийския университет „Св. Кл. Охридски“, изследва началото на металургията в България (Димитров 2007). Д-р Димитров подхожда към проблема за металургията, основавайки се на оловните изотопни отношения за енеолитния некропол във Варна, некропола и селището край село Дуранкулак. Въз основа на това той заключава, че металургичните центрове по време на късния халколит образуват сложна мрежа, в която се обменят идеи, знания, суровини и метални образци. Използвайки данните за оловните изотопни отношения за находките от медни находки от Дуранкулак и енеолитния некропол във Варна, получени от други автори, той достига до предположение за мястото, от което са получени рудите, използвани от древните металурзи за производството на археологическите находки.

През последните години бяха проведени и първите по-обстойни изследвания на типологията и химичния състав на находките от бронзовата епоха в България (Ивано-

ва 2013). Дисертацията на д-р Силвия Иванова е защитена в Историческия факултет на Софийския университет „Св. Кл. Охридски“, в която са изследвани повече от 280 проби от плоски брадви, тесли, шила, сърпове, ножове, ками и други. Използва се атомноемисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-AES), с чиято помощ са определени 10 елемента (Cu, Sn, As, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Zn). Повечето археологически находки произхождат от североизточна България. Проведени са и металографски изследвания на някои от находките (Иванова 2012; 2013; Иванова и др. 2011; Ivanova et al. 2015), които потвърждават, че в България по време на бронзовата епоха не се наблюдават фундаментални промени от известното ниво на металургичната обработка от онова време. Леенето е следвано от обработка на металните изделия чрез коване и анилинг, което води до получаване на желаното качество, т.е. постига се подходяща комбинация между твърдост, здравина и еластичност. Определено е, че повечето находки са изработени от бронзовите сплави – арсенов бронз и калаен бронз, но се срещат и находки от чиста мед.

Дисертацията на д-р Велислав Бонев, защитена в Историческия факултет на Софийския университет „Св. Кл. Охридски“, в която са изследвани фибули от северна и югозападна България, датирани в първото хилядолетие пр. Хр. (Бонев 2011). Изследвани са повече от 250 проби, използвайки ICP-AES, в които е определено количеството на Ag, As, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, Sn и Zn. Получените резултати показват, че фибулите са произведени от калаен бронз, но някои от тях са и от месинг (Бонев 2011; Bonev et al. 2010; 2013; 2015). Същевременно е показано, че е невъзможно да се осъществи класификация на фибулите, произхождащи от различните части на България, въз основа на техния химичен състав.

Проведеното сравнение между анализираниите фибули от България и подобни находки, произхождащи от Скития или Алпите, датирани в желязната епоха, би могло да се твърди, че древните металурзи от днешната територия на България използват специален вид бронз, различен от метала в Скития или Алпите (Giumliu-Mair 2003; 2005). За производството на археологическите находки, произхождащи от североизточна България е използвана различна медна руда от тази, която е използвана в северозападна и югозападна България. Известно е, че областта (североизточна България) не разполага със собствени източници на медна руда и металът се доставя като резултат от обмен или търговия. От друга страна древните металурзи от северозападна България използват местни суровини, докато тези от югозападна България използват и внос от Древна Гърция (Бонев 2011; Bonev et al. 2013; 2015).

В дисертацията на д-р Деян Лесигярски, защитена във Факултета по химия и фармация на Софийския университет „Св. Кл. Охридски“, се съдържа информация за ICP-AES и масспектрометрията с индуктивно свързана плазма (ICP-MS) (Лесигярски 2013). В нея са анализирани археологически находки от злато, бронз и стъкло. Получените аналитични данни за златния венец от Кабиле показват, че за неговото производство е използвано много чисто злато (97.11 до 99.87 % или 23.32 до 23.98 карата) (Lesigyariski et al. 2015). Това позволява тези данни да бъдат използвани за сравнение с данните, получени с помощта на други подобни изследвания.

Този преглед на защитените дисертации през последните 10 години в България показва, че археометричните изследвания на изделия от метали, произведени на територията на днешна България, са област, която не само позволява успешна защита, но е начин за достигане на нови познания за обработката на метали в древността.

4.1.2. Публикации. Тъй като са докладвани много анализи на археологически

находки от бронз в литературата, които в значителна степен затрудняват тяхното използване, едно изследване на възможностите на различните методи за достоверно доказване на присъствието на отделни елементи би дало известно познание в тази област. Ето защо бе твърде удачно да се започне едно сравнително изследване, за да се изясни ситуацията. Два различни вида бронз – арсенов и калаен бяха разпределени за анализ от Факултета по химия и фармация на Софийския университет „Св. Кл. Охридски“. Плоската брадва, датирана към ранната бронзова епоха, е изработена от арсенов бронз, а сърпът, отнасян към XIII век пр. Хр., е изработен от калаен бронз (вж. Иванова 2012; Иванова и др., 2011; Ivanova *et al.* 2015). И двете произхождат от североизточна България. Проби от около 2 g бяха отрязани и изпратени на 11 лаборатории, които изявиха желание да участват в този тест. Те използваха различни аналитични методи и определиха в двата бронза различен брой елементи, съгласно възможностите на метода. Оцененото относително стандартно отклонение (RSD в %) се движи от 1 % за медта до 85 % за някои елементи. Резултатите са представени в таблица като е пресметната средната стойност на определените елементи, стандартното отклонение и относителното стандартно отклонение, както и комбинираната стандартна неопределеност (u_c) (Lyubomirova *et al.* 2014b).

Химичният състав на куха бронзова брадва от Хасковско е представен в статията на Нехризов и др. (Нехризов и др. 2012). Тя е изработена от калаен бронз (93,15 % Cu и 3,3 % Sn), в който вероятно е добавен съзнателно и антимонов (1,6 %). Острието на брадвата допълнително е ковано с цел да се повиши твърдостта му.

В статията на Василева са анализирани 33 метални находки, използвайки ICP-AES (Василева 2015). Сред тях са съдове, оръжия, фибули, мъниста и гривни. Всички са изработени от бронз, като са датирани от VIII до III век пр. Хр. Произхождат от Югоизточна България. Средното съдържание на калай е в рамките на 10-13 % за фибулите и мънистата, но в гривните неговата концентрация е 5,2 %. Дъната и дръжките на съдовете са изготвени чрез леене, докато стените на съдовете са изчуквани, т.е. те допълнително са подлагани на коване. Токата е изработена от бронз като калаят е 10,5-11,5 %, за която авторът предполага, че е внос от Гърция.

Едно археометрично изследване е проведено в Шуменския университет „Епископ Константин Преславски“ (Doncheva *et al.* 2012). Като резултат от археологически разкопки е открит център за производство на метални изделия, който е разположен близо до село Новосел. Някои от металните находки са анализирани, използвайки различни аналитични методи: ED-XRF, ED-XRF с възбуждане от радиоактивен източник (^{241}Am), емисия на рентгенови лъчи чрез облъчване с протони (PIXE), атомно абсорбционна спектрометрия (AAS), комплексометрия, перманганометрия и йодометрия, както и тегловен метод. Изследваните артефакти са изработени от бронз, олово, сребро и калай. Представяват слитъци, токи, пръстен, обеци, печат, монети и някои апликации. Този вид активност би трябвало да бъде поощрявана, тъй като дава информация за металните находки от средновековна България, но в статията на д-р Дончева липсва всякакво сравнение на резултатите, получени чрез използване на различни аналитични методи, нито каквото и да е сравнение с други резултати от анализи на подобни археологически находки, за да се види мястото на изследваните находки в общото производство на средновековни материали от метали. Въпреки това тази статия показва, че археометричните изследвания се разпространяват и увърждават в българските университети.

В Института по физика на твърдото тяло към БАН в последните години започ-

на прилагането на лазерно индуцираната флуоресценция (LIF), лазерно индуцирана плазмена спектроскопия (LIBS), XRF и рентгенова дифракция (XRD). Смисълът на тези изследвания е установяването на химичния и фазов състав на археологическите находки (Грозева 2010; Anglos et al. 2011; Atanasova et al. 2014a; 2014b; 2014c; Blagoev et al. 2013; Grozeva, Penkova 2012).

Някои бронзови и сребърни находки от Требенище (Anglos et al. 2011) са изследвани с помощта на LIBS. Некрополът при Требенище се намира в Република Македония и е датиран от VII до III век пр. Хр. Днес съкровището от Требенище се съхранява в 3 държави: София (България), Белград (Сърбия) и Охрид (Република Македония). Съхраняването в Националния Археологически Институт с Музей (НАИМ) към БАН съкровище се състои от бронзови, сребърни, златни и керамични находки. В анализираниите бронзови археологически находки концентрацията на калай е между 7 и 23 %, а това на медта се движи между 76 и 93 %. Установени са също следи от други елементи (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Ni и Si), но те определено идват от обкръжението на находките и не са от интерес за разбиране на уменията на металурзите от онова време. В сребърните находки концентрацията на сребро е между 98,6 и 99,9 %, а това на медта възлиза на 0,1 и 1,4 %.

Авторите използват PIXE за анализа на бронз, олово, стъкло и сгурия, намерени по време на археологически разкопки в Плиска (Georgiev et al. 2014). На изследване са подложени находки от средновековието на България.

