



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО МЕТАЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ

КАТЕДРА „ТЕХНОЛОГИЯ НА СИЛИКАТИТЕ”

Даниела Чернева

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

**Технологични особености и консервационни проблеми при
червенофигурна антична керамика с полихромна декорация и
позлата от Аполония Понтика**

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност: 5.10.

„Технология на силикатите, свързващите вещества и труднотопимите неметални
материали”

Научен ръководител: доц. д-р. инж. Лиляна Павлова

Научно жури:

1. проф. д.х.н. инж. Веселин Димитров
2. проф. д-р. Христо Етрополски
3. проф. Ивана Енева
4. доц. д-р. инж. Лиляна Павлова
5. доц. д-р. Кръстина Панайотова

София, 2012

Дисертационният труд е написан на 117 страници и едно приложение с фигури, съдържа 119 фигури и 13 таблици. Цитирани са 133 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „Технология на силикатите” при ХТМУ-София, състояло се на 01. 10. 2012 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 21. 01. 2013 г. от 15 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

I. Въведение

Темата на настоящия дисертационен труд се обособи в процеса на многогодишна практика – консервация и реставрация на артефакти – керамика от археологическите разкопки на антична Аполония Понтика (днес гр. Созопол). Последният етап на системните археологически разкопки започва през 1992 г. и продължава до наши дни. Археологическите проучвания се извършват върху цялата крайбрежна ивица от района на Каваците на юг, до къмпинг „Градина” на север, както и в „стария” град.

1. Присъствието на античната керамика от Аполония Понтика в културното наследство на България

Античната рисувана керамика заема важно място сред материалното културно наследство на народите от Средиземноморието и Черноморския регион. Тя отразява различни страни от духовния и икономически живот в Гърция и населението от гръцките колонии през Античността. Изключителна рядкост (дори и в световен мащаб) и неповторими със своята висока художествена стойност представляват съдовете червенофигурна керамика с полихромна украса, релефна декорация и с позлата. Те се класифицират към типа антична керамика – „Керченски стил” и се датират към втора и трета четвърт на 4 в. пр. Хр..

Освен приложението си в бита, рисуваната керамика има изключително важна ритуална функция. Тя представлява основният погребален инвентар, полаган като дар. Съдовете често биват и ритуално чупени или изпълняват друго предназначение, например за урни. Те са богато украсявани със стилизирани орнаменти и рисунки, които пресъздават митологични или житейски сцени.

Върху паметниците от този тип, открити при археологическите проучвания на Аполония Понтика досега не са извършвани задълбочени изследвания върху технологията на създаването им. Български изследователи разглеждат обектите най-вече в археологическия контекст, като има и няколко изключения, относно единични обекти. Затова и интересът към изучаване, класифициране и идентификация на находките от Созопол, от страна на различни специалисти е голям.

От голямо значение за настоящото изследване е вероятното местно производство на керамика в периода 6-2 в. пр. Хр. - факт, потвърден от откриването на три пещи, както и от данни, получени от артефакти. Тъй като значителен брой съдове от типа „Керченски стил” са открити през последния етап на археологическите проучвания на античния полис и много от тях още не са публикувани. Разкопките и проучванията продължават, а също и изследванията върху откритите обекти. Затова технологичните особености на керамичните изделия, открити при археологическите разкопки в Созопол, се разглеждат въз основа на знанията за античната керамика с полихромна декорация и позлата най-общо. Датировката на посочените находки е безспорно установена с методите на археологията. Проучването до момента на тези паметници с методите на археометрията може да се определи като незначително.

В реставрацията на керамика правилното диагностициране на състоянието на културната ценност има решаващо значение за определяне на точната методология за консервация. То включва задължително познаване на технологията на изработка на изделието, физико-химичните параметри на изграждащите структурата

материали, характера и степента на увреждане. Степента на разрушение на всеки един артефакт е следствие на технологията на неговото производство и въздействието на околната среда. Един неправилен подход към културната ценност може да доведе до заличаването на ценна информация, до увреждания или дори до безвъзвратна загуба.

2. Цел и задачи на изследването

Цел на настоящия труд е да се проучи и даде в обобщен вид използваната технология за изготвяне на керамика с полихромна украса и позлата от Аполония Понтика от 4 в. пр. Хр., като се определят и анализират физико-химичните параметри на керамичния череп и декоративното му покритие. След изследване на структурните изменения на керамичните изделия и проучване въздействието на агресивните фактори на околната среда, да се представи научно обоснована методология за консервация.

За реализиране на поставената цел се решават следните **задачи**:

- Подбор на артефакти за изследване и анализи - съдове червенофигурна керамика с полихромна декорация и позлата (цели или фрагментирани, както и единични фрагменти и други самостоятелни находки). Избраните образци са представителни за типа керамика ;
- Проучване на литературните сведения за посочените паметници и описание на предполагаемата най-вероятно използвана технология за производство;
- Изследване на керамичния череп и фирнисовия слой на избраните образци от археологическите разкопки на Аполония;
- Експериментално възпроизвеждане на технологията за изготвяне на червенофигурна керамика;
- Изследване на цветните слоеве и позлата на изделията, както и техниките на нанасяне;
- Анализ на получените резултати и заключения;
- Изследване на деструкцията на керамиката и степента на увреждане, като се анализират увреждащите фактори на средата и промените, които настъпват в керамичния череп и декорацията;
- Методологично решение на реставрационните проблеми при артефактите.

II. Литературен обзор

Проучените публикации, могат да се групират в три направления – старинни трактати, свързани главно с технологиите в древните изкуства и производства; чуждестранни, отнасящи се до въпроси относно прилаганите керамични технологии, и на български автори. Информацията получена от литературата е недостатъчна по отношение на особеностите на аполонийската керамика. Като допълнителна информация се ползват публикации в други научни области: история, археология, изкуствознание и други.

Извършеното изследване на литературните източници позволи да се направят следните изводи:

- Интересът към античната червенофигурна керамика с многоцветна декорация и позлата датира от края на 18 в. и продължава до днес. Той се

развива паралелно с разширяването на археологическите проучвания във времето и е провокиран от новите открития.

- Трудовете на древните автори носят през вековете изключително ценна информация за нивото на технологиите през отминалите епохи и са база за съвременни проучвания. Те се отнасят главно до техники и материали за декориране.
- По – новите изследвания върху античната полихромна керамика с позлата се базират на резултати от приложени съвременни инструментални методи. Публикациите относно технологията на Керченския тип керамика, в световен мащаб, не са много на брой.
- Някои от съдовете от Аполония Понтика са открити през първата половина на 20 век и са изучени от чуждестранни специалисти. Тези артефакти се намират предимно в музеи извън България.
- Археологическите проучвания от последните 18 години са предизвикали интерес към изследвания на откритата в гр. Созопол рисувана антична керамика, но те са сведени предимно до археологията, историята и изкуствознанието.
- Разширено и задълбочено системно изследване на технологията на червенофигурната керамика с полихромия и позлата – тип „Керченски вази” от Аполония Понтика не е извършвано досега. Не са описани физико-химичните параметри на керамичния череп, черния фирнис, цветните покрития и техниките за декориране.
- Публикациите на чуждестранните автори за античната керамика могат да служат като сравнителна база данни за определяне на характеристиките на керамиката от Аполония Понтика с полихромна декорация от 4 в. пр. Хр..

III. Изследване на полихромната антична керамика от Аполония Понтика

1. Обекти и обща методика за изследване

1. 1. Описание на изследваните обекти

Изследването е извършено върху съдове от типа „Керченски стил”, няколко изделия с пластична украса, както и артефакти, които дават допълнителна информация за керамичната технология, общо около 30 обекта. Те са подбрани така, че да представляват видовото многообразие за типа полихромна керамика от 4 в. пр. За изследване техниката на позлата е извършено наблюдение върху почти всички (около 90 бр. изделия) с такава декорация.

Изследваната керамика е с утилитарна функция, съдовете участват в погребалните ритуали като дарове. Традицията и митологичните вярвания са определящи фактори за параметрите на технологията при създаването им. Допълнителен художествен ефект се получава чрез оцветяването на подбрани елементи от фигуралната рисунка с бяло (каолиново покритие) преди изпичането и многоцветно с минерални бои, след изпичането. Някои от съдовете са украсени с релефни орнаменти, изпълнени в техника „барботино”, а други с пластични релефни фигури, заимствани от теракоти. Декорацията със злато е нанесена частично, върху избрани елементи. Изследвани са изделия с различна форма и такива, за които се предполага, че са местно производство или внос от Гърция.

Формите на разглежданите съдове са типичните за атическата керамика от периода на късната класика. Те представляват предимно съдове за течности: лекити, ойнохоета, пеликета, хидрии и други, и се класифицират към червенофигурната атическа керамика „Керченски стил”. Размерите на съдовете варират във височина от 6 cm (ойнохоета, лекити) до 50 cm (хидрии, кратери).

1.2. Обща методика за реализиране на научната цел

В дисертационния труд са подбрани различни аналитични методи от областта на химията, физиката, минералогията и др. паралелно с проучването на литературата по този въпрос.

При изследване на уникални археологически обекти, културни ценности и произведения на изкуството се прилагат недеструктивни методи, с оглед анализираният предмет да се запази невредим. При това трябва да се има предвид, че околната на артефактите среда (почвата, в която те престояват векове) въздейства върху керамиката и нанася своите промени върху декора и керамичния череп.

За определяне на физико-химичните и технологични параметри на античната керамика с полихромия и позлата от Аполония Понтика са избрани и приложени някои от съвременните аналитични методи, подходящи за културни ценности и за керамика:

- Физични методи за документиране: оптични изследвания при видима светлина, инфрачервени и ултравиолетови лъчи (микро и макро), микроскопско изследване на дюн- и ан-шлифове.
- Рентгено-флуоресцентен анализ (XRF) за качествен химичен анализ на керамичните изделия и декорацията, даващ елементен и оксиден състав.
- Рентгенофазов анализ (RFA) и инфрачервена спектроскопия (IRS) на изпечения керамичен череп и полихромията за определяне на фазовия състав.
- Сканираща електронна микроскопия (SEM)
- Мьосбауерова спектроскопия
- Химични микроанализи
- Атомно силова микроскопия
- Диференциален термичен анализ (DTA)
- Силикатен анализ в комбинация с плазмена спектроскопия – оптична емисионна спектроскопия (ISP-OES)
- Методи за определяне на технологичните характеристики на керамиката

2. Технология за изработване на червенофигурната керамика с полихромия и позлата

В експерименталната част е представена древната технология на създаване на червенофигурната керамика. На база древни ръкописи, рисунки и съвременни проучвания е извършено обобщение и описание на предполагаемата технология за изготвяне на червенофигурна керамика с полихромия и позлата, отнасяща се до откритите артефакти в Созопол. Технологията включва следните операции:

- Подбор и подготовка на глината.

Базирайки се на информацията от литературните източници за изготвяне на съдове червенофигурна керамика са избирани червено изпичащи се глинени от находища намиращи се в близост до центъра на производство. Суровините са подлагани на промиване и сепариране в примитивни условия с цел подготвяне на материалите за керамичния череп и декора. За изготвяне на керамичното тяло се използва фракцията със средна големина на частиците, а суспензията съдържаща най-фини глинени (под 5 μm) частици се използва за рисуване по повърхността и се нарича фирнисов шликер. Качествата на шликера се регулират с различни електролити за внасяне на алкални йони. За целта са използвани поташ – като извлек от пепел от дървесина или сода от кафяви морски водорасли.

- Изработка на керамично изделие по пластична технология.

Керамичните изделия се формуват по класически пластичен метод на грънчарско колело. Изготвянето на тънкостенни съдове е възможно без допълнителна обработка или излизайки от по-дебелостенен полуфабрикат. За придаване на точна форма се използват шаблони. По-сложни като форма съдове се получават от отделни елементи, които след направата им още във влажно състояние се слепват едни към други, например: устия на лекити, дръжки, сложни по форма столчета на съдове и други.

- Изсушаване до определена степен за да не се деформира при декорирането, което се осъществява преди изпичането. За декорацията в червено, черно и бяло не се налага предварително изпичане на изделията до „бисквит“, а само добро изсушаване до „твърдост на кожа“. Преди нанасяне на рисунката повърхността се полира със специално направени шаблони от кост или метал.

- Изготвяне на предварителна рисунка, нанесена с въглен или чертилка върху частично изсушеното изделие.

