



**Археологически институт с музей
на Българската академия на науките**

АРХЕОЛОГИЯ

год. XLVI

2005

кн. 1-4

late Chalcolithic layers at the tell date back to the same phase of the Varna culture, viz. its first phase. The distance between the two sites is ca. 25 km.

The rock salt deposits at Provadia are among the few in the Balkans. According to a recent publication, the salt production at Poiana Slatinei-Lunca in the Romanian part of Moldova by evaporating of brine from salt springs started in Starcevo-Kris IIIB-IVA period and for this reason

is declared the oldest in the world. After a study on the pottery from the two regions, in 1998 I suggested that Starcevo-Kris IIIB-IVA period in Romanian Moldova has been contemporary with Karanovo III-IV and even with the early Karanovo IV period in Thrace. Therefore, the beginning of salt production at Provadia was contemporary with the salt production to the northeast of the Carpathians and should be also considered the oldest in the world or in Europe at least.

Данни за производство на сол край Провадия през късния неолит: химически изследвания

Иван Хавезов, Елена Русева

Производството на сол (NaCl), както и търговията със сол са особено важни за развитието на всяко общество. Солта (натриев хлорид) е основна добавка към храните, а също така от хилядолетия се използва още за консервиране на растителна храна, месо и риба, за задъбване на кожи. Производството на сол дава възможност за разширяване на търговските отношения, води до нарастване на населението, като осигурява нови райони за заселване. Поради всичко това производството на сол е важен аспект в изследването на древните цивилизации (Flad et al 2005).

Солта е необходима в човешкия организъм за осигуряване на мускулните движения, особено за регулацията на сърдечния мускул, за храносмилателната система, за провеждането на нервните импулси. Хлорните йони на солта осигуряват отделянето на солна киселина в стомаха - есенциален реагент при разграждането на храната. По-голямата част от солта в човешкия организъм се отделя чрез потта, а друга малка част - чрез урината, също и чрез сълзите. Средно всеки човек употребява 3-5 килограма сол годишно като добавка към храната.

Ето защо продукцията на готварска сол (NaCl) е една от най-древните широко разпространени технологии на света (Flad et al. 2005). Готварската сол се получава чрез пречистване на каменна сол или чрез слънчево изпарение на морска вода и пос-

ледваща кристализация на солта. Съотношението между потреблението на каменната сол, добивана главно в Европа и Северна Америка, и това на морската сол, добивана в крайбрежни райони чрез слънчево изпарение на морска вода, сега е около 1:1.

Залежите на каменна сол възникват в средата на втората част на Пермския период при изпарение на големите вътрешни морета (Костов 1957, 249-255). През този период климатът на земята е горещ (особено през лятото). Изсъхналите участъци с отложена сол се покриват с пясък. след това отново се наводняват. така че на много места залежите от каменна сол са разположени един върху друг. Когато запасите от каменна сол са на малка дълбочина (относителна плитко), те се добиват по минния способ. Тази каменна сол има примеси от калиев хлорид и магнезиеви соли, които ѝ придават характерния горчив вкус.

При слънчево изпарение на морската вода (тя съдържа главно натриев хлорид и значително по-малко калиев хлорид, калциеви и магнезиеви соли) настъпва утаяване на солите в нея в зависимост от тяхната концентрация и разтворимост, а също така и от разликата в температурите през зимата и през лятото (Balarew 1993, 213-218). Най-напред се утаява малко разтворимият във вода калциев карбонат, след това през лятото се утаяват гипс и магнезиев карбонат, а през зимата - гот-

варската сол (NaCl) и накрая - калиевите соли (калиев хлорид и карналит) (Balarew 1987, 1241-1248).

При изпарение на вода от солени извори (разсол) чрез варене в керамични съдове (на пряк огън или жар), първо се утаяват калциевият и магнезиевият карбонати, след това при достатъчно висока степен на концентриране на солта изкрystalизира най-слабо разтворимият халогенид в системата - карналитът ($KMgCl_3 \cdot 6H_2O$). При по-нататъшно нагриване карналитът се разпада на калиев хлорид и магнезиев хлорид, които изкрystalизират по стените на керамичния съд, сорбирани от предварително утаените карбонати на калция и магнезия. В резултат по стените на керамичния съд се получава плътна утайка от карбонати и хлориди (Костов 1957, 249-255). По този начин се извършва и пречистване на солта от калия и магнезия, които ѝ придават горчив вкус (Balarew 1987, 1241-1248).