Същата техника е приложена за качествено определяне на химичния състав на древните археологически находки – ритуалната кнемида от Могиланската гробница във Враца. Кнемидата (защита на колената; набедреник) е част от тракийската колекция на музея във Враца и е датирана в VI век пр. Хр. Елементният състав в пробата е проведен с помощта на LIBS. Сребърната кнемида с много декорации и частично златно покритие представлява уникален случай на тракийско декоративно изкуство, като е определена и различната дебелина на златното покритие по кнемидата. Същевременно е определено количеството на сребро, злато, мед и други елементи (Fe, Mg, Pb, Mn, Si и др.) (Grozeva, Penkova 2012).

Съдържанието на злато, сребро и мед в 7 златни нагръдника, датирани от V-IV век пр. Хр., които се съхраняват в НАИМ към БАН е определено при използване на ED-XRF (Kuleff et al. 2009a). Концентрацията на златото възлиза от 67,4 до 92,2 %. За пет от изследваните нагръдника концентрацията на сребро е между 20,1 и 32,3 % и нагръдниците могат да бъдат възприети като изработени от електриум. За другите 2 изследвани находки концентрацията на среброто е 15 и 6 %. Съдържанието на мед е между 0,35 и 1,15 %, а за две от находките е дори по-малко от 0,001 %. Заключениеето на авторите е, че златото, използвано от древните златари, е без съзнателно добавяна мед. Химичният състав на изследваните нагръдници от древна Тракия е сравнен с аналитичните данни за химичния състав на известни източници на злато от Балканския регион.

Няколко години по-рано, 25 златни аплика с общо тегло от 255 g, датирани V-III век пр. Хр., бяха предложени за откупуване на Националния Исторически Музей (НИМ) в София. Някои от българските археолози, експерти в областта на торевтиката, изразиха мнението, че предложените златни находки са оригинални. Същевременно резултатите от изследването, проведено от българската полиция, даде данни, че се касае за измама, т.е. за това, че предложените на НИМ златни находки са фалшификати. Въз основа на това започна процес в съда. Концентрацията на злато, сребро и мед

беше определена с помощта на недеструктивен метод – ED-XRF (Kuleff *et al.* 2009b). Наред с това беше проведено и наблюдение с помощта на отражателна оптична микроскопия, както и бяха потърсени стилистични паралели на археологически находки. Въз основа на химичния състав, технологичните наблюдения и хронологичните сравнения на археологически находки от литературата беше решено, че 25-те златни апликации, предложени на НИИМ при БАН, са фалшификати (Kuleff *et al.* 2009b).

Фалшива монета, намерена при археологически разкопки в Плиска, е анализирана с помощта на ED-XRF в Лабораторията за анализ, консервация и реставрация в НАИИМ при БАН. Монетата е фалшива номизма тетартерон от времето на византийския император Василий II (976-1025), сечена в Константинопол. Химичният анализ показва, че монетата притежава бронзова сърцевина, междинен слой, изработен от сребро и олово и златно покритие отгоре. Количеството на живака е 4 % от лицевата страна на монетата и 8 % от обратната ѝ страна. Това бе изтъкувано от авторите като ясно доказателство за живачно позлатяване на монетата. Наред с това е показано, че позлатяването протича на два етапа, което е било практиката в древността. Това беше потвърдено и от различната дебелина на златното покритие от двете страни на монетата (Бонев, Григоров 2013). По този начин е доказан начинът за изготвяне на фалшификати.

Това изследване показва за пореден път, че изготвянето на фалшификати започва от мига, в който се появяват съответните истински находки.

Слитъкът от нос Калиакра беше анализиран с ръчен XRF (Todorov, Kuleff 2011). Химичният анализ на находката от 1972 г., който е съобщен в работата на д-р Тончева (1973): злато – 32 %; сребро – 18 %; мед – 43 %, показва един своеобразен състав, за който липсва аналог в литературата. Този уникален състав, за който в публикацията на д-р Тончева липсва изпълнител, бива свързан от нея с намерената 3 години по-рано в морето каменна котва (Тончева 1973). Така слитъкът бива датиран в епохата на употреба на каменните котви. Анализът, проведен с помощта на ръчен XRF показва обаче, че металният слитък от нос Калиакра не е изработен от сплав злато/сребро/мед, а е от месинг, т.е. сплав от мед и цинк. При това концентрацията на калай е 8 %. Такава концентрация на калай в месинга е известна и такъв месинг е познат като „червен месинг“, чието начало е през XIV или средата на XV век сл. Хр. (вж. напр. Pollard, Heron 1996). По този начин бе премахнато заблудението, че находката от нос Калиакра е попаднала в морето заедно с каменната котва и притежава необикновен състав.

Използвайки ED-XRF, в НАИИМ-БАН са анализирани две златни пластини от селището край село Седлари, Източни Родопи (Нехризов, Бонев 2012). Пластините са датирани към третото хилядолетие пр. Хр. Анализът показва, че технологията на изготвяне на златните пластини е била позната по онова време в източните Родопи.

Съгласно проект, сключен между НАИИМ-БАН и Института по минералогия на Уралския клон на Руската Академия на Науките в град Миас, екип от руския институт с ръчен XRF анализира златните съкровища от Вълчетрън и Требенище (Зайков и др. 2009; 2010; Зауков *et al.* 2010). В статиите се представят резултатите от определяне на съдържанието на злато, сребро и мед. В някои случаи в изследваните находки е установено присъствието на антимон, желязо, калай, олово и цинк. Заключениеето на авторите е, че златото, използвано от древните майстори е получено от различни източници.

Някои археометрични изследвания на различни метални находки са проведени през последните години в Националния Исторически Музей в София, където се

намира и най-голямата лаборатория за реставрация и консервация в България. Изследвано е златното съкровище от село Дъбене (Tsaneva *et al.* 2011; Tsintsov *et al.* 2009). Използвана е сканираща електронна микроскопия (SEM), която показва, че е използвана техниката на синтеруване, т.е. прахова металургия.

По време на археологическите разкопки на Голямата могила в Сборяново проф. Диана Гергова от НАИМ-БАН открива златно съкровище, датирано в последните десетина години на IV век пр. Хр. Използвайки ръчен XRF, екип от Факултета по химия и фармация от Софийския университет „Св. Кл. Охридски“ проведе анализ на златните находки. Резултатите показват, че по-голямата част от съкровището е изработено от много чисто злато (93,5–99,3 %), което съответства на 22,4–23,8 карата. Количеството на среброто е 0,5 до 6,05 %, а това на медта – от 0,2 до 2,9 %. Авторите смятат, че златото е подлагано на допълнителна преработка, която днес се нарича циментация. Това е причината, поради която концентрацията на златото е толкова висока (Todorov *et al.* 2016).

4.2. Керамика

Химичният състав на керамиката е използван практически за изследване на мястото на производство (вж. Кулев, 2012а, 288-319). В началото на 80-те години на миналия век INAA започва да се използва за анализ на археологически находки от керамика в Софийския университет „Св. Кл. Охридски“ (вж. Kuleff, Djingova 2007). Проектът, подписан между Софийския университет „Св. Кл. Охридски“ и Еберхард Карлс Университет в Тюбинген, Германия предоставя възможност за изследване на керамика (Kuleff *et al.* 2007). Причината за това изследване са няколко печата, положени върху керамични съдове, намерени в защитения град на гетите в Сборяново – Даусдава-Хелис. Част от печатите върху керамичните съдове са част от групата печата, известни в литературата като печата тип „парменискус“. Те са открити и в други тракийски градове. Предприетото археометрично изследване цели намирането на мястото, където е произведена керамиката и са положени печатите. Проби от 74 керамични амфори са анализирани, използвайки INAA. В тях са определени 25 елемента. Въз основа на химичния състав и резултатите от проведения кластерен анализ е установено, че мястото на т.нар. група от печата „парменискус“, се намира между полуостров Халкидики и Пела в Гърция, т.е. в резултат на изследването мястото на печатите тип „парменискус“ не е открит. Съпоставяйки получените аналитични стойности (Kuleff *et al.* 2007) с тези, получени от Слузалец и др. (Slusallek *et al.* 1983) при анализ на амфори от гръцкия град Пергамон (Мала Азия), които се съхраняват в музея „Пергамон“ в Берлин, авторите твърдят, че амфорите, попаднали в една от групите амфори от керамика от остров Тасос, са изработени от същата глина, която е използвана и за производството на амфорите от Паргамон. Всички амфори вероятно са изработени и в същия производствен център.

Проектът, осъществен между Историческия факултет и Геолого-географския факултет на Софийския университет „Св. Кл. Охридски“, предвижда провеждане на археометрични изследвания, за да се определи мястото на производство на керемидите, архитектурната теракота и част от амфорите в Аполония Понтика и Месамбрия по време на елинистичния период (Kovachev *et al.* 2008; 2011). Определено е съдържанието на 30 елемента, както в археологическите находки, така и във възможните източници на глина за производство на керемиди, теракота и амфори, използвайки ICP-AES, оптична микроскопия (OM) и рентгенова дифрактометрия (XRD). Резултатите от тези анализи, от статистическия анализ, от проведения кластерен анализ показват

наличието на местни източници, от които са изработени керемидите, теракотата и част от амфорите от Аполония Понтика и Месамбрия (Kovachev *et al.* 2011).

Фрагменти от 12 керамични съдове, отнасяни към късната желязна епоха, намерени в село Маленово, окръг Ямбол и 3 проби от глина са анализирани с помощта на петрография, XRD и ICP-AES. Проведен е и кластерен анализ, който показва, че две от групите керамика са произведени от местна глина, но третата група от керамика е внос (Божкова, Петрова 2011).