- Нанасяне на няколко декоративни покрития и релефи, които търпят термична обработка. При античната червенофигурна керамика са известни няколко технологични похвати за декориране с глинени продукти. Те се създават чрез различни обработки на суровината и се прилагат преди изпичането. Една от особеностите на по-късния червенофигурен стил освен употребата на бяло е и въвеждането на многоцветно декориране. Установено е, че основната суровина за бяло покритие е каолин – чиста, бяла изпичаща се глина, която е сравнително по-едрозърнеста, съдържа минерала каолинит и по-малко онечиствания. Колоритното въздействие на съдовете се подсилва чрез нанасяне на червени и бели глинени покрития. При изследване на декоративни слоеве с червен цвят е доказан висок процент на съдържание на Fe_2O_3 . Използват се разредени глинени суспензии, към които се добавят железноокисни пигменти.

Усилване на художествената изразност на изделията античните майстори постигат с направата на релефна украса, чрез апликирането на изготвени в матрици релефи или добавянето на пластични орнаменти. Най-често използваната релефна декорация е в техника „барботино“, получена чрез накапване на орнаменти от гъста глинена суспензия.

- Рисуване и цялостно декориране с фирнисов шликер, който се изготвя от най-фините глинени частици с колоидни размери. Плътността на фирнисовото покритие се постига чрез няколкократно нанасяне на шликера, като се изчаква изсъхване на положения слой преди нанасяне на

следващия. При качествените съдове този слой е много плътен с наситено черен и равномерен цвят. При съдовете от Аполония се наблюдават различия в оцветяването на фирниса след изпичането. Цветовете се изменят от тъмно кафяво, през сиво-зелено до наситено черно. Разлики в цвета на шликерното покритие могат да се получат в зависимост:

- от съдържанието на Fe_2O_3 в глината
- от температурата на изпичане
- от газовата среда в пещта
- от минералния състав на глината и от фазите, образуващи се при изпичане

От изключително значение за червенофигурната вазопис е покривният шликер и керамичната основа да се свиват еднакво в процеса на изпичане. При несъответствие в свиването, се образува мрежа от пукнатини във фирнисовия слой. Те са предпоставка за разрушаване на черното покритие. Затова при направата на керамиката античните грънчари ползват една и съща глинена суровина, от която чрез специална преработка получават глинено тесто за съдовете и различни суспензии за декориране.

- Еднократно изпичане при съответна температура и последователно изменяща се газова среда: окислителна, редукиционна, окислителна. За изпичането на изделията се използват двукамерни пещи с определени размери и трикратно изменение на газовата среда при термичната обработка.

Първоначалното изпичане се извършва при около $840\text{ }^{\circ}\text{C}$ с обилен приток на въздух – изпичане в **окислителна среда**. През този етап цялата повърхност и нанесените с шликер рисунки и повърхност се оцветяват в червено.

След това, благодарение на непълно горене на „зелена“ дървесина се извършва **редукционно изпичане**, при което железния оксид (Fe_2O_3) се превръща в FeO . FeO и Fe_2O_3 реагират и образуват ферит със състав Fe_3O_4 (магнетит), на който се дължат металният блясък и черният цвят на фирниса. При тази фаза на редукиционно изпичане цялата повърхност на съдовете става черна.

При възстановяване притока на въздух изпичането продължава в окислителни условия. В този стадий на изпичане в кислородна среда, наречен още **реоксидация** (повторна оксидация), плътно спечените повърхности се запазват черни, а при порестите се получава червен цвят. В процеса на реоксидация през порите на керамичния череп, който не е покрит с шликер, прониква въздух и FeO преминава отново в Fe_2O_3 , който придава наситен червен цвят.

- Декориране след изпичането с цветни бои от минерални пигменти, главно природни цветни вещества, и органичен свързвател. Използването на цветни бои в керамичното производство за допълнително декориране на вече изпечените червенофигурни съдове може да се разглежда и като мода, и като нов технологичен похват. Възможно е при някои природни пигменти да се предположи извършване на повторно изпичане.

- Частично позлатяване чрез залепване на златен варак по различни начини, чрез което се постига въздействието на „богати“ съдове.

3. Изследване на червенофигурна керамика с полихромия и позлата от Аполония Понтика. Проведени експерименти

Разглежданата керамика може да се представи като многослойно изделие, съдържащо основен керамичен череп, оцветен в червено, фирнисово - черно и бяло каолиново покритие, които се получават чрез нанасяне на подходящи суспензии от глина и търпят термична обработка. Разноцветни покрития от пигменти и частично декориране със златен варак са нанасяни предимно след изпичането. Всеки от посочените слоеве е изследван с подходящ метод за анализ.

Проучването на артефактите започва непосредствено след откриването им като се прави констативен анализ на състоянието им.

Информация за структурата на изделията, степента и видове разрушения дават различни **оптични изследвания** на повърхностите (микро и макро) в спектъра на видимата, пряка или косо падаща светлина, и фотодокументиране.

Оптичните изследвания на повърхностите (макро и микро) и фотодокументирането в спектъра на инфрачервените и ултравиолетови лъчи спомагат да се „разчетат” особеностите на декорацията – границите и различията в цветните слоеве и хетерогенните отлагания по повърхността на изделията.

3.1. Изследване на керамичния череп и фирнисовото покритие

За изследване на керамичния череп на изделия от червенофигурна керамика са използвани различни инструментални методи:

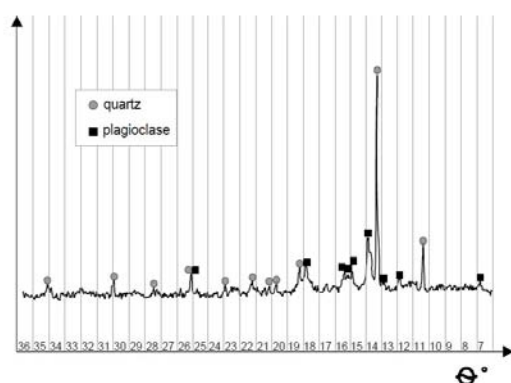
Химичният състав за съдържание на оксиди е определен с помощта на **рентгено-флуоресцентен анализ** и получените резултати са представени в таблица 1. Основните оксиди, съставляващи керамичния череп са SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 . Онечистващи оксиди са TiO_2 , BaO и др., а оцветяващи - Cr_2O_3 , MnO , NiO и др. Като топител се явява K_2O . От получените резултати може да се направи извода, че глината, от която е изготвена разглежданата керамика, е много добре промита, което се вижда от по-ниското присъствие на SiO_2 . Съдържанието на Al_2O_3 е в границите за нискотопимите глини. Повишеното присъствие на Fe_2O_3 дава основание за много добро спичане при по-ниска температура и засилване на червеното оцветяване. Използваните глини са мергелни със съдържание над 8 мас. % CaO , като количеството му достига до 22%.

В заключение, глината за направа на съдовете е нискотопима, червено изпичаща се, като повишеното съдържание на Fe_2O_3 в съчетание с K_2O спомага за спичането при по-ниска температура.

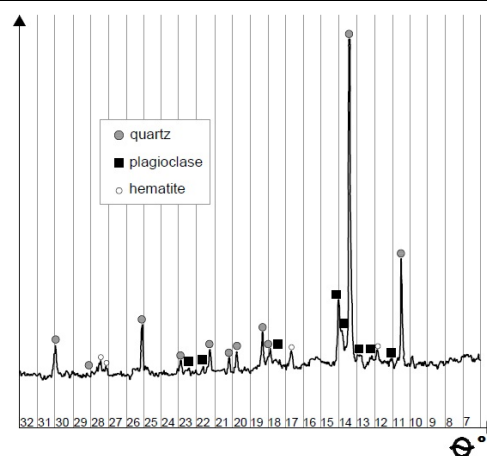
Качествен рентгенофазов анализ. От рентгеновите изследвания, които са извършени на предполагаем вносен и местен образец, се вижда, че във фазовия състав има разлика (фиг. 1А, В). При изделията от местно производство наред с кварца и плагиоклазите е регистриран хематит. Това означава, че глината от която са изработени изделията, е по-богата на Fe_2O_3 . Посочените плагиоклази вероятно са твърди разтвори, богати на анортит.

Таблица 1. Оксиден състав на керамичен череп от различни антични съдове, определен чрез рентгено-флуорисцентен анализ.

Проба от обект	Оксиди – мас %												
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	BaO	MnO	Cr ₂ O ₃	NiO	SrO	RbO
Ч. Ф. Киликс	43,69	23,83	11,44	10,67	5,82	2,05	1,81		0,22	0,18	0,17	0,02	0,01
Лекит, к. ПИН№4269	36,45	26,26	14,53	13,66	4,52	1,50	1,65	0,73	0,32	0,24		0,02	0,01
Фрагмент, к. ПИН№50	40,15	26,99	12,62	11,42	4,25	1,61	2,12		0,28	0,24	0,22	0,02	0,01
Лекит, УПИ 5519, к.	35,26	29,71	13,82	12,17	3,72	1,43	1,92	0,67	0,27	0,28	0,20	0,03	
Ойнохое, к. ПИН№353	37,93	29,20	12,66	11,20	3,31	1,23	2,13		0,18	0,28	0,21	0,02	
Лекит, к. ПИН№4269	41,59	26,56	13,77	7,73	5,19	1,37	2,00	0,48	0,28	0,28		0,03	0,01
Лекит, к. ПИН№5072	36,87	30,90	12,52	11,32	3,69	1,54	2,30		0,26	0,31	0,25	0,02	
Лекит, к. ПИН№5073	39,24	28,76	13,24	8,72	3,36	1,43	2,57		0,30	0,27	0,21	0,02	
Ойнохое, к. ПИН№353	38,92	26,37	12,42	13,99	3,54	1,57	1,75	0,72	0,24	0,23	0,20	0,02	
Лекит, УПИ 5090, гр. 3'08	27,34	28,67	11,18	22,30	3,71	2,07	1,66	0,76	0,23	0,26	0,20	0,03	0,01
Лекит, УПИ 5172, гр. 7	39,49	26,07	11,24	12,55	5,46	2,02	2,16		0,30	0,27	0,18	0,02	0,01
Лекит, УПИ 5172, гр. 7	43,63	22,75	13,24	9,47	6,03	1,69	1,50	0,94	0,26	0,23	0,16	0,02	0,01
Лекит, УПИ 5172, гр. 4	37,13	29,26	12,75	9,82	4,54	1,62	2,06	0,73	0,19	0,29	0,19	0,04	
Пелике, УПИ 5089, к. ПИН№331	32,26	35,64	12,45	11,31	3,27	1,30	2,37		0,28	0,30	0,26	0,02	
Пелике, УПИ 5089, к. ПИН№331	39,74	32,32	11,76	8,09	3,57	1,76	2,11		0,28	0,23		0,02	
Рел. Лекит, к. ПИН№4269	34,93	28,02	12,49	14,61	3,86	1,60	1,85	0,76	0,37	0,26	0,22	0,02	

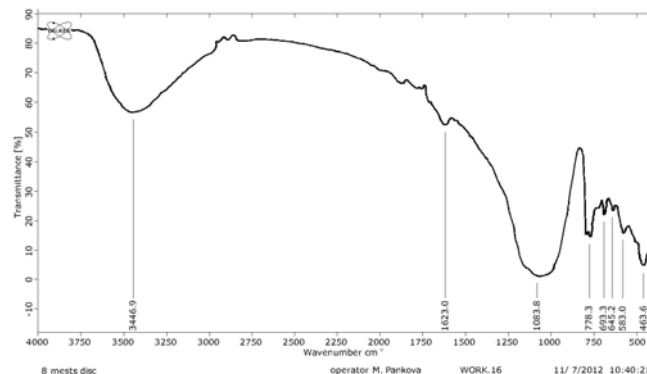


Фиг. 1 А. Рентгенофазов анализ на керамичен череп от предполагаема вносна керамика.

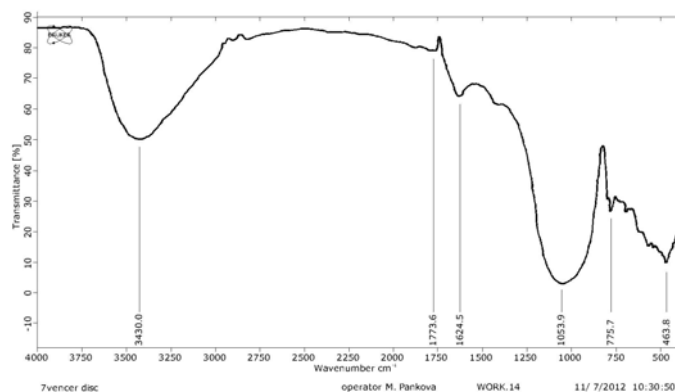


Фиг. 1 В. Рентгенофазов анализ на керамичен череп на предполагаема местна керамика.