При изпарение на разсола при нагриване в керамични съдове с подходяща форма тази утайка от карбонати и хлориди по-лепва по вътрешните им стени, а във вътрешността на керамичния съд изкрystalизира (вече пречистената) готварска сол. По този начин утайките от примесите на готварската сол по-лепват по стените и особено по заобленото (и нагривано!) дъно на разлатите керамични съдове, а вътре в съда се оформя тяло от чиста сол, което е удобно за пренасяне (Flad et al 2005, 12618-12622).

Следователно можем да очакваме, че по вътрешната част на керамични съдове, използвани за изпарение и пречистване на солта, трябва да има плътен налеп с висока концентрация на хлориди - калиев хлорид, магнезиев хлорид и натриев хлорид (сол) (Balarew 1993, 213-218). Съответно по външната част на керамичните съдове концентрацията на хлоридите трябва да е пренебрежимо малка.

От разкопките на селищна могила Солницата край Провадия през 2005 г. бяха изследвани шест фрагмента от различни зони на широки керамични съдове, които произхождат от най-долния (къснонеолитен) пласт на могила (култура Караново III-IV)¹. По вътрешната си страна те бяха покрити с плътен бял налеп.

Тези налепи бяха внимателно изстъргвани, като са взети всички мерки за избягване на замърсяване на пробите с хлориди и алкални елементи. Чрез разклащане на 0.1 g от предварително претеглените налепи с 100 ml 1 M азотна киселина бяха извлечени съответните разтворими хлориди на натрия, калия и магнезия.

Чрез пламъков атомноабсорбционен анализ беше определено съдържанието на калия, натрия и магнезия в извлеките от съответните налепи (по вътрешната страна на гореспоменатите керамични фрагменти). Чрез утаечен обемен анализ беше определено и съдържанието на хлорид в съответните извлекци.

Получени бяха следните резултати за съдържанието на хлориди в изследваните бели налепи по вътрешната страна на керамичните съдове:

Проба	Общо. % разтворими хлориди	Натриев хлорид, %	Калиев хлорид, %	Магнезиев хлорид, %
1'	27	1,20	14	11
2'	38	0,95	20	17
3'	34	1,27	20	12
1	11	0,86	6	4
2	12	1,27	7	4
3	32	1,90	20	10

Както се вижда от резултатите в горната таблица, по вътрешната част на съдовете са установени значителни концентрации от хлориди на калия и магнезия, които се получават при изпарението (и пречистването) на разсола в керамичния съд, а също така и значително по-ниски концентрации от натриев хлорид (NaCl). Относително ниското съдържание на натриев хлорид в налепите се обяснява с постепенното му извличане от водата в културния пласт през хилядолетията, докато калиевият и магнезиевият хлориди са здраво сорбирани в плътния налеп от гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и варовик ($CaCO_3$) и по този начин те много по-трудно могат да бъдат извлечени.

Резултатите недвусмислено доказват използването на изследваните къснонеолитни керамични съдове за изпарение на разсол на огън с оглед на получаване (и пречистване) на сол.

¹ Фрагментите ни бяха предадени за изследване от проф. Васил Николов, ръководител на проучванията на Провадия-Солницата.

Цитирана литература:

Костов 1957: И. Костов. Минералогия. София, 1957.

Balarew 1987: Chr. Balarew. Evaporite Minerals Succession. - Crystal Research Technology, 22, 1987, 10, 1241-1248.

Balarew 1993: Chr. Balarew. Solubilities in seawater-type systems: Some technical and environmental

friendly applications. - Pure & Applied Chemistry, 65, 1993, 2, 213-218.

Flad et al 2005: R. Flad, J. Zhu, Ch. Wang, P. Chen, L. v. Falkenhausen, Zh. Sun, Sh. Li. Archaeological and chemical evidence for early salt production in China. - Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA, 102, 2005, 35, 12618-12622.

Evidence for late Neolithic salt production near Provadia: chemical analyses

Ivan Havezov, Elena Russeva

We analyzed six sherds from open ceramic vessels belonging to the earliest (late Neolithic) layer (Karanovo III-IV culture) of Tell Solnitsata-Provadia. The interior of the sherds was covered by thick white crust.

Information about the chemical composition of the white substance was derived by 1 M nitric acid extraction followed by an atomic absorbing

analysis of the sodium, potassium and magnesium as well as by titrimetric determination of the chlorides in the relevant extracts. The high content of potassium chloride and magnesium chloride as well as the presence of sodium chloride provide conclusive evidence that these ceramic vessels were used for salt extraction by evaporating brine (water taken from salt springs).