Едновременното използване на LIBS, XRF и XRD за анализ на бялата керамика от Велики Преслав, втората българска столица (893–972 сл. Хр.), е приложено за определяне на елементния състав (Vlaguev *et al.* 2013). Това изследване подпомага определянето на температурата за изпичане на керемиди от времето на средновековието в България.

4.3. Стъкло и глазура (глеч)

4.3.1. Стъкло.

Най-старите стъкла открити в България се отнасят към VI-V век пр. Хр. Това най-често са стъклени мъниста и съдове. Повече за стъклото може да откриете в книгата на Кулев (Кулев 2012а, 365-396). Много от стъклените проби, намерени в България, са изследвани, а за последните години това е представено на обр. 1.

4.3.1.1. Дисертации. Дисертацията на д-р Ралица Велинова, защитена в Университета по химична технология и металургия в София, описва изследванията, проведени на различни стъкла от времето на траките и средновековието, намерени в България (Велинова 2009).

Една част от дисертацията на д-р Деян Лесигярски също е посветена на изследването на стъклени находки (Лесигярски 2013). Тази част от дисертацията му е изработена по време на престоя му в Университета в Любляна, Словения. В нея се описва анализът с използването на PIXE и емисията на гама-лъчи под въздействието на протони (PIGE) и ICP-AES. Изследвани са 52 проби от римски и ранно византийски стъкла, открити при разкопки в югоизточната част на България (Lesigyarski *et al.* 2013). Всички изследвани стъклени находки са прозрачни като 38 % от тях са безцветни. Съзнателно е добавян антимоно (Sb_2O_3) или манган (MnO), за да стане стъклената маса безцветна. Въз основа на аналитичните резултати се заключава, че стъклата са от типа $Na_2O-CaO-SiO_2-Al_2O_3$. Само в един случай е добавян съзнателно кобалт (CoO), за да бъде оцветено стъклото в син цвят. Във всички други случаи е установено присъствието на желязо (1.2 % Fe_2O_3) и мед (0.2 % CuO), поради което би могло да се каже, че синият цвят в стъклата е получен чрез смесване на кобалт, желязо и мед. Допълнително е определен и източникът на суровини за производството на стъкло. Химичният състав показва, че стъклото е произвеждано чрез използване на растителна пепел като източник алкални метали.

4.3.1.2. Публикации. Находките от село Дичин се датират към V-VI век сл. Хр. (Rehren, Cholakova 2010; 2014). При археологическите разкопки са открити фрагменти от чаши и купи, в които чрез използване на електронен микроанализ е определено съдържанието на 12 елемента. Всички изследвани стъкла от село Дичин попадат в групата на натриевите римски и византийски стъкла $Na_2O-CaO-SiO_2$. Нито един от стъклените фрагменти не показва съзнателно добавяне на оцветители като мед (CuO) или кобалт (CoO), тъй като сравнително високата концентрация на желязо (Fe_2O_3) оцветява стъклото в зелен до жълт цвят. Проведено е сравнение с късно римски и византийски стъкла от различни страни и заключението на авторите е, че високото

съдържание на желязо, манган и титан (НІМТ) в анализираниите стъкла ги отнася към докладваната преди време група на североафриканските стъкла.

Аналитичните резултати на стъклените мъниста от Аполония Понтика, България, са получени с помощта на PIXE и PIGE (Lyubomirova *et al.* 2014a). Концентрацията на 25 елемента в най-ранните стъкла от България, открити в некрополите на Аполония Понтика, са определени и дискутирани. Стъклата се датират в V-III век пр. Хр. като различните нюанси на синия цвят се дължат на комбинация от Fe_2O_3 , CoO и CuO . Жълтият цвят на някои от стъклата пък е резултат от комбинацията Fe_2O_3 , PbO и Sb_2O_3 , която е резултат от съединението $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$. Зеленият цвят на изследваните стъкла се дължи на присъствието на Fe_2O_3 . За съжаление не е възможно да бъде установено мястото на производство, но то най-вероятно е Близкият изток или работилницата на остров Родос.

В статията на Киров и др. (Kirov *et al.* 2006) са изследвани 3 медальона, намерени в близост до Асеновград, които иначе са твърде редки за България. Медальоните се датират в I век сл. Хр. Емайлите са произведени от различно оцветени стъкла. Използвайки SEM-EDS, авторите определят съдържанието на 9 елемента (SiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO , Sb_2O_3 и Cu_2O) и показват, че синьото и бялото стъкло е от типа $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$. Същевременно стъклата, оцветени в червено, зелено и оранжево са от типа $\text{Na}_2\text{O-CaO-PbO-SiO}_2$. Синият цвят на стъклата е предизвикан от присъствието на медни йони (Cu^{2+}), докато белият се дължи на $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_5$.

По време на средните векове в България се наблюдава интензивно развитие на материалната култура, което е свързано както с производство, така и с търговия на стъклени предмети за бита. Наред с вноса на стъкло са открити и множество стъкларски работилници в България (вж. напр. Georgieva *et al.* 2010a). В последните години на голям брой стъклени фрагменти бе проведено и археометрично изследване (Велинова 2009; Cholakova *et al.* 2015; Detcheva *et al.* 2010; 2012; 2014; Georgieva *et al.* 2010a; 2010b; 2010c; 2014; Rehren, Cholakova 2010; 2014).

Описвайки резултатите от анализа на 78 стъклени фрагмента от съдове, намерени в Дичин, Одърци и Сердика, при което намират приложение EPMA и LA-ICP-MS, авторите установяват, че химичният състав на тези стъкла е близък до състава на стъклото, произвеждано съгласно ранната римска традиция (Cholakova *et al.* 2015).

Един от анализите представя резултати от определението на елементния състав на гривни от стъкло (Велинова 2009; Georgieva *et al.* 2010a; 2010b; 2010c). Фрагментите от гривни са датирани към XI-XIII век сл. Хр. Използвана е инфрачервена спектроскопия, трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ) и XRD за анализа на гривни, открити при разкопки в Дръстър (днешна Силистра) (Georgieva *et al.* 2010a). Определен е химичният състав с помощта на мокър химичен анализ, а съдържанието на натрий и калай е определено чрез пламъкова фотометрия. Другите елементи са определени с помощта на пламъкова AAS. Данните от химичния анализ показват, че гривните от Дръстър се отнасят към типа $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$. Същевременно, поради високото съдържание на магнезиев оксид (около 4 %), авторите ги отнасят към групата на стъклата с висок магнезий. Всички резултати сочат, че гривните от средновековния Дръстър са изработени от високо резистентни стъкла.

Една друга публикация се занимава с 4 стъклени фрагмента от гривни, намерени при археологически разкопки в крепостта Дръстър и отнасяни към XI-XIII век сл. Хр. Според химичния си състав те се отнасят към типа $\text{Na}_2\text{O-CaO-MgO-SiO}_2$, който е типичен за средновековието на Близкия изток и средиземноморските страни, Визан-

тия и България. Стъклото е произведено, използвайки доломит, пясък, съдържащ каолин и глина, както и пепел от растения. Гривните съответстват на блискоизточната стъкларска традиция и отговарят на влиянието, което нашата държава изпитва по отношение на стъклопроизводството през този период от време.

Средновековните стъклени гривни от некропола в Стамболово и крепостта Мезек са изследвани в статия на Георгиева и др. (Georgieva *et al.* 2010c). Гривните се отнасят към XI век сл. Хр. Основните елементи и микроелементите в стъклото са определени с помощта на: класически тегловен анализ (Si), пламъкова фотометрия (Na и K) и AAS (Al, Ca, Mg, Fe и Co). При тези средновековни стъкла е установено, че съдържат повече от 5 % алкални (Na_2O и K_2O) и алкалоземни (CaO и MgO) оксиди, което изисква по-висока температура, за да се получи хомогенна стъклена маса. Същевременно изследването показва, че древните стъклопроизводители са използвали различни суровини и различни рецепти за производството на стъкло.

Фрагментите от стъкло, намерени в късноантичната вила, разположена в квартал на Перник са датирани към V век сл. Хр. Средновековните гривни от Кракра (днешен Перник) и крепостта Дръстър са датирани към XI-XIII век сл. Хр. Всичките са обект на археометрично изследване (Detcheva *et al.* 2010). Елементите Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni и Sb са определени с помощта на AAS. Резултатът показва, че синият цвят е получен с помощта на висока температура поддържана продължително време при окислителни условия. Това е типично за византийското стъклопроизводство през XI век сл. Хр. Това изследване демонстрира, че вариациите в цвета са резултат от съзнателно проведени технологични операции. За получаването на безцветни прозоречни стъкла към стопилката са добавяни манган (MnO) и антимоно (Sb_2O_3). За получаването на определен цвят (зелен, слабо или тъмно синьо, виолетово и кафяво) вероятно условията за стапяне на стъклотата са оптимизирани като в пещта бива постигана окислителна или редукираща атмосфера по време на производството на стъкло. Съгласно тези резултати би могло да се заключи, че древните и средновековни майстори-стъклари са били добре запознати с технологията на оцветяване на стъклото чрез добавяне на оцветители и обезцветители към стопилката и контролиране на атмосферата в пещта по време на процеса на стапяне на стъклотата.