Рентгенофазовият анализ е подкрепен и допълнен с **Инфра - червени спектроскопски** изследвания. Инфрачервените спектри на керамиката Аполнийски майстор и вносен образец имат идентичен вид (фиг. 2В) и се различават от спектъра на местната керамика в областта от 500 до 750 cm^{-1} (фиг. 2 А).



Фиг. 2 А. Инфрачервен спектър на проба от местна керамика.



Фиг. 2 В. Инфрачервен спектър на проба от вносна керамика.

От инфрачервените анализи за фиг. 2 А и В са регистрирани ивици при 3407 и 3447 cm^{-1} , които се дължат на валентните колебания на водни молекули, а тези при 1623 и 1625 cm^{-1} се отнасят до деформационни колебания на водни молекули. Високочестотният максимум при около 1080 -1050 cm^{-1} е резултат от наслагване на ивици, за което говори неговото разширение. 1052 и 1054 cm^{-1} при вносните образци е ивица отговаряща на асиметричните валентни колебания на (SiO_4) групите в структурата на свободен кварц и също в структурата на силикатите и алумосиликатите. При изделията от местно производство тази линия се отмества при 1084 cm^{-1} , което предполага повече свободен SiO_2 . Дублетът при 775, 5 – 775,7 cm^{-1} за вносните изделия и за местния съд при 778 cm^{-1} е характеристична ивица и е доказателство за наличие на α -кварц. При керамиката от местни производства има допълнителни ивици на поглъщане под 700 cm^{-1} . Принос за тях имат наред с алумосиликатите и четворно или шесторно координираното желязо. При 583 cm^{-1} фигурира ивица, свързана с наличието на Al-O-Si връзки за което може да се допусне, че се дължи на разпадни продукти от обезводнения глинен остатък или на

плагиоклази. 645 cm^{-1} – валентни колебания на (AlO_6) , отнасящи се до $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$. Отместването на ивицата $1083,8$ към 1053 , 9 и 1051 , 7 и още дублетът при $775,7\text{ cm}^{-1}$ показва, че във вносният керамичен обект свободният SiO_2 е в намалено количество, докато при местното производство има повече свободен SiO_2 .

Технологични изследвания

Наред с познаването на химичния и минерален състав е важно да се знае как са изпечени керамичните изделия и до каква степен са спечени. Мярка за тяхното уплътнение са водопоглъщаемостта, привидната плътност и порестост.

За определяне на водопоглъщаемостта, привидната плътност и порестост на червенофигурната керамика „Керченски стил” от Аполония Понтика, са подбрани фрагменти от различни артефакти, също с цел да се търсят разлики между изделията от предполагаемо местно производство и тези, които са от други работилници. Резултатите от тестовете са представени в табл. 2.

Таблица 2. Резултати от технологични изследвания.

№ на пробата	Водопоглъщаемост	Привидна плътност	Привидна порестост
	$V [\%]$	$\rho_{\text{пр}} [\text{g/cm}^3]$	$\pi_{\text{пр}} [\%]$
1*	25,0	1,44	36,0
9*	23,2	1,50	34,8
10*	26,7	1,61	42,9
2**	34,7	1,35	46,9
4**	32,7	1,44	47,1
7**	32,8	1,40	45,8

Забележка: проби*, № 1, 9, 10 са изделия вносна атическа керамика; проби **, № 2, 4, 7 са от съдове местно производство.

Вносните образци са спечени в по-значителна степен в сравнение с тези, за които се смята, че са произведени в Аполония. Общо взето керамиката е слабо спечена, с висока водопоглъщаемост и това се обяснява с ритуалното и предназначение. Посоченото е доказателство за сравнително ниска температура на термична обработка.

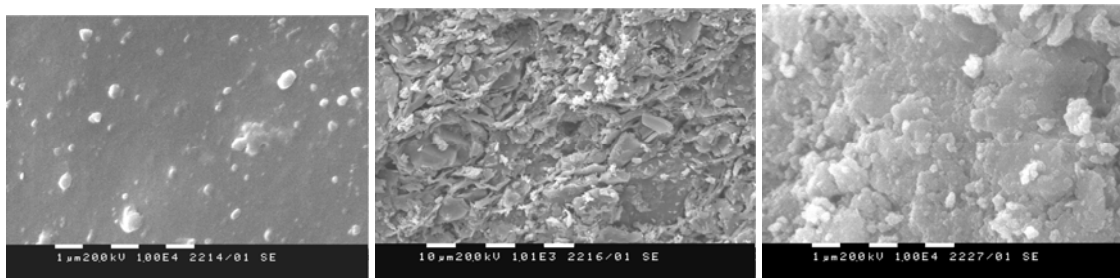
Изследване на черния фирнисов слой

За сравнение на черното фирнисово покритие с червения керамичен череп и оцветяването в бяло с каолин е проведена **Сканираща електронна микроскопия** (фиг. 3А, В, С).

Фирнисовото черно покритие се отличава със силно изразена плътност, хомогеност и гладка повърхност, като в отделни участъци се регистрират единични кристални включения (фиг.3А).

Морфологията на червената повърхност е хомогенна, включва малко по количество пори и е без изявени правилни кристални форми (фиг. 3В).

Бялото каолиново покритие в сравнение с фирнисовото е по-нехомогенно, по-едрозърнесто и оттук повърхността не е гладка (фиг. 3С).



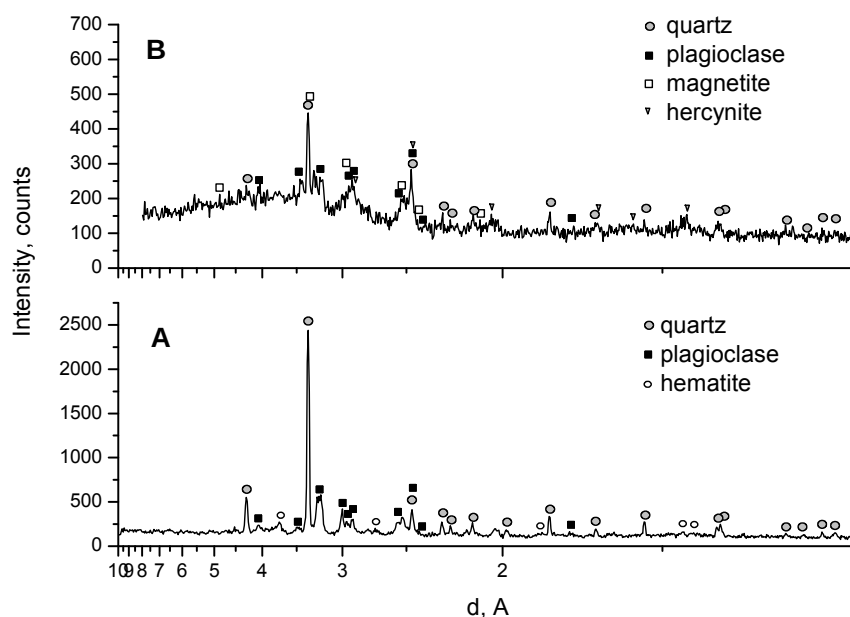
фиг.3. А.СЕМ на черен фирнис,
увел. 10000X.

В.СЕМ на керамичен череп,
увел. 1000X.

С. СЕМ на бял каолинов слой
увел. 1000X.

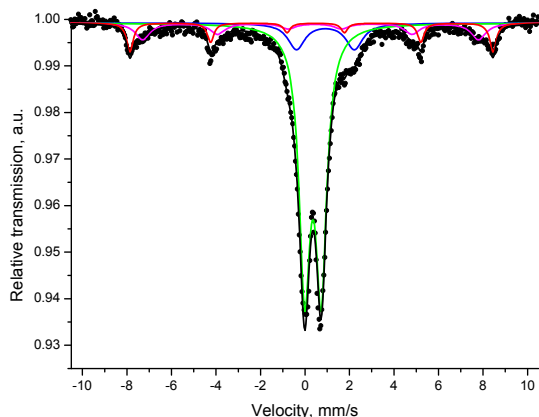
За изясняване същността на черното фирнисово покритие са проведени допълнителни изследвания чрез **рентгенова дифракция и Мьосбауерова спектроскопия**.

Сравнявайки дифрактограмите на прахови образци от червен керамичен череп и от черен фирнисов слой се наблюдават значителни различия (фиг.4 А,В). Черният слой е с по-слабо изразена кристалност, като освен дифракционните линии на α -кварц се отчитат и такива на Fe_3O_4 (магнетит) и FeAl_2O_4 (херцинит) (фиг.4В). В дифрактограмата на червения керамичен череп се отчита присъствие на α -кварц, плагиоклази и Fe_2O_3 (хематит)(фиг. 4А).

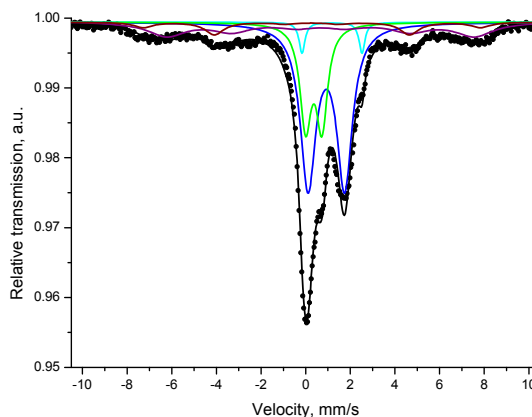


Фиг. 4: А - Рентгенограма на червен керамичен череп ;
В - Рентгенограма на черен фирнисов слой.

Експерименталните Мьосбауерови спектри на изследваните образци от червен керамичен череп (образец 1) и от черен фирнисов слой (образец 2) също съществено се различават. Спектърът на червения керамичен череп (фиг. 5А) показва два секстета и два дублета, този на черното покритие (фиг. 5В) е представен с два секстета и три дублета.



Фиг. 5А. Мьосбауеров спектър на червения керамичен череп.



Фиг. 5В. Мьосбауеров спектър на черното фирнисово покритие.

Проведената оптимизирана математическа обработка показва, че секстетните компоненти в спектъра на образец 1 притежават параметри идентични или близки с тези на $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (хематит) – антиферомагнитно вещество, изградено от високоспинови Fe^{3+} йони с октаедрична координация на кислорода, характерна с градиент на електрическото поле. Параметрите на парамагнитен дублет Db1 (IS = 0,36 mm/s; QS = 0,75 mm/s) са характерни също за високоспинови Fe^{3+} йони в октаедрична координация, вградени в структурата на термично третирани глинести минерали в окислителна атмосфера при температури над 800°C , в зависимост от особеностите на глината - таблица 2. Дублетът Db2, с параметри IS = 0.92 mm/s, QS = 2.61 mm/s, отговаря на Fe йони във втора степен на окисление, със силно изразена асиметрия на електричното поле около ядрото на йона. Подобни параметри притежава Fe^{2+} в октаедрична координация, замествайки изоморфно Al^{3+} в глинестите минерали

За обработването на спектъра на образец 2 е използван модел с 2 секстета и 3 дублета. Определените параметри на двата секстета показват наличието на Fe в различни степени на окисление и разлика в координацията. Първият секстет се отнася до компонент с по-високо магнитно поле - Fe^{3+} йони с тетраедрична координация. Вторият секстет отговаря на компонент, регистриращ по-ниско ефективно магнитно поле - $\text{Fe}^{2.5+}$ йони в октаедрична координация. Параметрите на коментираните компоненти могат да се отдадат на магнетит с ниска степен на катионен дефицит (нестехиометричен магнетит - $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$). Като възможни причини за това може да се посочи образуването или на ваканции в октаедричната подрешетка или нестехиометрията да се проявява след формиране на твърди разтвори на алуминиеви йони, заместили желязните в структурата на магнетита.

Дублетът Db1 е с идентични параметри на същия дублет в спектъра на образец 1. Изчислените параметри на дублетите Db2 и Db3 съответстват на йони, изграждащи фази, образували се при термичната обработка на керамичното изделие в редукционна среда, като FeAl_2O_4 (херценит), както Fe^{2+} в структурата на глинести минерали – таблица 3:

Таблица 3. Параметри на свръхфино взаимодействие.

Sample	Components	IS, mm/s	QS, mm/s	H _{eff} , T	FWHM, mm/s	G, %
Образец 1 (череп)	Sx1- Fe ³⁺	0.39	-0.19	50.7	0.35	9
	Sx2- Fe ³⁺	0.34	-0.19	46.9	0.80	12
	Db1- Fe ³⁺	0.36	0.75	-	0.60	68
	Db2- Fe ²⁺	0.92	2.61	-	0.92	11
Образец 2 (черна повърхност)	Sx1- Fe ³⁺	0.28	0.00	47.4	1.00	10
	Sx2- Fe ^{2.5+}	0.67	0.00	40.1	1.98	18
	Db1- Fe ³⁺	0.36	0.73	-	0.61	22
	Db2- Fe ²⁺	0.93	1.64	-	0.83	47
	Db3- Fe ²⁺	1.18	2.69	-	0.32	4

Легенда: Изомерно отместване (IS), Квадруполно разцепване (QS), Ефективно вътрешно магнитно поле (H_{eff}), Ширина на линиите (FWHM) и Относително тегло на парциалните компоненти (G).