Възможностите за електротермично изпарение с ICP-OES за охарактеризиране на археологически стъкла са проучени в статията на Дечева и др. (Detcheva *et al.* 2012). Обектите на това изследване са фрагменти от безцветни римски плоски прозоречни стъкла и цветни средновековни стъклени гривни, намерени при археологически разкопки в района на Перник. Това изследване показва, че ETV-ICP-OES е подходящ метод за бърз анализ, а притежава и ниска цена за охарактеризиране на археологическите стъкла.

Статията на Георгиева и др. (Georgieva *et al.* 2014) се занимава с химично и физикохимично охарактеризиране на 7 фрагмента от средновековни стъклени гривни, произхождащи от югоизточна България. Стъклените находки са намерени в некропола на Стамболово и крепостта Мезек, които са изследвани с помощта на Фурие-трансформация на инфрачервена спектроскопия (FTIR), ТЕМ и диференциален термичен анализ (DTA). За определяне количеството на силиция (SiO_2) е използван тегловен химически анализ, пламъковата фотометрия е използвана за определяне на количеството на натрия (Na_2O) и калия (K_2O). След разтваряне в смес от киселини пламъковата AAS е използвана за определяне съдържанието на алуминий (Al_2O_3), калций (CaO) и магнезий (MgO). Всички изследвани стъклени находки са от типа $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$.

Изследването установява, че древните майстори-стъклари са използвали 2 различни рецепти за производство на стъклата, което е определено и дискутирано в статията. Това изследване хвърля светлина върху развитието на технологията на стъклопроизводството по време на средновековието в България.

В друга статия (Detcheva *et al.* 2014) са изследвани възможностите на тоталния рефлексен рентгенофлуоресцентен анализ (TXRF). Определено е съдържанието на 3d-преходните метали (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn) във фрагменти на средновековни стъклени гривни, намерени в некропола на село Стамболово и крепостта Мезек, Югоизточна България. Същевременно е установено, че елементите кобалт (CoO), манган (MnO) и желязо (Fe_2O_3) са отговорни за оцветяването на стъкломасата.

В НИМ в София е проведено изследване на колесница, която е датирана в III-IV век сл. Хр. Установено е наличието на емайл и е намерено червено оцветено стъкло. Резултатът от археометричното изследване показва, че червеният цвят на стъклото е получен с помощта на меден оксид (Cu_2O). Същият цвят на стъкло, оцветено в червено, е намерено и в емайл, нанесен върху фибула като цветът на стъклото е получен отново чрез използване на Cu_2O . Така с помощта на изследването е получено доказателство за познанието на Cu_2O и начините на производство на червено оцветени стъкла от българските майстори-стъклари.

През 2015 г. е публикуван един обзор за стъкло, използвано за производство на мозайки (Златева, Кулев, 2015). Същевременно в обзора е представено и изготвянето на стъклото изобщо, както и възможностите на различните аналитични методи за изследване на различните видове стъкла.

В изследване на фрагменти от стъкло, намерени в обекта Златна ливада, Южна България, който е датиран в XI-XII век сл. Хр., са проучени 50 фрагмента от стъкло (Lyubomirova *et al.* 2015). Авторите използват PIXE и PIGE като е определено съдържанието на 23 елемента. Въз основа на елементния състав на фрагментите е установено, че те принадлежат към типа $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$. Проведеният кластерен анализ и бивариантни фигури показват, че за производството на стъклото е използвана както природна сода, така и растителна пепел и смес от алкални метали за производството на стъкломаса. Това е традиционно в Близкия изток или римските провинции. Синият цвят и синьо-зеленият цвят на стъклото е получен чрез добавяне както на кобалт (CoO), така и на повишено съдържание на желязо (FeO) в редуцираща атмосфера. Съдържанието на желязото в синьо оцветените стъкла е в рамките на 3,3-6,3 %, докато в синьо-зелените стъкла е в рамките на 1,2-2,8 %. Стапянето при окислителни условия, което води до по-високо окислително състояние на желязото (Fe_2O_3), показва, че зеленият цвят на стъклото се получава при концентрации от 0,7-3,4 % на Fe_2O_3 . Различни нюанси на кафявия цвят на стъклото се дължат на различни концентрации на Fe_2O_3 (2,4-4,9 %) и на мангана (Mn_2O_3 ; 0,3-0,7 %), като стапянето на стъкломасата се провежда в окислителна атмосфера на пещта. Наред с това в статията е направено и сравнение с различни средновековни български стъкла (Lyubomirova *et al.* 2015).

4.3.2. Глеч. Анализът на глазура (глеч), която покрива керамични съдове, е проведена с помощта на PIXE и PIGE, както и чрез индуктивно свързана плазма с маспектрометрия и лазерно изпарение (LA-ICP-MS) (Lyubomirova *et al.* 2016). Керамичните съдове са намерени в Дръстър (днешна Силистра) и са датирани в VIII-IX век и XIII-XIV век сл. Хр. В тази статия PIXE и PIGE са използвани за определяне на съдържанието на SiO_2 , PbO, Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO, MgO, TiO_2 , MnO, Fe_2O_3 , CuO, P_2O_5 и Cr_2O_3 в глечта, а LA-ICP-MS – за определяне на съдържанието на SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO, MgO,

MnO, Fe₂O₃, CuO, Cr₂O₃, PbO и TiO₂ в керамиката. Наред с това е използван SEM с блок за рентгенофлуоресцентен анализ (EDS), който е използван за представяне на разпределението на елементите по повърхността на глетча и керамиката, както и снимки на това разпределение. В резултат на това изследване са установени възможностите за оцветяване на глетча по българските земи.

4.4. Хоросан

В един от проектите на Факултета по химия и фармация в Софийския университет „Св. Кл. Охридски“ се предвижда изследване на състава на хоросана от археологически обекти в България. Изследването цели да бъде оценен и охарактеризиран хоросанът, който е използван на територията на България в един сравнително дълъг период от време – от желязната епоха до средновековието. Трябва да се оценят количествата на гасената вар ([Ca(OH)₂], която се добавя към пясъка, както и добавките към него (натрошени тухли, малки камъчета и други добавки), използвани при изготвянето на хоросана. Тази оценка е от изключително значение при осъществяване на консервационни работи на различни запазени от онова време обекти (основи на различни градежи, крепостни стени и др.). Тези пропорции между разтворимата (CaCO₃) и неразтворима част (пясък и други) се променят във връзка с историческия период от време, когато е изграждан строежът, както и функцията, която трябва да изпълнява съответният строеж.

Анализирани са 114 проби от хоросан, които са взети от стените на различни археологически обекти в България (вж. обр. 1). За оценка на качествата на хоросана са използвани ICP-AES, ED-XRF и термично нагряване. Същевременно за разтварянето на хоросана (на разтворимата част – CaCO₃) е изпробвано действието на разтвори на солна киселина (HCl) – 1 % HCl, 1,6 % HCl и 0,2 M разтвор на EDTA. (С течение на времето гасената вар [Ca(OH)₂] се превръща в CaCO₃, поемайки от въздуха CO₂). Резултатът показва, че разтворите от солна киселина и EDTA имат еднаква способност да разтварят калциевите соли в хоросана, но разтворите на солна киселина разтварят значително по-ефективно такива соли като Fe₂O₃, магнезиев карбонат (MgCO₃), които също се съдържат в хоросана. В статията са представени данни за количеството на CaCO₃ след неговото разтваряне в разтвор от HCl. Първият извод от това изследване е, че рецептата за приготвяне на хоросана не е свързана с археологическия период. Ако хоросанът служи за подложка за нанасяне на бои върху него, то рецептата е: една част гасена вар и една част пясък. Когато хоросанът служи за построяването на сгради, тогава рецептата е 1:3 или 1:4, т.е. една част гасена вар и 3 или 4 части пясък. Вероятно най-важният резултат от това изследване е рецептата за изготвяне на хоросан при изграждането на крепостни стени. В такива случаи рецептата е 1:5, т.е. една част гасена вар и 5 части пясък (трошени тухли, камъчета и др.) (Lesigyarski *et al.* 2016).

4.5. Органични материали

4.5.1. Кехлибар. Един обзор, представящ археологически находки от кехлибар от късната бронзова и желязната епохи от територията на съвременна България е публикуван (Ivanova, Kuleff 2009) (обр. 1). Изследването е проведено с помощта на FTIR. Археометричното проучване и разпространението на Балтийския кехлибар, както и кехлибарът, произхождащ от други места (вж. Кулев 2012а, 622-626) хвърля мост между находките от района на Солун и тези от Босна и Херцеговина, Сърбия и Словения. Това изследване, както и това на други български археолози, показва, че българските земи се намират встрани от известните маршрути за пренасяне на Балтийския кехлибар от север на юг, т.е. от земите край Балтийско море към Древна Гърция

4.5.2. Смоли. Смолите са водонерастворими вещества и служат за защита на висшите растения при тяхното нараняване и против действието на различни микроорганизми. Получават се от редица дървета или растения, които ги отделят. Смолите обаче винаги са били атрактивен материал за древния човек, който е намирал за смолите разнообразни приложения и дори ги е използвал като лепило или дори за изработване на накити, скулптури и особено за превръщане на повърхността на амфорите в хидрофобни, т.е. водонепропускливи.

В предишни изследвания (вж. Zlateva *et al.* 2007), както и при по-късни проучвания (Surovics *et al.* 2009; Zlateva 2014; Zlateva, Rangelov 2015), използвайки инфрачервена спектроскопия, ядрено-магнитен резонанс (NMR), ултравиолетова-видима спектрофотометрия (UV-Vis) и електронен парамагнитен резонанс (EPR) или електронен спин-резонанс (ESR), високоефективна течна хроматография (HPLC) с диодна детекция (DAD) или детекция с помощта на масспектрометрия са определени химичните съединения в древни и съвременни проби от смоли. Въз основа на приликата между древната и съвременната смола от подобното на бор растение – *Pinus halepensis*, растящо в Гърция, потвърдено чрез изследванията на редица автори (Surovics *et al.* 2009; Zlateva 2014; Zlateva *et al.* 2007; Zlateva, Rangelov 2015), е показано, че гръцките търговци, транспортиращи вино в амфори до града на гетите, разположен край р. Крапинец – Даусдава-Хелис, всъщност превозват известното гръцко вино „Рецина“.

От Зарева и Кулев (Zareva, Kuleff 2010) с помощта на инфрачервена спектрометрия е показано, че третирайки съвременната смола с нагриване се произвеждат пикове в нея, които са идентични с тези на древната смола, т.е. третирайки термично съвременната смола, тя се състарява. По този начин е доказано още веднъж, че смолата, отделяна от растението *Pinus halepensis*, е смолата, използвана от древните гърци за производство на виното „Рецина“.

4.6. Геология и минералогия

Д-р Руслан Костов д-р вследствие на дългогодишния си опит като минералог и преподавател в Минно-геоложкия университет „Св. Иван Рилски“ в София публикува голям брой книги и статии, отнасящи се до археогеологията, археоминералогията и различни приложения на скалните образци и минералите от древните хора (Костов 2008a; 2008b; 2008c; 2008d; Костов, Мачев 2008; Kostov 2007; 2008; 2010; 2013; Kostov *et al.* 2007; 2010a; 2010b; Kostov, Pelevina 2008; Stark, Kostov 2010a; 2010b). Като израз на уважението към д-р Костов, тук ще бъде отбелязано и публикуваната от него библиография на археометричните изследвания, проведени в България, както и такива, използващи материали от България (Костов 2008d).

Сред многото публикации на д-р Костов особено внимание заслужават неговите усилия за доказване на произхода на нефрита от халколитния некропол във Варна (Kostov 2013), на изработените от въглен мъниста (Kostov, Pelevina 2008), както и минералогичното охарактеризиране на серпентинита като серовина за изработване на неолитни и халколитни находки от България (Костов 2008c). Накрая следва да бъдат съобщени и изследванията, проведени със златното съкровище и бижута от Преслав (Strack, Kostov 2010a; 2010b).

5. Други

Почистването с лазерен лъч на изработени от камък археологически обекти е съвременна техника, намираща приложение при реставрацията на храмове и църкви и други подобни сгради. Този начин на почистване има редица предимства пред традиционните методи, използвани за тази цел.

В статията на Атанасова и др. (Atanassova *et al.* 2012) е предложено използването на лазерен лъч от меден бромид, който излъчва във видимата област наносекундни импулси. Възможностите на такъв лазер са демонстрирани чрез почистването на плочи от мрамор, които са замърсени. Резултатите показват, че лазерът от меден бромид е подходящ за почистване като в някои случаи се оказва дори по-подходящ от повечето общоизползвани за такива цели лазери. В друга статия на Атанасова и др. (Atanassova *et al.* 2014b) са демонстрирани възможностите на лазерната техника за реставрация на археологически образци и произведения на изкуството, изработени от скални материали и метали.

През 2007 г. в Нов Български университет е организирана Лаборатория по археометрия и експериментална археология. Някои активности на тази Лаборатория са представени в работата на Петър Зидаров (Зидаров 2010).

В последно време в Радиохимичната лаборатория на Факултета по химия и фармация в Софийския университет „Св. Кл. Охридски“ е в ход проект за унищожаване на микроорганизмите, намиращи се върху страниците на стари книги, чрез използване на облъчване с гама лъчи. Резултатите обещава да бъдат особено интересни.

В последните години беше публикувана и статията на Кулев и Джингова (Kuleff, Djingova 2012), в която бегло се описва ползата от приложението на масспектрометрията в археометрията. В нея са представени принципите на масспектрометрията и основните компоненти на различните типове масспектрометри. Дискутирани са различни приложения и преимуществата, които се разкриват за използващите на масспектрометрията в археометричните изследвания.

Заклучение

Този обзор за проведените през последното десетилетие работи в България в областта на археометричните изследвания показва, че археометричните проучвания са обект на работата на голям брой научни институти и университети: Софийския университет „Св. Кл. Охридски“, Химикотехнологичния и металургичен университет, Минно-геоложкия университет „Св. Иван Рилски“, Нов Български университет, Шуменския университет „Епископ Константин Преславски“, Института по Обща и неорганична химия, Националния институт по геофизика, геодезия и география, Националния археологически институт с музей, Института по физика на твърдото тяло, Института за ядрени изследвания и ядрена енергетика (всички институти са към БАН) и Националния Исторически Музей. Резултатът от това изследване показва, че в областта на археометрията се провеждат значителни по брой изследвания, в които са ангажирани голям брой изследователи в нашата иначе малка страна. В същото време изследванията и реставрационните работи на различните рисунки по стените на множеството некрополи в България, провеждани от Националната художествена академия не са коментирани, въпреки че те също представляват археометрични изследвания.

Като се има предвид, че преди 10 години бе създадена магистърска програма по археометрия в Софийския университет „Св. Кл. Охридски“, която завършват успешно редица млади хора, би могло да се каже, че в България археометричните изследвания се развиват успешно. Още повече, че тези млади специалисти, които участват успешно в археологически разкопки, са с познания в областта на аналитичните техники и биха могли да развият в бъдеще археологическите проучвания в нови насоки. Следователно би могло да се каже, че на археометрията ѝ предстои добро бъдеще в България.

Цитирана литература

- Бонев, В. 2011. *Археометрично изследване на метални изделия от медни сплави от Тракия (1 хил. пр. Хр)*. Непубликувана дисертация за присъждане на „образователна и научна степен доктор“. Факултет по история, Софийски университет „Св. Кл. Охридски“.
- Бонев, П., Григоров В. 2013. Химико-технологично изследване на монета (фалшификат на златна номизма тетартерон) от Плиска. *Bulgarian e-Journal of Archaeology*, 3.2, 325-338.
- Божкова, А., Петрова, А. 2011. Археологическо проучване на обект 25, лот 4, АМ Тракия, край село Чаленово, общ. Страджа. *Археологически открития и разкопки през 2010*, София, 144-145.
- Василева, М. 2015. Нови перспективи пред археологията: археометричен анализ на предмети от медни сплави от VIII-III в. пр. Хр. от територията на югоизточна България. *Bulgarian e-Journal of Archaeology*, 5.2, 137-161.
- Велинова, Р. 2009. *Антични и средновековни стъкла по българските земи*. Непубликувана дисертация за „присъждане на образователна и научна степен доктор“. Университет по химична технология и металургия.
- Грозева, М. 2010. Лазерни методи за диагностика, реставрация и консервация в културното наследство. Доклади и съобщения на Национална конференция-семинар – „Добри практики: Постоянни и временни експозиции – Проблеми и постижения“, Арнаудова, Т. (ред.), Хасково: изд. BLUE ART. 25-26, ноември 2010, 69-74.
- Димитров, К. 2007. *Медната металургия по Западния бряг на Черно море /средата на V – началото на IV хил. пр. Хр*. Непубликувана дисертация за присъждане на „образователна и научна степен доктор“. Факултет по история, Софийски университет „Св. Кл. Охридски“.
- Зайков В. В., Гергова Д., Хворов П. В., Бонев П. 2009. Состав золотых изделий Влчитрынского клада (Болгария). Миасс–Екатеринбург: УрО РАН, 2009. *Уральский минералогический сборник*, 16, 168–173.
- Зайков, В. В., Гергова, Д., Хворов, П., Бонев, П., Анкушев, М. 2010. Состав золотых изделий из Требенищенского клада из Национального археологического музея в Софии (Болгария). (in Russian). Миасс-Екатеринбург: ИМин УрО РАН, *Уральский минералогический сборник*, 17, 143-147.
- Зидаров, П. 2010. **Археометрика и археотехника: практически аспекти на обучението по археология в НБУ**. В Шалганова, Т. (ред.) *Принципите на музейната мрежа и образованието. Учебният музей. Функции и стратегии*. Сборник с материали от кон-