Като цяло в черното покритие на керамиката (образец 2) съотношението Fe²⁺/Fe е над 50 %, докато в керамичния череп (образец 1) това съдържание е около 10 %.

От проведените изследвания на керамичния череп и слоевете, оцветени в червено, черно и бяло при керамиката от Аполония Понтика, може да се обобщи следното:

- Изследваната керамика е изготвена от нискотопима червеноизпичаща се глина, която е промита, обогатена на глинесто вещество и Fe₂O₃ ;
- Фазовите различия при отделните изделия дават основание да се предполага различен произход на керамиката – внос или местно производство ;
- Всички изследвани керамични образци са с висока водопоглъщаемост и ниска степен на спичане, което предполага изпичане при ниска температура около 900 °C . По-добре спечени са изделията, за които се допуска, че са произведени в чужди грънчарски работилници;
- При сравняване резултатите от анализите на червеното и черно покритие се констатираха различия във фазовия състав и структура, независимо от използването на една и съща изходна суровина. Това се дължи на технологични особености при тяхното получаване: подбор на глината по минерален състав, специфична обработка и промяна на газовата среда при изпичане.

3.2. Получаване на черно и червено декорирана керамика в съвременни лабораторни условия

Направените изводи от проведените изследвания върху червенофигурната Аполонийска керамика послужиха да се извършат опити в лабораторни условия като се приложат съвременни суровини и техника за тяхната преработка и изпичане. Целта е да се опише подходяща технология, базираща се на античната, за изготвяне на червенофигурна керамика при настоящите възможности.

Извършеният експеримент включва два важни момента, а именно подбор на суровина и нейната обработка, и режим на изпичане.

За експеримента са избрани глинени от находище Нови Искър и Равадиново – край Созопол. Изборът на глината от Равадиново се обуславя от предположението, че глина от този регион е използвана за производство на различни керамични изделия, включително и рисувана керамика в античността.

Посочените глинени са използвани за изготвяне на керамичното тяло и декорация в червено и черно. За бялото каолиново покритие е приложен каолин от Вятково. Суровините са описани чрез химичен, минерален и зърнометричен състав.

В табл. 4 е показан химичният състав на използваните суровини, определен чрез силикатен анализ, AAS и ICP-OES.

Таблица 4. Химичен състав на използваните глинени материали.

	Оксиден състав, в мас. %												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	BaO	Cr ₂ O ₃	ZnO	ЗН
Глина от Равадиново	68,9	16,98	1,43	0,68	2,17	2,54	4,92	0,43	0,13	0,04	0,02	1,42	
Глина от Нови Искър	61,68	22,33	1,26	0,53	2,91	2,85	7,39	0,34	0,14	0,05	0,02	0,09	
каолин от Вятково	50,62	33,35	0,66	0,48			0,83						11,61

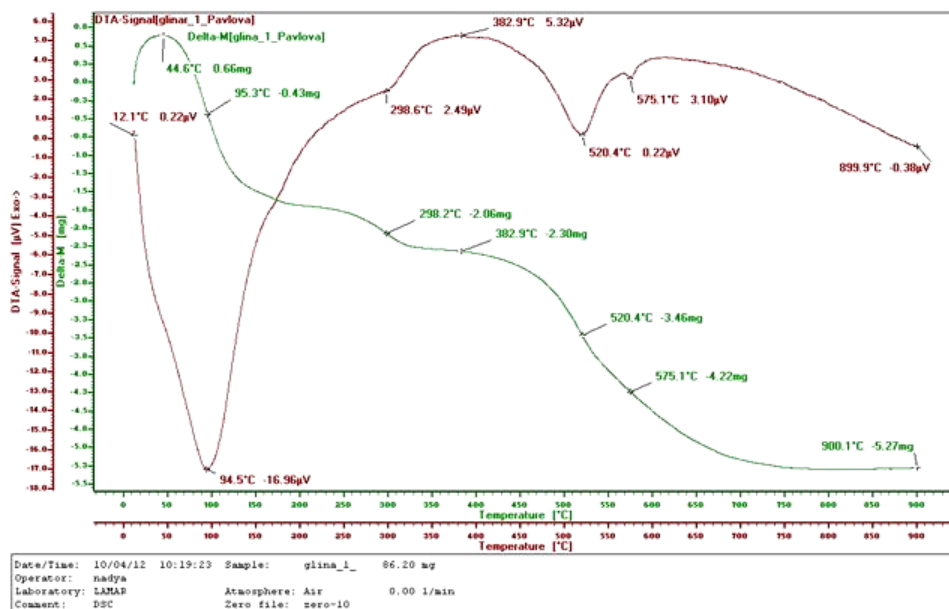
Гранулометричният състав на глините е определен по метода Робинзон – Глушковски, представен в табл. 5:

Таблица 5. Зърнометричен състав на използваните глинени материали.

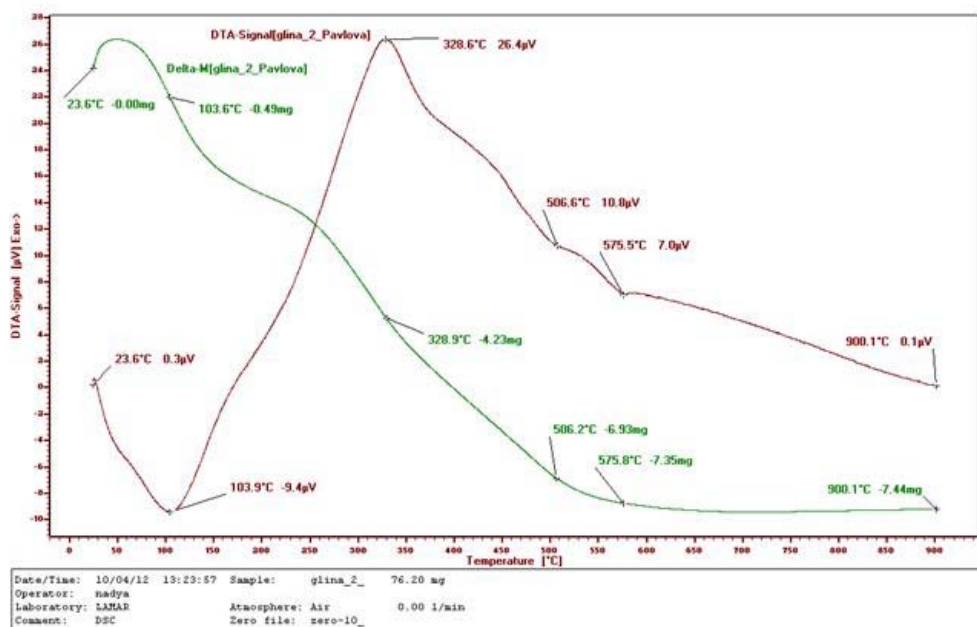
Произход на глините	Фракции, мас. %				
	над 60 µm	10-60 µm	5-10 µm	1-5 µm	под 1 µm
Равадиново Созопол	20,2	32,9	11,5	15,4	20
Нови Искър	33,9	26,8	4,1	13,4	21,8
каолин Вятково	0,8	3,7	8,9	35,5	51,1

Използваните глинени по химичен състав се класифицират като подходящи за грънчарски изделия. Присъствието на значително количество фини фракции под 5µm (около 35%) гарантира пластичност и добро спичане на глините.

За определяне минералния състав на използваните глинени са извършени диференциалнотермичен и рентгенофазов анализи.



Фиг. 6 А. ДТА на глина от Нови Искър.

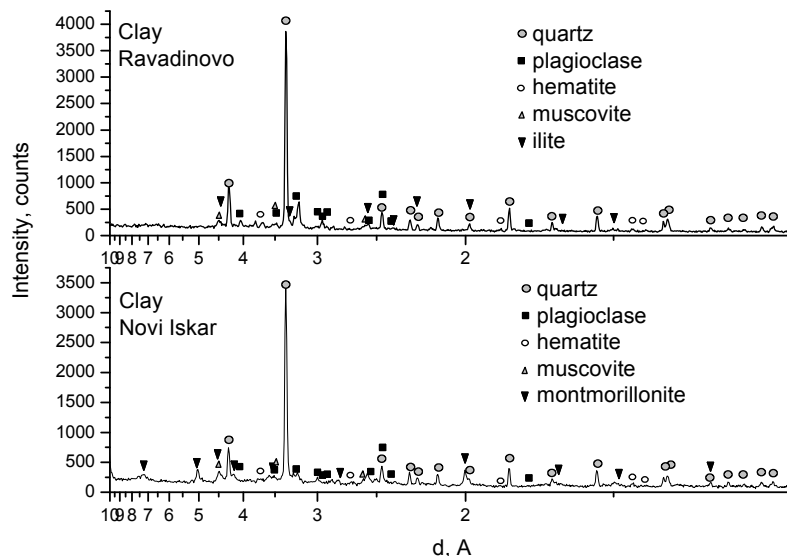


Фиг. 6 В. ДТА на глина от Равадиново.

Диаграмите от разчетените ДТА включват 3 ендо и 1 екзоефекти. Ендоефектът при 100° С се дължи на отделяне на междупакетната вода за глинестите минерали монтморилонит и хидрослюди. При монтморилонита този ефект е много по-интензивен.

Ендоефектът при 500-520° С се отнася до дехидратация на глинестите минерали. Ендоефектът при 575° С е слабо изразен и може да се предположи начало на разпадане на кристалната решетка.

Екзоефектът между 300- 400° С се отнася до изгаряне на органични примеси.



Фиг 7. Рентгенофазов анализ на глин от Равадиново и от Нови Искър.

Резултатите от ДТА (фиг.6 А и В) и рентгеновата дифракция (фиг.7) показват, че глините по минерален състав са монтморилонит – хидроslюдест тип и съдържат основно кварц, глинести минерали – монтморилонит и илит, хематит и слюда. Глината от Равадиново е илитова.

Глините предварително се подготвят чрез пресяване за получаването на керамични пробни тела. За декориране частиците < 60 μm са разделени на следните фракции (големина на частиците):

- от 5 до 10 μm ;
- от 1 до 5 μm ;
- под 1 μm .

Глинените частици с посочената големина са използвани за получаване на шликер за декорация като към тях се добавя необходимото количество вода и органично вещество. С получените суспензии се нанасят различни покрития върху изготвените керамични плочки.

След изсушаването пробните образци са изпечени при два различни режима А и Б.
Режим А :

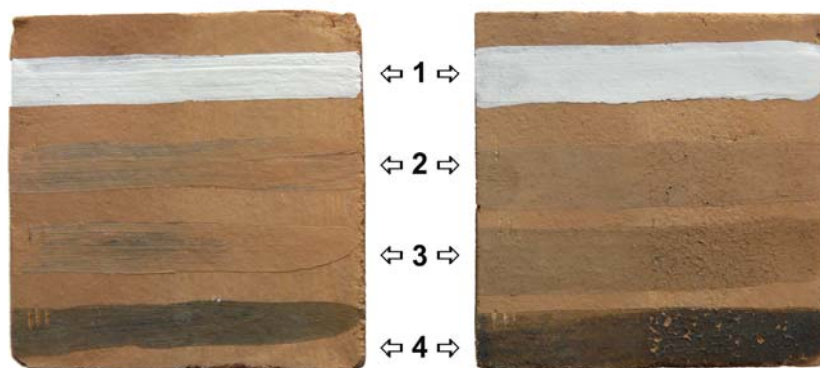
1. Във въздушна среда е извършено цялостно покачване на температурата, като са осъществени традиционните при изпичане на глините задръжки:
 - 180 °C с 30 min задръжка за пълно изсушаване и отделяне на междупакетната вода от глинестите минерали;
 - при 450 °C задръжка 60 min за извършване дехидратацията на глинестите минерали;
 - 550 °C с 30 min задръжка за полиморфен преход $\beta \rightarrow \alpha$ кварц;
 - максимална температура на изпичане 900°C при задръжка 120 min за протичане на всички възможни промени в глината.
2. Редукционната задръжка е приложена по време на охлаждане в интервал 700 – 720 °C за 60 min.
3. Окончателното охлаждане до 50°C е в окислителна среда с допълнителен приток на въздух.