- ференция уъркшоп по проект: „Le musee est mort? Vive le musee!“ (Научно-образователна инфраструктура „Музейна мрежа“), финансиран от ФНИ на МОН: София: Нов Български Университет, 199–213.
- Златева, Б., Кулев, И. 2015. Аналитични методи за определяне на елементния и изотопен състав на стъклени мозаични късчета. *Bulgarian e-Journal of Archaeology*, 5.1, 53-68.
- Илиев, И. 2006. *Археометрични изследвания на метални находки от България с INAA, ED-XRF и ICP-MS*. Непубликувана дисертация за присъждане на „образователна и научна степен доктор“. Химически факултет, Софийски университет „Св. Кл. Охридски“.
- Иванова, С. 2012. Бронзови сърпове от археологически комплекси на територията на България. В Драганов, Д., Попнеделев, Т. (ред.) *Collegium Historicum*, том 2, София: УИ „Св. Кл. Охридски“, 652-674.
- Иванова, С. 2013. *Химически състав и типология на археологически находки от мед и медни сплави през бронзовата епоха по днешните български земи*. Непубликувана дисертация за присъждане на „образователна и научна степен доктор“. Факултет по история, Софийски университет „Св. Кл. Охридски“.
- Иванова, С., Рангелова, В., Кулев, И. 2011. Технология на производство на археологически находки от мед и медни сплави през Бронзовата епоха в Североизточна България. В Баръмова, М., Стоянов, Б. *Collegium Historicum*, 1, София: ИК „Гутенберг“, 219-240.
- Костадинова-Аврамова, М. 2009. *Магнитни свойства на изпечената глина като обект на археомагнитни изследвания. Нови резултати в българската археомагнитна база данни*. Непубликувана дисертация за присъждане на „образователна и научна степен доктор“. Геофизичен Институт на БАН.
- Костадинова-Аврамова, М., Ковачева, М. 2015. Изследване магнетизма на археологически структури. Практически указания при работа на терен. *Bulgarian e-Journal of Archaeology*, 5.2, 163–175.
- Костов, Р. 2008а. Аметистът като суровина в античната глиптика: произход и символика. В Генчева, Е. (ред.) *Югоизточна Европа през Античността (VI век пр. Хр.– VI век сл. Хр.)*. *Studia in honorem Aleksandrae Dimitrova-Milcheva*. София: НАИМ-БАН, 82-93.
- Костов, Р. 2008b. Геоархеология и археоминералогия – нови предизвикателства. *Geology and mineral resources*, 9, 31-35.
- Костов, Р. 2008c. Минералогични особености на антигоритовия серпентинит като суровина сред неолитните и халколитните артефакти от територията на България. Във Варненския халколитен некропол и проблемите на праисторията на Югоизточна Европа. *Acta Musei Varnaensis*, 6, 61-70.
- Костов, Р. 2008d. Геоархеология и археоминералогия: артефакти и обекти от България (библиография). София: ИК „Св. Иван Рилски“.
- Костов, Р., Мачев, Ф. 2008. Минералогична и петрографска характеристика на каменни артефакти от неолитното селище Ковачево в югозападна България. В Гюрова, М. (ред.) *Праисторически изследвания в България: Новите предизвикателства*. София: НАИМ-БАН, 70-78.
- Кулев, И. 2012а. *Археометрия*. София: УИ „Св. Кл. Охридски“.
- Кулев, И. 2012b. Археометрия в Софийския университет. *Bulgarian Journal of Chemistry*, 1, 115–122.

- Лесигярски, Д. 2013. *Определяне на химичния състав на археологически находки от метали и стъкло*. Непубликувана дисертация за присъждане на „образователна и научна степен доктор“. Факултет по химия и фармация, Софийски университет „Св. Кл. Охридски“.
- Лесигярски, Д., Костадинова-Аврамова, М., Ковачева, М. 2015. Археомагнитният метод като способ за разрешаване на различни проблеми в археологията. В *доклади на 7-та Национална конференция по геофизика с международно участие, „GEOPHYSICS 2015“*. електронно издание.
- Манолова-Николова, Н., Димитров, Д. 2014. **Природни бедствия във времето на Софроний** – История и дендрохронологически анализи. В Митев, П., Рачева, В. (ред.) *Софроний Врачански- книжовник и политик от Новото време*. Сборник от материали на международна научна конференция, София 24 ноември 2011. София: УИ „Св. Кл. Охридски“, 148-161.
- Нехризов, Г., Бонев, П. 2012. Селище от Ранната Бронзова епоха от с. Седлари, общ. Момчилград, Рентгено-флуоресцентен анализ на златни пластинки от обекта. В Янчева Д. (ред.) Сборник от научна конференция с международно участие *“Наука и Общество”*, Кърджали, 13-14 октомври 2010. Кърджали: „РКР принт“ ООД, том IV, част I, 204-211
- Нехризов, Г., Иванова, С., Лесигярски, Д. 2012. Бронзова куха брадва от Хасковско. *Bulgarian e-Journal of Archaeology*, 2.1, 73–78.
- Стоянов, Т., Михайлова, Ж., Ников, К., Николаева, М., Стоянова, Д. 2004. *Тракийският град в Сборяново*. София: Студио ДИДА.
- Тонков, Н. 2013. *Геофизични методи в археологията. Оптимизиране на методиката за проучване на надгробни могили* (Bulgarian e-Journal of Archaeology, Supplementum 2). София: АБА.
- Тончева, Г. 1973. Нови данни за търговията по черноморското крайбрежие през XVI – XIV в. пр. н. е. *Векове*, 2, 17-24.
- Anglos, D., Blagoev, K., Fotakis, C., Ilieva, P., Malcheva, G., Penkova, P., Siozos, P. 2011. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) analysis of finds from Trebenishte necropolis. In Nikolov, V., Bacvarov, K., Popov, H. (eds.) *Interdisziplinäre Forschungen zum Kulturerbe auf der Balkanhalbinsel. Beiträge des Humboldt-Kollegs*. Sofia: Humboldt-Union in Bulgaria, 291-299.
- Atanassova, V., Dimitrov, K., Grozeva, M., Simileanu, M., Radvan, R. 2012. Copper bromide laser in cultural heritage monuments restoration. In Rădvan, R., Akyüz, S., Simileanu, M. (eds.) *Proceedings of the Third Balkan Symposium on Archaeometry. The Unknown Face of the Artwork*, İstanbul: İstanbul Kültür University, 74-78.
- Atanassova, V., Yankov, G., Zahariev, P. 2014a. Laser-induced fluorescence spectroscopy – an archaeometric approach. In M. Gurova, T. Stefanova, V. Grigorov, S. Torbatov (eds.) *Proceedings of the second postgraduate conference, Sofia, 28-29.11.2013* (Bulgarian e-Journal of Archaeology, Supplementum 3), 65-74.
- Atanassova, V., Grozeva, M., Dimitrov, K. 2014b. Laser cleaning in conservation – principles and possibilities. In M. Gurova, T. Stefanova, V. Grigorov, S. Torbatov (eds.) *Proceedings of the second postgraduate conference, Sofia, 28-29.11.2013* (Bulgarian e-Journal of Archaeology, Supplementum 3), 75-84.
- Atanassova, V., Karatodorov, S., Yankov, G., Zahariev, P., Tzvetkova E. 2014c. Laser-induced fluorescence spectroscopy – a contemporary approach to cultural heritage. *Advances in Bulgarian Science*, 5-10.

- Blagoev, K., Grozeva, M., Malcheva, G., Neykova, S. 2013. Investigation by laser induced breakdown spectroscopy, X-ray fluorescence and X-ray powder diffraction of the chemical composition of white clay ceramic tiles from Veliki Preslav. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 79/80, 39-43.
- Bonev, V., Iliev, I., Kuleff, I., Stoyanov, T. 2010. Chemical composition of bronze artifacts from North-Western Bulgaria. *Archaeologia Bulgarica*, XIV, (2), 11-22.
- Bonev, V., Zlateva, B., Kuleff, I., Stoyanov, T. 2013. Punches, moulds, and matrixes from North-eastern Bulgaria: An archaeometallurgical study. In Damyanov, M., Popov, H., Kacarova-Popova, V., Rabadjiev, K. (eds.) *Studia in Honorem acad. D. P. Dimitrov*, Sofia: NAIM-BAS, 333-348.
- Bonev, V., Zlateva, B., Kuleff, I. 2015. Chemical composition of fibulae from Iron Age in Thrace (Bulgaria). *Der Anschnitt, Beiheft* 26, 115-124.
- Cholakova, A., Rehren, Th., Freestone, I. C. 2015. Compositional identification of 6th c. AD glass from the Lower Danube. *Journal of Archaeological Science: Reports*, doi:10.1016/j.jasrep.2015.08.009 (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352409X15300675>)
- Detcheva, A., Georgieva, R., Ivanova, E. 2010. Spectroscopic study of the colouration 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.
- Donadini, F., Kovacheva, M., Kostadinova-Avramova, M. 2010. Archaeomagnetic Study of Roman Lime Kilns (1 c. AD) and One Pottery Kiln (1st c. BC – 1st c. AD) at Krivina, Bulgaria, as a Contribution to Archaeomagnetic Dating. *Archaeologia Bulgarica*, XIV, (2), 23-38.
- Doncheva, S., Tsekova, G., Penev, I., Nikolova, E., Furu, E., Szikszai, Z., Uzonyi, I. 2012. Elemental composition of metal artefacts from the Early Medieval centre for artistic metal finds near the village of Novosel, Shumen region, NE Bulgaria. *Archaeologia Bulgarica*, XVI, (1), 67-82.
- Eighmy, J. Sternberg, R. (eds), 1990. *Archaeomagnetic Dating*. Tuscon: The University of Arizona Press.
- Gaffney, C. 2008. Detecting trends in the prediction of the buried past: A review of geophysical techniques in archaeology. *Archaeometry*, 50, 313-336.
- Georgiev, P., Penev, I., Tzekova, G., Ilieva, G., Pantelica, D., Pantelica, A., Ionescu, P., Gu-giu, M., Fluerasu, D., Calinescu, I., Costache, C. 2014. PIXE analysis of some artefacts from the first Bulgarian capital Pliska in 9th-11th centuries, *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*, 67, (5), 629-634.
- Georgieva, R., Detcheva, A., Dimitriev, Y., Kashchieva, E. 2010a. 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., Detcheva, A., Dimitriev, Y., Samuneva, B. 2010b. Investigation of medieval Bulgarian glass bracelets from Drastar-castle (XI-XIII AD). *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*, 63, 71-76.
- 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.
- Giumlia-Mair, A. 2003. Iron Age tin in Oriental Alps. In Giumlia-Mair, A., Lo Schiavo, F. (eds.) *Le problem de l'étain à l'origine de la metallurgie/ The problem of Early tin –Acts of the XIVth*, Oxford: BAR International Series.
- Giumlia-Mair, A. 2005. Cooper and cooper alloys in the Southeastern Alps: an overview. *Archaeometry*, 47, 275-292.
- Goffer Z. 1980. *Archaeological Chemistry*. New York: John Wiley&Sons.
- Gómez-Paccard, M., Chauvin, A., Lanos, P., Dufresne, P., Kovacheva, M., Hill, M. J., Beaumud, E., Gutiérrez-Lloret, S., Cañavate, V., Blaim, S., Bouvier, A., Oberlin, C., Guibert, P., Sapin, C., Pringent, D. 2012. Archaeological working group. Improving our knowledge of the rapid geomagnetic field intensity variation observed in Europe around 800 AD. *Earth and Planetary Science Letters*, 355/356, 131-143.
- Grozdanova, G., Popov, H., Kovacheva, M., Kostadinova-Avramova, M. 2015. The early Medieval settlement at Kapitan Andreevo, South East Bulgaria: relative and absolute chronology. In Cioperca, B. (ed.) *Archaeology of the First millennium A.D.* București: Editura Oscar Print, Publisher Istros, 451-476.
- Grozeva, M., Penkova, P. 2012. **In situ LIBS analysis of valuable museum objects: the Mogilanska Tumulus ritual knemida.** In Rădvan, R., Akyüz, S., Simileanu, M. (eds.) *The Unknown Face of the Artwork*. İstanbul: İstanbul Kültür University, 103-107.
- Iliev, I., Antonov, D., Kuleff, I., Pernicka, E. 2007. Chemical and lead isotope composition of 6th-1st century B.C. bronze tools from North-western Bulgaria. In Vagalinsky, L. (ed.) *The Lower Danube in Antiquity (VI c. BC – VI c. AD)*. Tutrakan: BAS, NIAM, Tutrakan History Museum, 2007, 7-23.
- Ivanova, S., Kuleff, I. 2009. Archaeological amber from the Late Bronze and Iron Ages from the territory of present Bulgaria. *Archaeologia Bulgarica*, XIII, (3) 23-46.
- Ivanova, S., Rangelova, V., Lesigarski, D., Kuleff, I. 2015. Observations on technology of Bronze Age copper and copper alloy finds from Bulgaria. *Der Anschnitt, Beiheft* 26, 287-293.
- Kirov, R., Kashchieva, E., Dimitriev, Y., Tsaneva, S., Basamakov, Kh. 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.
- Kostadinova-Avramova, M. 2016. Advantages and disadvantages of bricks as a material for archaeomagnetic study. *Interdisciplinary Studies*, XXIV-XXV, (in press).
- Kostadinova-Avramova, M., Kovacheva, M. 2013. The magnetic properties of baked clays and their implications for past geomagnetic field intensity determination. *Geophysical Journal International*, 195, 1534-1550.
- Kostadinova-Avramova, M., Lesigyarski, D., Kovacheva, M. 2014a. Archaeomagnetic study of two medieval ovens discovered at Pliska Palace, North-Eastern Bulgaria. *Bulgarian e-Journal of Archaeology*, 4.1, 35-50.
- Kostadinova-Avramova, M., Kovacheva, M., Boyadziev, Y. 2014b. Contribution of stratigraphic constraints of Bulgarian prehistoric multilevel tells and a comparison with archaeomagnetic observations. *Journal of Archaeological Science*, 41, 227-238.

- Kostov, R. 2007. Notes and interpretation on the 'Thracian stone' in ancient sources. *Ann. Univ. Mining and Geology, Part I, Geology and Geophysics*, 50, 99-102.
- Kostov, R. 2008. Geological and mineralogical background of the megalithic and rock-cut sites in Bulgaria and some other European countries. In Kostov, R., Gaydarska, B., Gurova, M. (eds.) *Geoarchaeology and Archaeomineralogy*, Sofia: Publishing House "St. Ivan Rilski", 163-168.
- Kostov, R. I. 2010. Gem minerals and materials from the Neolithic and Chalcolithic periods in Bulgaria and their impact on history of gemology. In Christofides, G., Kantiranis, N., Kostopoulos, D. S., Chatzipetros, A. A. (eds.) *Proceedings. XIX Congress of the Carpathian-Balkan Geological Association*, September 23-25, 2010, Thessaloniki, Greece. Aristotle University of Thessaloniki, Faculty of Science, Special Volume 100, Charis Ltd., Thessaloniki, Greece, 391-397.
- Kostov, R. 2013. Nephrite-yielding prehistoric cultures and nephrite occurrences in Europe: Archaeomineralogical review. *Haemus Journal*, 2, 11-30.
- Kostov, R., Chapman, J., Gaydarska, B., Petrov, I., Raduntcheva, A. 2007. Turquoise – archaeomineralogical evidences from the Orlovo prehistoric site (Haskovo district, Southern Bulgaria). *Geology and Mineral Resources*, 14, (7-8), 17-22.
- Kostov, R., B. Gaydarska, B., Gurova, M. (eds.) 2008. *Geoarchaeology and Archaeomineralogy*. Proc. Intern. Conf. Sofia, 29-30 October 2008. Sofia: Publishing House "St. Ivan Rilski".
- Kostov, R. I., Kostova, I., Pelevina, O. 2010 a. Coal (jet) beads from the Varna Chalcolithic necropolis (V mill. BC) in a prehistoric weight system. In Yanev, Y. (ed.) *Geosciences 2010 Proceedings*. Sofia: Bulgarian Geological Society, 177-178.
- Kostov, R., Pelevina, O. 2008. Complex faceted and other carnelian beads from the Varna Chalcolithic necropolis: gemmological analysis. In Kostov, R., Gaydarska, B., Gurova, M. (eds.) *Geoarchaeology and Archaeomineralogy*. Sofia: Publishing House "St. Ivan Rilski", 67-72.
- Kostov, R., Tsvetanova, Y., Vladimirov, V. 2010b. Petrophysical and phase composition characteristics of zeolitic rocks applied to cultural heritage (Tatul rock sanctuary, Eastern Rhodopes, Bulgaria). *Geology and Mineral Resources*, 10, 21-25.
- Kovachev, V., Stoyanov, T., Stoyanova, D., Mladenov, V. 2008. In Mincheva-Šukarova, B., Gruptshe, Or., Kuzmanovski, I., Tanevska, V., Raškowska, Al. (eds.) *Science Meets Archaeology & Art History*, 18th-20th September 2008, Ohrid, Skopje: Book of Proceedings, 58-60.
- Kovachev, V., Stoyanov, T., Stanimirova, Ts., Stoyanova, D., Lozanov, I., Mladenov, V. 2011. Archaeometric study of Hellenistic roof tiles and amphorae from Apollonia and Mesambria: An attempt at identifying local production, In Tzochev, Ch., Stoyanov, T., Bozkova, A. (eds.) *PATABS II, Production and Trade of Amphorae in the Black Sea*. Sofia: NAIM-BAN and St. Kliment Ohridski University of Sofia 203-314.
- Kovacheva, M. 1997. Archaeomagnetic database from Bulgaria: the last 8000 years. *Physical Earth Planetary and Interiors*, 102, 145-151.
- Kovacheva, M., Boyadziev, Y., Kostadinova-Avramova, M., Jordanova, N., Donadini, F. 2009a. Updated archaeomagnetic data set of the past 8 millennia from the Sofia laboratory, Bulgaria. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 10, Q05002, [doi:10.1029/2008GC002347](https://doi.org/10.1029/2008GC002347).
- Kovacheva, M., Chauvin, A., Jordanova, N., Lanos, Ph., V. Karloukovski, V. 2009b. Remanence anisotropy effect on the palaeointensity results obtained from various archaeological materials, excluding pottery, *Earth Planets Space*, 61, 711-732.
- Kovacheva, M., Jordanova, N. Karloukovski, V. 1998. Geomagnetic field variations as determined from Bulgarian archaeomagnetic data. Part II: the last 8000 years. *Surveys in Geophysics*, 19, 413-460.