Резултатите от така описаното изпичане дават основание за корекции и избор на нов режим. Режим Б :

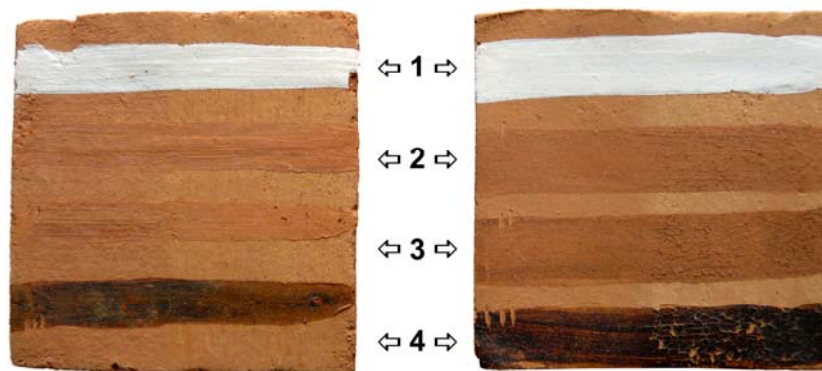
1. Във въздушна среда са извършени процесите на подгряване, както е посочено в режим А.
2. При максималната температура 950 °С в продължение на 120 min е осъществена редукионна задръжка.
3. Охлаждане в окислителна среда с приток на въздух.

С режим Б е постигнато добро червено оцветяване на черепа и блестящо черно фирносово покритие.

Изпечените керамични образци са изследвани визуално (фиг. 8 и 9) и рентгенографски. Рентгеновите дифрактограми на керамиката, изготвена от двете глини, показват наличието на кварц, плагиоклази и хематит.



Фиг. 8. Образци изпечени при режим А
глина от Нови Искър , глина от Равадиново.

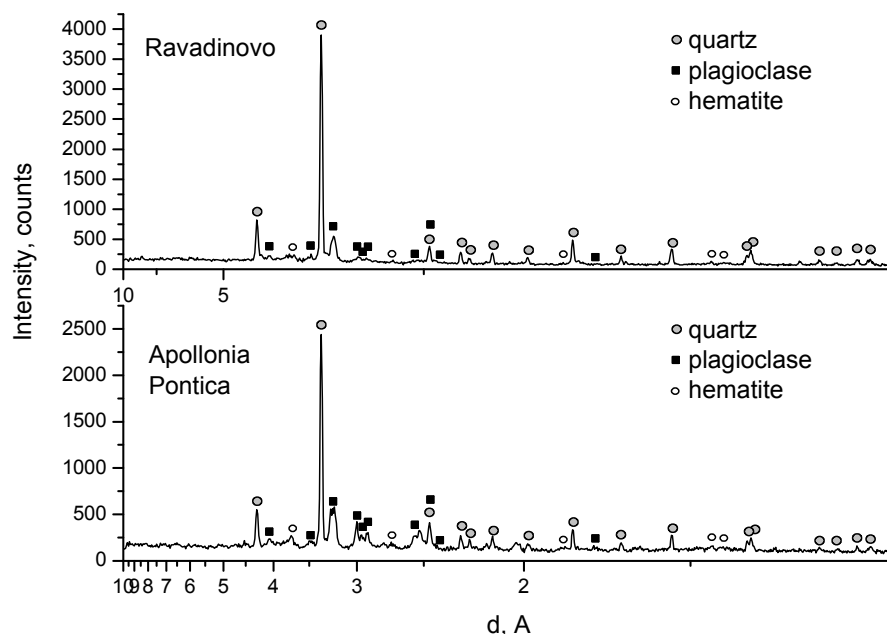


Фиг. 9. Образци изпечени при режим Б,
глина от Нови Искър , глина от Равадиново.

Легенда:

- 1.-каолиново покритие < 60 μm
- 2- 1 слой фракция частици от 5 до 10 μm
- 3- 1 слой фракция частици от 1 до 5 μm
- 4- 1 слой фракция частици под 1 μm

При сравнение на изследваните образци с автентичен археологически материал се установи подобие във фазовия състав на керамиката, синтезирана с глина от Равадиново (фиг.10). Този факт може да се използва като потвърждение на допускането за местно производство на червенофигурна керамика в Аполония Понтика.



Фиг.10. Рентгенови дифрактограми на керамичен образец изготвен от суровина Равадиново и образец от антична керамика открита в Аполония.

Разглеждайки резултатите от визуалния сравнителен анализ се констатира, че при правилен подбор на използваните глин и тяхната подготовка в съвременни условия като се приложи съответния режим на изпичане включващ окислителна, редукираща и отново окислителна атмосфера е възможно да се възпроизведе античната технология за изготвяне на червенофигурна керамика. Качествено фирнисово покритие се постига от шликер, изготвен от илитови глин, с големина на частиците около $1\text{ }\mu\text{m}$ и изпичане при режим В.

3.3. Физико-химични изследвания на цветните декоративни покрития и позлатата

Броят на артефактите от керамика с полихромна декорация и позлата, открити досега при археологическите проучвания на различни терени в гр. Созопол (в Античността – Аполония Понтика), надхвърля 300. От изключително значение за запазването на находките и тяхната декорация са правилното им обработване в момента на разкриването на археологическия терен и подходящата консервационна интервенция. Това налага доброто познаване на ползваните за полихромна декорация пигменти. Затова се налага да бъдат проведени изследвания на полихромната декорация и позлата. За целта са изучени всички запазени в декора пигменти и материали за позлатяване посредством рентгено-флуоресцентен анализ (XRF); рентгенофазов анализ, сканираща електронна микроскопия (SEM) с рентгенов микроанализатор и оптична микроскопия.

Бяло покритие

Резултатите от изследванията на бялото покритие са представени в таблица 6. Данните от таблицата доказват, че бялото покритие е каолиново и съдържанието на Fe_2O_3 отговаря на нормите за каолин. Микроскопските снимки илюстрират хомогенна структура и гладка повърхност на слоя (фиг. 11).



Фиг.11. Микроскопска снимка на бяло каолиново покритие, увеличение 50X.

Изготвеният от каолин шликер е ползван като бяла боя за рисуване, която търпи термична обработка. При това се откриват разлики в качеството на обработка на бялото покритие: различна зърненост, дебелина на слоя, хомогенност, цвят и блясък. Може да се направи изводът, че разликите се дължат на работата на различни керамични работилници, т.е. че изделията имат различен произход.

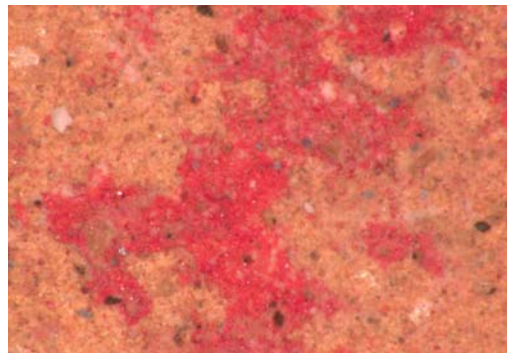
Таблица 6. Химичен състав на бяло каолиново покритие.

Проба от обект		Ойнохое, К. ПИ№353	Лекит, УПИ 5172, гр.7	пигмент
Оксиди - % мас.	SiO_2	46,39	42,9	54,05
	CaO	2,27	8,95	4,03
	Fe_2O_3	6,68	6,91	0,32
	Al_2O_3	33,92	32,96	41,06
	SO_3	3,58	2,83	
	TiO_2	2,86	0,33	0,23
	K_2O	0,37	4,01	
	MnO	0,11		
	Cr_2O_3	0,03	0,03	
	BaO	1,25	0,89	
Вид анализ		RFA- EDX 720	RFA- EDX 720	XRD

Легенда, отнася се за всички таблици: УПИ – абrevиатура от „Урегулиран Поземлен Имот” според териториалния кадастр на района; ПИ№ - абrevиатура от Полеви Инвентарен № ; м. Калфата (К.) – местност Калфата ; кв.- квадрат ; гр. –гроб ; Посочените съкращения се ползват за сигнатура на открити археологически находки.

Червени пигменти

Червените покрития са със зърнеста прахообразна структура и неравномерна плътност, като при различните артефакти се отчита различна степен на стриване на пигмента (фиг.12).



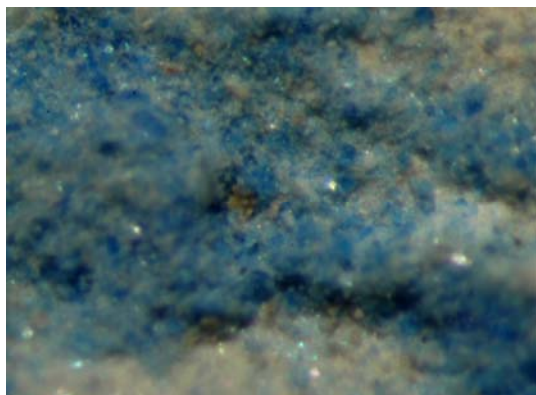
Фиг.12. Микроскопска снимка на червени пигменти, увеличение 75X.

Направените анализи потвърждават известното досега, че червените пигменти са на база HgS или Fe_2O_3 – таблица 7. Присъствието на значително количество Hg и S доказва използването на цинобър. Наред с този пигмент се използва и хематит. Проведените изследвания на декорация с червен цвят доказва различия в начина на нансяне, технологията на подготовка (стриване) на червения пигмент и закрепването на червената декорация (с и без изпичане).

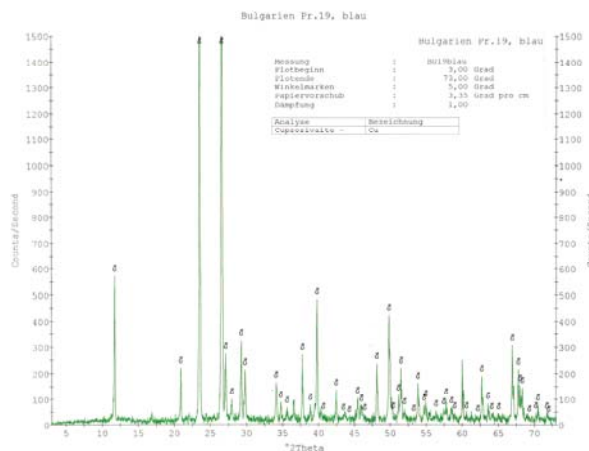
Таблица 7. Химичен състав на червени пигменти.

Проба от обект		Ойнохое, К.ПИИ№353	Лекит, УПИ 5172, гр.4	Лекит, УПИ 5518, гр.65	Пигмент (мида)
Елементен състав в мас %	Si	18,41	24,25	18,6	20,15
	Ca	11,98	14,80	18,4	36,48
	Fe	28,64	9,184	10,26	32,65
	Al	8, 81			8,32
	Cu	0,2	0,1	0,2	
	S	10,56	17,86	22,4	
	Pb	0,68	0,24		
	Ti	1,89	0,61	1,12	
	K	2,54	0,52	1,97	1,82
	Mn	0,4	0,1		
	Cr	0,21	0,1	1,35	
	Ni		0,05	0,07	
	Ba	0,51	0,47	2,43	
	Hg	14,38	29,49	25,6	
Вид анализ		RFA- EDX 720	RFA- EDX 720	RFA- EDX 720	XRD

Сини покрития



Фиг.13. Микроскопска снимка на синьо покритие, увеличение 75X.



Фиг.14. Рентгенова дифрактограма на интензивно синьо.

Данните от анализите, представени чрез табл.8 и фиг.14 показват съдържание на каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и купрориваит $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, което потвърждава информацията от древните източници за направата на синтетична синя боя – Египетска или още Александрийска синя (фиг.13). При артефактите от Аполония Понтика, декорирани със синьо, се констатира различие в степента на запазване на покритието, зърнеността и цвета при различни съдове. Добавянето на каолин намалява интензитета на синия цвят.

Таблица 8. Химичен състав на сини покрития.

Проба от обект		Ойнохое, К. ПИН№ 353	Лекит, УПИ 5172, гр.7	фрагмент лекит 2	Пигмент
Оксиди - % мас.	SiO ₂	41,54	43,63	64,08	67,55
	CaO	35,08	14,87	15,52	16,41
	Fe ₂ O ₃	13,39	23,06		
	Al ₂ O ₃	4,98	8,97		
	CuO	1,08	0,25	14,48	15,62
	SO ₃	0,94	2,87		
	P ₂ O ₅	0,84			
	PbO	0,59	0,09		
	TiO ₂	0,58	1,74		
	K ₂ O	0,54	3,8		
	MnO	0,19	0,24		
	Cr ₂ O ₃	0,13	0,23		
	NiO	0,08	0,14		
Вид анализ		RFA-EDX 720	RFA-EDX 720	SEM JJSM 35	SEM JJSM 35

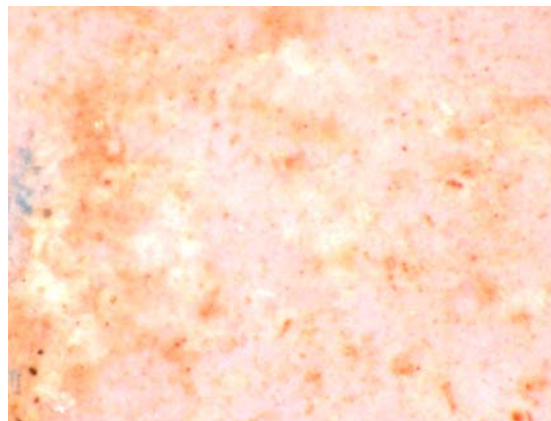
Спорен въпрос е дали синята декорация се нанася „студено” т.е. като боя с органичен свързвател, или е търпяла термична обработка. Микроскопското

изследване на сините покрития при различни обекти, показва ясна кристалоподобна структура на синия компонент (Cu фрита). Това дава основание да се твърди, че синтезираният син пигмент е прилаган като темперна боя след изпичането на изделиято.

Розови покрития

Розовият цвят се получава от червени пигменти смесени с каолин, т.е. избледняване на червения цвят до розово, като химичният състав е представен в таблица 9.

Микроскопските изследвания посочват съществена разлика в хомогенността, плътността и големината на минералните частици в цветното покритие. При използване на цинобър (HgS) в каолиновата маса се откриват множество червени кристални частици (фиг.15).



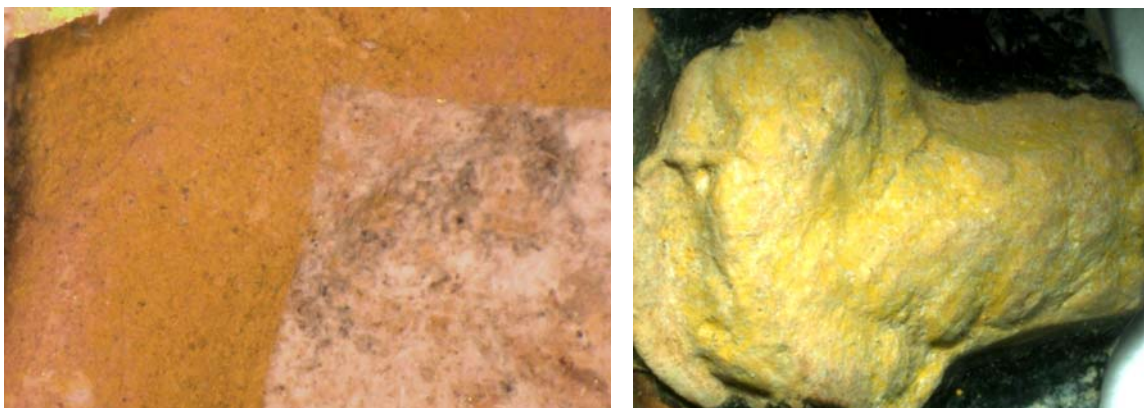
Фиг. 15. Микроскопска снимка на розови покрития с примеси от червен пигмент (цинобър), увеличение 50X.

Таблица 9. Химичен състав на розово покритие.

Проба от обект		Лекит, УПИ 5172, гр. 4	Лекит, УПИ 5518, гр.65	Фрагм. УПИ 5072, ПИН№169
Оксиди - % мас.	SiO ₂	48,02	53,15	51,23
	CaO	2,92	2,88	7,1
	Fe ₂ O ₃	2,42	2,14	10,8
	Al ₂ O ₃	43,34	37,58	23,28
	CuO			0,01
	SO ₃	1,78	2,85	2,22
	PbO			0,09
	TiO ₂	0,57	0,68	1,54
	K ₂ O	0,28		2,47
	MnO	0,03	0,03	1,15
	BaO	0,22		
	Hg	0,38	0,62	
Вид анализ		RFA-EDX 720	RFA-EDX 720	RFA-EDX 720

Предполага се, че декорацията в розово се е получила при допълнително нискотемпературно изпичане. При някои от находките розовото оцветяване се дължи на Fe₂O₃. При покритията с розов цвят се наблюдават разлики в морфологията и интензитета, което показва, че са използвани различни технологии.

Жълти пигменти



Фиг. 16 А,В: Жълти покрития при два различни обекта , микроскопски снимки :

А. Повърхност на лекит, увел. 50X.

В. Релефен орнамент , увел. 25X.

Жълтите пигменти присъстват върху керамиката като разпращен слой от фини частици. Резултатите от изследванията потвърждават присъствието на охра (Fe_2O_3), примесена с глина, вар, кварц и др. - табл.10. Цветният слой е нанасян като боя, съставена от пигмент и органичен свързвател, без да е подложен на термична обработка. Жълтите покрития често служат като подложки за нанасяне на листово злато. Само при две от находките е доказано приложението на аурипигмент (As_4S_6).

Таблица 10 Химичен състав на жълти пигменти.

Проба от обект	Рел. лекит, К. ПИН№4269	Рел. лекит, УПИ 5519, ПИН№ 97	Фрагм. УПИ 5072, ПИН№169
Оксиди - % мас.	SiO_2	46,28	23,23
	CaO	6,88	10,03
	Fe_2O_3	43,77	47,95
	Al_2O_3		9,84
	SO_3		2,6
	TiO_2	0,76	1,28
	K_2O	1,36	2,06
	MnO	0,14	0,28
	Cr_2O_3	0,13	0,2
	SrO	0,02	0,03
	BaO	0,49	0,59
	ZiO_2	0,02	0,03
	ZnO	0,01	0,01
Вид анализ	RFA-EDX 720	RFA-EDX 720	RFA-EDX 720

Зелени пигменти



Фиг. 17А, В. Микроскопски снимки на зелени покрития при различни обекти:

А., увеличение 50X.

В., увеличение 75X.

Извършените анализи на декорацията в зелено дава основание да се определят 3 вида зелени: такива със съдържание на желязо (Fe), други със съдържание на мед (Cu) - малахит и трети, оптически получени от смесването на охра и Египетска синя - табл.11. Присъствието на значително количество Fe_2O_3 в съчетания на купроривият ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) дава оптично зелен цвят (фиг.17В). При някои изследвани обекти зеленият цвят най-вероятно се дължи на зелена земя (фероалумосиликат).

Таблица 11. Химичен състав на зелени пигменти.

Проба от обект		Лекит, УПИ 5172, гр. 4	Лекит, УПИ 5172, гр. 7	Лекит, УПИ 5518, гр.65	Лекит, УПИ 5519, ПИНº97
Оксиди - % мас.	SiO_2	36,64	44,05	54,96	46,44
	CaO	15,16	10,63	13,23	28,46
	Fe_2O_3	29,09	25,48	19,63	7,19
	Al_2O_3	8,48	10,08		
	CuO	0,12	0,08	9,94	2,33
	SO_3	2,39	1,99		2,59
	Pb_2O	0,16	0,11	0,01	0,07
	TiO_2	1,82	1,53		
	K_2O	3,26	4,55		0,94
	MnO	0,31	0,26	0,73	0,12
	NiO	0,17	0,17		0,05
	BaO		0,76	1,29	1,99
Вид анализ		RFA-EDX 720	RFA-EDX 720	RFA-EDX 720	RFA-EDX 720

Проведените изследвания на цветната декорация доказаха, че са използвани разноцветни бои с минерален произход. С изучаването на полихромната декорация се установи химичния и фазов състав на използваните различни по цвят пигменти. С тези изследвания се потвърдиха описанията на ползваните бои в известната

литература. Констатираха се две технологии за полихромна декорация – рисунки нанесени преди и след изпичането на керамиката. Това означава, че цветните покрития могат да се закрепят чрез термична обработка, или по-често чрез използване на органични вещества като свързватели. Прилаганата технология се определя от спецификата на използваните пигменти и изделия.

Изследвания на листовата позлата

Позлатата придава на изделията разкош и високи естетически качества. Това допълнително декориране се среща рядко. Малко са откритите артефакти в света, поради слабото закрепване на листовото злато към изделието. При археологическите проучвания в Созопол са открити около 95 изделия с позлата.

Извършените наблюдения и анализи върху технологията на позлатяване при червенофигурната керамика от Апология Понтика от IV в. пр. Хр. дават основание да се разграничат четири способа на нанасяне на златния варак:

- При първия златният лист е залепен с помощта на албумин - яйчен белтък. В разглеждания случай с позлатените мъниста, е нанесена бяла основа от каолин, оцветен чрез растително багрило. Използван е извлек от корените на растението брош, който дава багрилата ализарин, пурпурин и псевдопурпурин (фиг. 18)



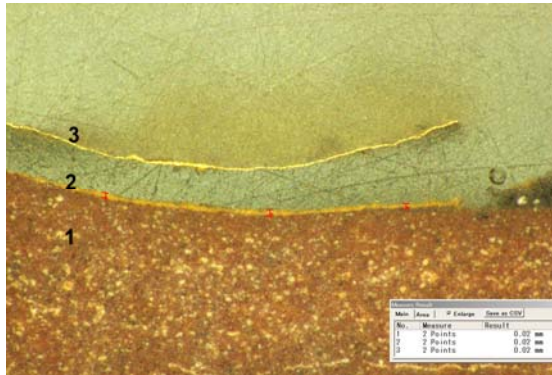
- 1 - керамично ядро от червена пречистена глина;
- 2 - слой бял каолин с дебелина около 20 μm , нанесен върху ядрото;
- 3 - прозрачен слой лепило с червен цвят;
- 4 - лист златен варак;
- 5 - почвени отлагания.

Фиг.18. Микроскопска снимка на глинено мънисто, увеличение 50 X.

- При повечето керамични съдове с релефна декорация в техника „Барботино” полагането на златния лист е извършено върху предварително оцветени в червено подложки. Оцветяването е резултат на керамична технология за преработване на глината, прилагана през античността. Получено е от нанесен слой разреден глинен шликер, обогатен с железноокисни пигменти, който след изпичането добива интензивен червен цвят. Допустимо е ползването на органично багрило за оцветяване на основата. Златният лист се фиксира на избраното място с помощта на органично лепило и се приглажда.
- Друг способ на нанасяне на позлатата е директният, когато металният лист е залепен върху избрани орнаменти от рисунката или релефната декорация. Не се изготвя цветна подложка за основа. Прилагането на тази технология се констатира

при много от съдовете, които по своите стилистични и технологични параметри се обособяват, като носят данни за местно производство.

- Най-малобройни са случаите на позлата, когато варакът е нанесен върху цветна подложка от минерални бои – цветни или бял каолин:



1. керамичен череп от червена глина;
2. слой полимент (подложка) от охра с дебелина 20 μm ;
3. златен лист – с дебелина около 2,5 – 6 μm .

Фиг.19. Микроскопска снимка на позлата (аншлиф), нанесена върху полимент, увеличение 150X.

Може да се предположи употребата на яйчен белтък, кожен туткал, риби клей или растителни гуми като адхезиви за фиксиране на златния лист. За позлатяване е използван тънък 1,5 - 8 μm лист от около 22 карата злато, който предварително е нарязван в желаната форма.

Като цяло, получените резултати потвърждават информацията от древните писмени източници. Приложените технологии на позлата при артефактите от Аполония Понтика от 4 в. пр. Хр., отговарят на данните за този вид декорация от същия период, известна в Атика, Йонийския регион и Понта.

IV. Консервационни проблеми и решения

1. Установени до момента факти

Състоянието на артефактите при откриването им, както и проблемите, които трябва да бъдат решени с консервационните дейности са резултат от технологичните параметри на производството и разрушителното действие на околната среда, главно почвата.

Факторите, причиняващи разрушения на керамичните изделия се обособяват в следните групи:

Разрушения, причинени от механични увреждания

Якостните свойства на керамиката при нормална температура се оценяват по големината на различни видове натоварване – натиск, огъване, опън, усукване. Механичното усилие върху античните изделия при престоя им под земята може да се предизвика от натиска на слоя земна маса и други фактори, например коренните системи на растенията, движението на земните пластовете и животни. За керамичните материали, изпечени при ниска температура, към които се числи и античната керамика от Аполония, е характерно крехко разрушаване, което настъпва при малка еластична деформация. Керамиката се отличава от другите

материали например металите и полимерите с почти отсъствие на пластична деформация.

Производствените дефекти пораждат напрежения и микрорупкнатини в структурата, които намаляват якостните показатели. Повечето керамични изделия от археологическите проучвания се откриват в значителна степен на фрагментация.