- Kovacheva, M., Jordanova, N., Kostadinova-Avramova, M. 2015. Archaeomagnetic Study of a Thracian Settlement (ca. 325-250 BC) near the City of Ispereh, NE Bulgaria – Ancient Firing Influence. *Archaeologia Bulgarica*, XIX, (3), 37-50.
- Kovacheva, M., Kostadinova-Avramova, M., Jordanova, N., Lanos, Ph., Boyadzhiev, Y. 2014. Extended and revised archaeomagnetic database and secular variation curves from Bulgaria for the last eight millennia. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 236, 79–94.
- Kuleff, I. 2011. Archaeometric Investigation in Bulgaria, In: Nikolov, V., Bacvarov, K., Popov, H. (eds.). *Beiträge des Humboldt-Kollegs Interdisziplinäre Forschungen zum Kulturerbe auf der Balkanhalbinsel*. 19–22 November, 2009, Sofia: Humboldt Union in Bulgaria, 369–382.
- Kuleff, I., Djingova, R. 2007. Archaeometric investigations at the University of Sofia (Bulgaria). *Archaeometry*, 49, 245–253.
- Kuleff, I., Djingova, R. 2012. Mass Spectrometry. In Edwards, H. G. M., Vandenberghe, P. (eds.). *Analytical Archaeometry*. RSC Publishing, 165-211.
- Kuleff, I., Stoyanov, T., Pernicka, E. 2007. On the origin of stamped amphorae from Thrace (Bulgaria). *Oxford Journal of Archaeology*, 26, 53–78.
- Kuleff, I., Stoyanov, T., Tonkova, M. 2009a. Gold Thracian appliques: authentic or fake? *ArcheoSciences, revue d'archéométrie*, 33, 365-373.
- Kuleff, I., Tonkova, M., Stoyanov, T. 2009b. Chemical composition of gold breast plates from ancient Thrace (5th -4th century BC). *Archaeologia Bulgarica*, XIII, (2), 11-20.
- Lesigarski, D., Zlateva, B., Kuleff, I. 2016. Investigation of mortar from Bulgaria dated from 5th century BC to 13th century AD. *Archaeologia Bulgarica*, XIX, (in press).
- Lesigarski, D., Šmit, Ž., Zlateva-Rangelova, B., Koseva, K., Kuleff, I. 2013. Characterization of the chemical composition of archaeological glass finds from South-Eastern Bulgaria using PIXE, PIGE and ICP-AES. *Journal Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 295, 1605-1619.
- Lesigarski, D., Zlateva, B., Lyubomirova, V., Stoyanov, T., Kuleff, I. 2015. Thracian golden wreath from Kabyle, Bulgaria: chemical composition. *ArcheoSciences, revue d'archéométrie*, 39, 149-156 (2015).
- Lyubomirova, V., Djingova, R., Kuleff, I. 2014b. Comparison of analytical techniques for analysis of archaeological bronze. *Archaeometry*, 57, 677-686.
- Lyubomirova, V., Šmit, Ž., Fajfar, H., Kuleff, I. 2014a. Chemical composition of glass beads from the necropolis of Apollonia Pontica (5th – 3rd century BC). *Archaeologia Bulgarica*, XVIII, (2), 1-17.
- Lyubomirova, V., Šmit, Ž., Fajfar, H., Zlateva, B., Djingova, R., Kuleff, I. 2015. Characterization of the chemical composition of medieval glass finds from South Bulgaria. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 15, (2), 257-275.
- Lyubomirova, V., Šmit, Ž., Fajfar, H., Kuleff, I. 2016. Chemical composition of medieval glazed pottery from Drastar (Bulgaria) using PIXE/PIGE and LA-ICP-MS, *Archaeoscience – Revue d'Archéométrie*, 40, (in press).
- McIntosh, G., Kovacheva, M., Catanzariti, G., Donadini, F., Lopez, M. L. O. 2011. High coercivity remanence in baked clay materials used in archeomagnetism. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 12, Q02003, [doi:10.1029/2010GC003310](https://doi.org/10.1029/2010GC003310).
- Nazarova, E., Nenkov, K. 2007. Dating of lead artefacts based on its diamagnetic response in superconducting state. *Archaeologia Bulgarica*, XI, (3), 101-106.

- Pollard, A. M., Heron, C. 1996. *Archaeological Chemistry*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Rehren, Th., Cholakova, A. 2010. The early Byzantine HIMT glass from Dichin, Northern Bulgaria. *Interdisciplinary Studies*, XXII-XXIII, 81-96.
- Rehren, Th., Cholakova, A. 2014. Glass supply and consumption in the late Roman and early Byzantine site Dichin, northern Bulgaria. In Keller, D., Price, J., Jackson, C. (eds.) *Neighbours and Successors of Rome: Traditions of Glass Production and Use in Europe and the Middle East in the Later 1st Millennium AD*. Oxford: Oxbow Books, 83–94.
- Reich, S., Leitus, G., Shalev, S. 2003. Measurement of corrosion content of archaeological lead artefacts by their Meissner response in the superconducting state; a new dating method. *New Journal of Physics*, 5, 99.1-99.9.
- Slusallek, K., Burmester, A., Börker, Chr. 1983. Neutronenaktivierungsanalytische Untersuchungen an gestempelten griechischen Amphorenhenkeln: Erste Ergebnisse. *Berliner Beiträge zur Archäometrie*, 8, 261–76.
- Sternberg, R. S. 2008. Archaeomagnetism in Archaeometry – a semi-centennial review. *Archaeometry*, 50, 983-998.
- Strack, E., Kostov, R. 2010a. Emeralds, sapphires, pearls and other gemmological materials from the Preslav gold treasure (X century) in Bulgaria. *Geochemistry, Mineralogy and Petrology*, 48, 103-123.
- Strack E., Kostov, R. 2010b. Gemmological examination of 3 jewellery objects from the Veliki Preslav treasure in Bulgaria. *Geologica Balcanica*, 39, (1-2), 376.
- Surovic, I., Zlateva, B., Ilieva, A. 2009. Chemical analysis of the resin residue from the inner walls of Hellenistic time amphorae by HPLC-DAD and HPLC-MS, In Palavestra, A., Beck, C. W., Todd, J. M. (eds.) *Amber in Archaeology, Proceedings of the Fifth International Conference on Amber in Archaeology*, 2-7. 06. 2006, Beograd: Natinal Museum, 30-39.
- Todorov, B., Kuleff, I. 2011. On the chemical composition of the ingot from Cape Kaliakra (Bulgaria). *Archeologica Bulgarica*, XV, (1), 77-81.
- Todorov, B., Mihaylova, V., Gergova, D., Kuleff, I. 2016. The results of ED-XRF analyses of the gold treasure from the royal necropolis of Dausdava-Helis the Great Svestari tumulus (The Sboryanovo National Reserve, NE Bulgaria). *Archeologica Bulgarica*, XX, (in press).
- Tsaneva, S., Hristov, M., Karatsanova, V., Tsintsov, Z. 2011. The SEM-EDAX story of a small Early Bronze Age gold find from the locality of Balinov Gorun, Karlovo region. *Archeologica Bulgarica*, XV, (2), 15-23.
- Tsintsov, Z., Hristov, M., Karatsanova, V., Tsaneva, S. 2009. Preliminary results from the study of Early Bronze Age gold artefacts from some ritual structures from Balinov Gorun locality, village of Dubene, Karlovo region. *Archaeologia Bulgarica*, XIII, (3), 101-106.
- Zareva, S., Kuleff, I. 2010. The application of the derivative IR-spectroscopy and HPLC-ESI-MS/MS in the analysis of archaeology resin. *Spectrochimica Acta*, Part A, 76, 283-286.
- Zaykov, V., Gergova, D., Khvorov, P., Bonev, P. 2010. Archaeometric studies of Thracian golden objects from the National Archaeological Museum in Sofia. *Interdisciplinary Studies*, XXII-XXIII, 75-79.
- Zlateva, B. 2014. Chemical analyses of organic residues in ceramic fragments of amforae from Chernomorets (IInd century BC – IVth century AD). *Underwater archaeological research in the gulf of Vromos, aquatory of Chernomoretz. An emporium in the chora of Apollonia Pontica*, Sofia: Unicart, 155-182.

Zlateva, B., Kuleff, I., Djingova, R. 2007. Chemical composition of the resin, found in the bottom of ancient Greek amphora. In Vagalinsky, L. (ed.) *The Lower Danube in Antiquity*". Tutrakan: BAS, NIAM, Tutrakan History Museum, 5-58.

Zlateva, B., Rangelov, M. 2015. Chemical Analysis of Organic Residues found in Hellenistic Time Amphorae from SE Bulgaria. *Journal of Applied Spectroscopy*, 82, (2), 227-233.

Archaeometry in Bulgaria in the last decade

Boika Zlateva, Ivelin Kuleff

(summary)

This paper is a concise summary of all articles and dissertations that have been published in the last 10 years by Bulgarian scholars, or have some Bulgarian participation, in the field of archaeometry. The archaeometric investigations in Bulgaria deal primarily with chemical content analysis of metals (e.g. bronze, gold, etc.), glass, pottery, pottery glaze, mortar, amber, resins and other archaeological materials. These investigations are conducted by scholars from both Bulgarian Academy of Sciences and various Universities and cover all aspects of archaeometry. The nature of the different archaeological finds requires the deployment of various techniques such as: atomic absorption spectroscopy (AAS), energy dispersive X-ray fluorescence (ED-XRF), inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES or ICP-OES), instrumental neutron activation analysis (INAA), laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), scanning electron microscope (SEM), scanning electron microscopy with X-ray microanalysis (SEM-EDS), and so on. These techniques, together with geophysical methods, archaeomagnetic investigations, dendrochronology and the various dating methods are all covered by the umbrella term 'archaeometry'. In addition, MA programme in archaeometry has been offered in Sofia University 'St. Kl. Ohridski' in the last 10 years, whose graduates have been joining archaeological investigations professionally. The latter have knowledge of analytical techniques applicable to archaeology and their professional engagement in archaeology is a step in the right direction. In this way, archaeology is enriched with new understanding of the role of physics, chemistry, biology and geology.