Тъй като керамиката „Керченски стил” представлява сложна структура от различни материали: керамичен череп, фирнисово покритие, декорация с минерални бои и позлата, то тяхната якост се определя по здравината на най-слабите компоненти. В случая това са цветните слоеве и позлатата, нанесени след изпичането. При археологическите находки от разглеждания тип най-значителни увреждания се констатира при декорацията. Фирнисовото покритие, като слой с по-висока плътност повишава якостта на керамичните изделия, тъй като закрива микрорупкнатините и отворените пори на керамичния череп.

Разрушения причинени от водата и свързаните с нея явления

Важен фактор за механичната устойчивост на изделията представлява порестостта. Обемът, разпределението и вида на порите определят водопропускливостта и мразоустойчивостта на керамиката. Водата и разтворените в нея соли преминават в структурата на керамичното изделие през отворените и полузакрити пори. Високата порьозност благоприятства по-бързото насищане на изделието с вода. Коефициентът на водопоглъщане се увеличава при повишаване на порестостта, а при еднакъв обем на порите, материалът с по-малки по размери пори поглъща повече вода. Известни са следните транспортни механизми на водата: насищаш поток, капилярно покачване и дифузия. Особено важен фактор е водното обръщение (движение), т.е. постоянното редуване на водонасищане и сушене. Разрушенията, които предизвикват почвените разтвори са причинени от промените на агрегатното състояние на водата, както и процесите кристализация и разтваряне свързани със съдържащите се в нея соли.

Известно е, че водата променя агрегатното си състояние под въздействието на температурата. Водата замръзва при 0° C, като тази температура може да е пониска, когато водата съдържа разтворени в нея соли или други вещества. Доказано е, че водата при замръзване увеличава обема си около 9%. Това води до създаване на напрежения, които ако са по-големи от механичната якост на изделията, предизвикват разрушаване на керамиката. Честата промяна на агрегатното състояние на водата и съответно на нейния обем ускорява процеса на разрушаване. При това по-засегнати са артефакти, които са по-близо до повърхността на почвата тъй като в повърхностните почвени слоеве атмосферните температурни промени имат по-силно влияние.

Увреждания на керамичната структура предизвиква и бързото изпарение на водата от порите. То се случва в процеса на изкопаване на артефактите, когато за кратък период от време рязко се променят параметрите на околната среда. Те предизвикват силна дифузия на водата през обема на керамичното изделие и изпарение, а също и кристализация на солите на повърхността му.

Разрушения причинени от солите

Солите са главната причина за разрушаването на порестите материали. Разглежда се тяхното комплексно въздействие върху артефактите. Качествата, които имат важна роля за процесите са: разтворимост, кристализационно налягане,

хидравлично налягане, осмоза. Ако съществуват условия за кристализация и разтваряне в порите, свързаните с тях разширения са достатъчни да нарушат вътрешната структура и да предизвикат разрушения. Кристализацията и хидратацията възникват само при специфични влажности и затова на практика разрушението може да се предотврати чрез запазване на относителната влажност над или под определени стойности. В природата тези процеси не могат да бъдат контролирани. На практика ситуацията е по-сложна. Докато процесите при отделните соли са известни, то поведението на солните смеси е по-сложно.

Солите, които присъстват в най-голямо количество в почвата и имат решаваща роля за физико-химичните процеси са: : $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ от сулфатите; от нитратите - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; от хлоридите - $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaCl , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; от карбонатите - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 .

Поведението на солите е в пряка зависимост от водосъдържанието на средата. От съществено значение е тяхната разтворимост и какъв разтвор действа върху керамиката, т.е. ще протича или не кристализация. Стойностите на кристализационното налягане на различните соли са представени в таблица 12.

Таблица 12 . Кристализационно налягане на често срещаните соли в почвата.

Химична формула	Молекулярна маса	Кристализационно налягане N/mm^2			
		C/CS = 2		C/ CS = 10	
		0°C	50°C	0°C	50°C
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	46	33,5	39,8	112	132,5
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	55	28,2	33,4	93,8	111
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	147	10,5	12,5	35	41,5
$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	130	11,8	14,1	39,5	49,5
$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	57	27,2	32,4	91	107,9
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	220	7,2	8,3	23,4	27,7
Na_2SO_4	53	29,2	34,5	97	115
NaCl	28	55,4	65,4	184,5	219
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	199	7,8	9,2	25,9	30,8
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	154	10	11,9	33,4	36,5
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	55	28	33,3	93,5	110,9

Легенда : C/CS – стойност на насищане на разтвора.

Когато порите на керамиката са запълнени с концентрирани солни разтвори, при определени условия протича кристализация на солите в структурата на керамичния череп. Този процес е свързан с увеличаване на обема от образуваните кристали и остатъка от наситения разтвор. Когато наситеният разтвор изпълва порите, тогава се проявява хидростатично налягане върху стените на порите. То е в зависимост от степента на насищане на солевия разтвор и от температурата на средата. Като предизвиква напрежение в структурата на керамичното изделие води до образуване на микро и макро пукнатини.

Някои соли при кристализация приемат вода в кристалната си решетка което води до увеличаване на обема. Причиненото от този процес увеличение на обема

предизвиква т.н. хидратационно налягане. Когато процесът се извършва в порите на керамичното тяло, той предизвиква напрежение в структурата и разрушения.

Киселинност на почвата (pH)

Киселинността на почвата влияе различно на керамичните изделия като това зависи от степента на спичане и минералния състав. Под киселинност на почвата се разбира отрицателният десетичен логаритъм на концентрацията на хидроксониевите йони (H_3O^+): $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$

За неутрална се счита среда с $\text{pH} = 6,6 - 7,0$. При стойности на $\text{pH} 3,0 - 4,0$ средата се определя като много силно кисела, а при $\text{pH} > 8,6$ като силно алкална.

Отнесено към керамиката pH на средата може да представлява активен разрушаващ фактор, когато има високи киселинни или алкални стойности. Силикатните материали проявяват висока киселиннорезистентност, поради образуването на защитен слой от силициева киселина. Най-уязвима на корозионно въздействие е стъкловидната фаза в керамичните материали.

Увреждания от биологичен произход

При престоя в земята артефактите от керамика са подложени на действието на различни биологични видове. Разнообразието на микрофлората и микроорганизмите е голямо. Очертават се няколко вида биологични увреждания при керамиката от Аполония, а именно локално вторично оцветяване на керамичната повърхност; следи от движението на ларви; яйца от инсекти, открити в пукнатини или между слоевете на керамиката. Развитие на плесени се констатира рядко.

2. Изследване промените на Аполонийската керамика в резултат на престоя в земята при керамиката от Аполония

Документиране на началното състояние на находките

За установяване настъпилите промени в Аполонийската керамика в резултат на престоя в земята са направени следните изследвания:

- Визуално проучване и заснемане на обектите: микроскопско и макро фотодокументиране, в пряка и косо падаща видима светлина.
- Заснемане на обектите в режим на Инфрочервени и Ултравиолетови лъчи, което позволява получаването на информация от „следи“ по повърхността на керамиката за загубената декорация. Луминесценцията в ултравиолетови лъчи помага да се разграничат цветните декоративни покрития от почвените отлагания.

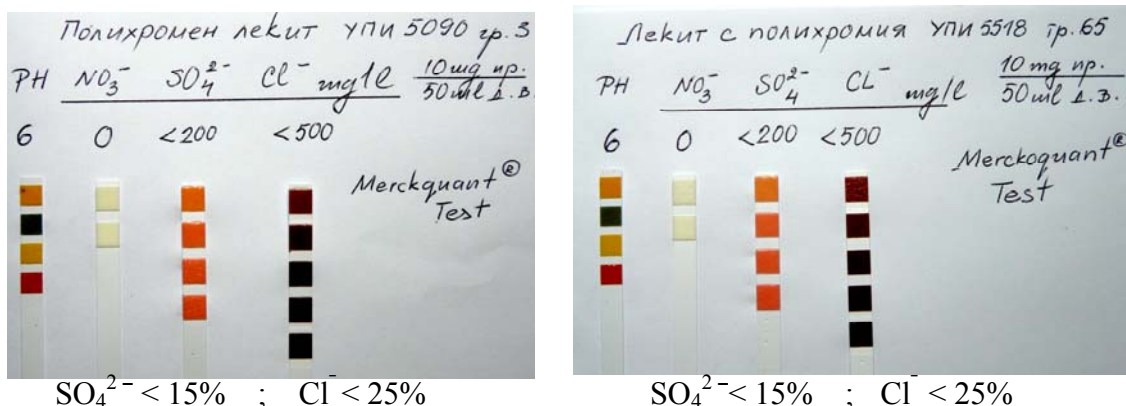
Охарактеризиране на средата, в която са престояли артефактите

За определяне солевия състав на средата, в която са престояли керамичните находки е отделен налеп от хетерогенни почвени отлагания. Изготвени са суспензии в дейонизирана вода и са приложени два метода за анализиране.

Проведен е полуколичествен и качествен анализ чрез определяне на количеството и вида на дисоциираните в разтвора йони с тестови лентички на фирма Merck® (фиг.20).

Анализираните почвени налепи са почти идентични по състав, съдържат сулфати и хлориди, което отговаря на условието, че керамиката е престояла в близост до морето.

Фиг. 20. Определяне съдържанието на соли в почвен извлек.



Данните за процентното съдържание на хлорни и сулфатни йони определят почвата като средно засолена. Не са установени нитрати. Извършените допълнителни химични тестове доказват наличие на карбонати.

Другият метод за изследване на почвените отлагания е кондуктометричен.

Чрез него се отчита йонната сила (проводимост) на разтвора в границите от 148 до 431 ms. Отчетените резултати за рН на почвата показват, че пробите имат слабо алкален характер (от 6,8 до 8). рН на средата е отчетено с рН метър.

Класификация на уврежданията при артефактите

При многовековния престой на керамиката под земята изменения настъпват в керамичния череп и в декоративното покритие. Според степента и видовете увреждания по артефактите, на база многогодишна практика и изследвания е направена класификация в 4 степени (от по-слаби – към по-силни увреждания).

Категория I. Обекти с минимални увреждания, при които е запазена целостта на керамичното тяло или има незначителни счупвания. Декорацията е в сравнително добро състояние.

Категория II. Обекти със запазена цялост или ниска степен на фрагментация и незначителни материални увреждания, наличие на макро – микро пукнатини, загуби при финисовия слой и декоративните покрития.

Категория III. Обекти със степен на фрагментация и структурни увреждания до 50%. Фрагментите са с големи размери, разслояване на керамичния череп, причинено от солите, локални загуби на повърхностни слоеве, ерозия на черното покритие. Загуби при декорацията.

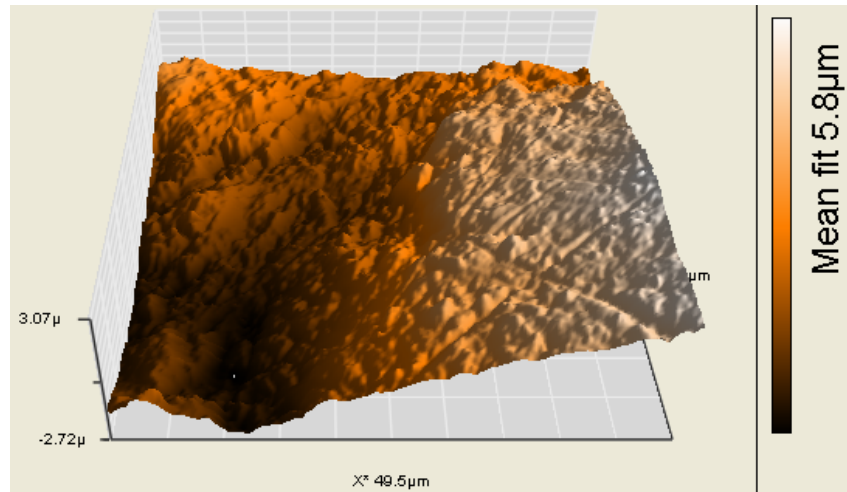
Категория IV. Обекти с най-тежки увреждания.

Висока степен на фрагментация и силна ерозия на керамичния череп. Разслояване и разрушения по повърхностите и в дълбочина. Разслояване на декоративните покрития и значителни загуби.

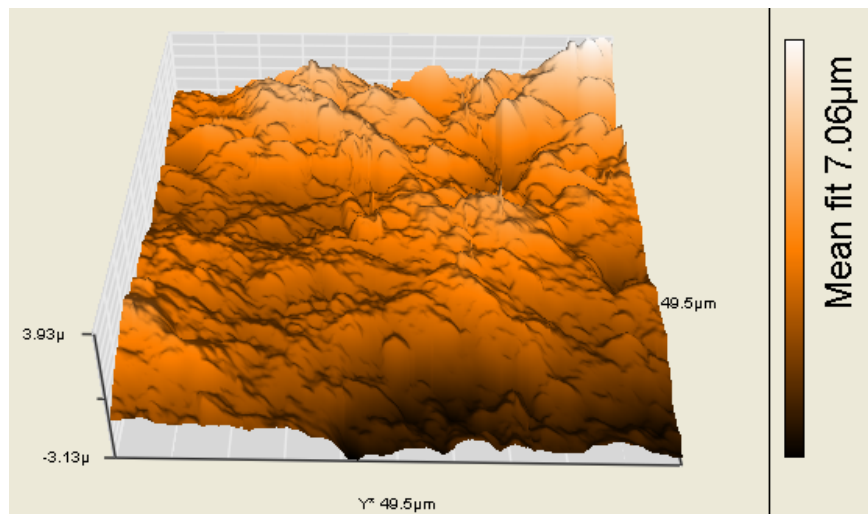
Имайки предвид посочените увреждания в описаната класификация е извършено изследване на степента на загуба на повърхностни слоеве при подходящо подобрени образци – фрагменти от керамика със средна степен на разрушение. Видимо червенофигурната декорация и орнаментацията от черен фирнис са цялостно запазени. За целта е приложена Атомно – силова микроскопия. Този тип микроскопия се основава на механично сканиране по изследваната

повърхност, следствие на което се генерира компютърно изображение на профила на съответната повърхност. Резултатите от изследванията на двете проби са представени на фигура 21 А и В.

Изследванията чрез Атомно силова микроскопия показват неравномерна структура на повърхностите, като червените керамични повърхности проявяват по-големи интервали във височините в сравнение с черния фирнисов слой т. е. те са по-неравни и с повече микро пукнатини. Неравностите в повърхностния слой увеличават контактната повърхност, което е предпоставка за по-интензивно въздействие на факторите на околната среда.



Фиг.21 А. Триизмерно изображение на черна фирнисова повърхност.



Фиг. 21 В. Триизмерно изображение на червена повърхност.

В заключение може да се обобщи, че при престоя на артефактите от разглеждания тип керамика в агресивната почвена среда, различните структури, изграждащи изделията, проявяват различна устойчивост. Керамичният череп, покрит с фирнис е по-здрав и устойчив от този без фирнисово покритие. Фирнисът със своята висока плътност и по-добра степен на спичане заздравява керамичния

череп. При това червено изпичащата се глина, изграждаща черепа показва по добра устойчивост от бялото каолиново покритие. Този факт е лесно обясним с различния минерален състав и качества на глините да се спичат в различна степен и при различни температури. Предпоставка за разрушения при артефактите са също производствени дефекти и технологични недостатъци.

Декорацията изпълнена върху фирнисовото покритие, поради слабата връзка с неговата плътна структура, търпи също по-значителни загуби (регистрира се най-често при „Сикс” техниката). Най-уязвими между декоративните покрития са тези, които не преминават термична обработка. Това са минералните бои в зелено, жълто, понякога синьо и червено. При материалите използвани за „студено декориране” и полагани с органичен свързвател или лепило, поради разграждане на органичното свързващо вещество, се губи адхезията към керамичната повърхност. При тази декорация уврежданията са най-значителни.

4. Консервационна методология

От изследванията в настоящия труд става ясно, че предпоставките за разрушаването на керамичните изделия от типа антична червенофигурна керамика с полихромна декорация и позлата са заложили още в технологията на създаването им. Като се отчита спецификата на средата, в която те престояват векове, се обяснява широкият спектър от увреждания, които се срещат по керамичните съдове. Изделията –червенофигурна керамика с полихромна декорация и позлата се разглеждат като система от различни материали с различни физико-химични параметри. Всеки един от тях изисква индивидуално изследване и консервационно третиране.

При избора на консервационна методология се съблюдават следните общовалидни изисквания:

- Да се съхрани максимално оригиналният фактически материал, достигнал до нас във времето ;
- Да се възвърнат, доколкото е възможно, началните физико-химични параметри на материалите, изграждащи керамичните съдове ;
- Да се възстанови оригиналната визия на паметника и художествените му достойнства без да се елиминира въздействието на историята ;
- Материалите, с които се извършват консервационните интервенции да не предизвикват последващи увреждания и да не нарушават автентичността на културната ценност ;
- Да се съблюдава изискването за обратимост на консервацията, като тя не се заключава само във възможността за евентуално отстраняване на вложените материали, а трябва да позволява и бъдещи намеси, без да създава рискове за оригинала ;
- Използваните материали за консолидация на декорираната повърхност не трябва да предизвикват визуални промени на интензитета, колорита, блясъка при цветните слоеве.

Мануалната обработка се извършва много прецизно с респект към паметника и за запазване на неговата художествена и материална автентичност.

Трябва да се подчертае, че при избора на материалите и методите за консервация е съблюдаван принципа за минимална химическа интервенция с цел

запазване на оригиналните съставни елементи. Всеки един керамичен съд се обработва като сложна система от различни елементи, като последователността на манипулациите се определя след детайлно изследване на технологията на изработка, степените и видове увреждания. Консервацията започва от най-силно увредените и застрашени от безвъзвратна загуба субстанции.

Така представената методология се прилага по-вече от 15 години в практиката. В резултат на добрата и ефективна консервация и реставрация са спасени множество паметници – червенофигурна керамика с полихромна декорация и позлата от Аполония Понтика 4 в. пр. Хр..

V. Общи изводи и заключение

След анализиране на всички факти и обобщавайки постигнатите от изследванията резултати може да се подчертае по-важното:

- Извършено е проучване на известната древна и съвременна литература, свързана с античната Аполонийска керамика, като е систематизирана и са направени изводи за непълноти и неизучени факти по отношение на технологията;
- Събрана и обобщено е представена цялостната древна технология за направата на антична червенофигурна керамика с полихромна декорация и позлата, която може да послужи в бъдеще при обучението на студенти;
- Направени са обстойни изследвания на керамиката, нейната декорация и технологични особености при изготвянето и. Установени са фазовия състав и структура на керамичния череп и различните покрития, както и минералният състав на използваните пигменти за декорация. Определена е ниска плътност и степен на спичане на изделията;
- Извършено е изследване върху технологията на позлата при откритите артефакти от керамика и са определени качествата на използваното злато, дебелината на златния лист и техниките на полагане;
- Определени са фазовите различия между червения керамичен череп и черното фирнисово покритие, свързани с валентното състояние на желязото, независимо от това, че са изготвени от една и съща суровина (глина). Червеният цвят се дължи на присъствието на Fe_2O_3 , а черният е резултат от синтеза на $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ – минерала магнетит, което потвърждава известни до момента данни;
- Описана е технологията за получаване на червенофигурна керамика в съвременни условия при използване на глинени от региона на Созопол;
- Доказано е, че влиянието на престома в почвата е многофакторно и се отнася до керамичния череп и декорацията. Степента на увреждане е различна и зависи както от параметрите на производство, така и от характера на средата при всеки един съд;
- Всички описани резултати и постигнатите знания за червенофигурната Аполонийска керамика с полихромия и позлата, както и богатият натрупан опит от множеството обработени артефакти, представляват основа за създаване на консервационно – реставрационна методика.

В заключение, Аполонийската керамика е значителен дял от културното ни наследство и затова настоящите изследвания, първи по рода си у нас, имат принос за нашата и световна археология. Посочените обобщени факти могат да послужат като база за по-нататъшни изследвания и реставрация на културни ценности от керамика. Постигнатите резултати показват, че са изпълнени набелязаните изследователски задачи и е реализирана научната цел. Приносите могат да се опишат като научни и научно-приложни:

Научни приноси

1. Извършено е проучване, обсъждане и представяне в обобщен вид на сведения за античната червенофигурна керамика от Аполония Понтика, публикувани до настоящия момент, които ще послужат като база за обучение и развитие.
2. Установени са различията в химичния, фазов състав и структура на червения череп, черното фирнисово и бялото каолиново покритие въпреки използването на идентични изходни суровини. Това допълва известното в литературата за оригиналност на древната технология.
3. Изследването на полихромната декорация представя неизучен у нас до момента вид техника за художествена украса на антична керамика „Керченски стил”. Доказаните химичен и фазов състав на цветните покрития потвърждават публикуваното за прилаганите технологии в Античността.
4. Поради неголемия брой керамични находки с украса от злато, достигнали до наши дни, резултатите от цялостното изследване и класифициране на техниките на позлата при артефактите от Аполония Понтика, е значителен принос към знанията за декорациите с метал в древните приложни изкуства.
5. Информацията за видовото многообразие и различия, относно фазовия и химичен състав на керамичните изделия и материалите за декориране подпомага решаването на научен спор за произхода на античната Аполонийска рисувана керамика. Получените данни определят изработването на съдове в различни керамични работилници и позволяват да се обособят две основни групи изделия: вносна керамика и предполагаемо местно производство.
6. Постигнатите резултати относно технологичната специфика на античната керамика с полихромия и позлата от 4 в. пр. Хр. от Аполония Понтика „Керченски стил” са принос не само за националната археологическа наука, но обогатяват информацията за периода на Късната гръцка античност и в световен план.

Научно-приложни приноси

1. Описана е технология, базирана на античната, за изготвяне, нанасяне и изпичане на черно оцветено покритие в съвременни условия. Тя представлява интерес за художниците - приложници като алтернативен метод за декориране и изготвяне на червенофигурна керамика (музейни копия).

2. Предложена е класификация, градираща в четири степенна скала, на уврежданията за керамиката, престояла векове в почвата и открита при археологическите проучвания в Созопол. Тя представя измененията в керамичните изделия в зависимост от приложената технология, качествата на съдовете и условията на почвената среда.
3. Проведените изследвания и установените знания за червенофигурната полихромна керамика от Аполония Понтика са основа за цялостно научно решение на консервационните проблеми. Създадена е методология за консервация и реставрация, успешно прилагана в практиката при непрекъснато усъвършенстване.

Списък на публикациите по дисертационния труд

1. Даниела Чернева (Костадинова) :

Проблеми при консервацията и реставрацията на антична червенофигурна керамика с полихромна декорация и позлата от археологически находки, публикувана в „Консервация и реставрация на музейни и художествени ценности” - сборник от доклади от Национална конференция по консервация реставрация, 02-03. 12. 2000 г. София;издателство „Алая”, София, 2003 г., 237-251 стр.

2. L. Pavlova, D. Cherneva, N. Velinov:

Study on red-figure ancient ceramics,

приета за отпечатване в Journal of University of Chemical Technology and Metallurgy , Sofia, 2012 г.

3. D. Cherneva:

Study on the technology of gilding of ancient ceramics from Apollonia Pontica,

приета за отпечатване в „Archaeologika –Bulgaria” и ще бъде публикувана в том XVII. (Archaeologia Bulgaria is ranked “B” by the European Reference Index for the Humanities and covered in Scopus.), София.

4. Л. Павлова, Д. Чернева:

Възпроизвеждане на антична технология за получаване на червенофигурна керамика, приета за отпечатване в том XXV на Известия на националния исторически музей, София.

Участия в конференции с доклади и постери

- Д. Чернева:

Въздействие на крайморската среда върху керамични находки, открити при проучването на Античен некропол – Аполония Понтика, доклад представен на международен симпозиум: “Apollonia – Argilos”, Созопол, 2004 г.

- D.Cherneva,

Hydria from Apollonia – Pontica 4th century BC.,

постер, представен на изложба „Златото на траките” с придружаваща постерна изложба, Париж, 2007 г.

- D.Cherneva,

Conservation treatment of ancient ceramics with ornate polychrome decoration – 4th century BC from Apollonia Pontica

– постер, представен на международна конференция CC – ICOM, Словения, Nova Goriza, 2007г.

- L. Pavlova, D. Cherneva,

Technology Specificities in Antique Red-figure Pottery Manufacturing,

Abstract & Poster, Fifth Balkan Conference on Glass Science and Technology, 17th Conference on Glass and Ceramics, Nessebar, 25 – 29 Sept. 2011г.

Благодарности

Докторантката Даниела Чернева изразява своята благодарност към Ръководството и колегите от НИМ в гр.София; колегите от АИМ при БАН; археолозите, извършващи археологическите проучвания в гр. Созопол; преподавателите от катедра „Технология на силикатите” при ХТМУ в гр.София, Американски изследователски център в гр.София и фондация „Америка за България”, както и към всички близки и приятели подпомогнали реализирането на дисертационния труд.