

First finding of slag of ancient metallurgy on the land of Gurkovo village, Balchik Municipality (NE Bulgaria). Preliminary data

Първа находка на шлака от древна металургия в землището на с. Гурково, община Балчик (СИ България). Предварителни данни

Irina Marinova
Ирина Маринова

Institute of Mineralogy and Crystallography, Bulgarian Academy of Sciences; E-mail: irimari@gmail.com

Abstract. Results from studying of black, heavy, dense rock with a lot of oval pores are presented. The rock comes from the land of Gurkovo village, Balchik Municipality (NE Bulgaria). It is mainly composed of fayalite and glass, subordinate maghemite as well as wustite at places. It represents an ancient slag, likely from the Eneolithic culture of NE Bulgaria.

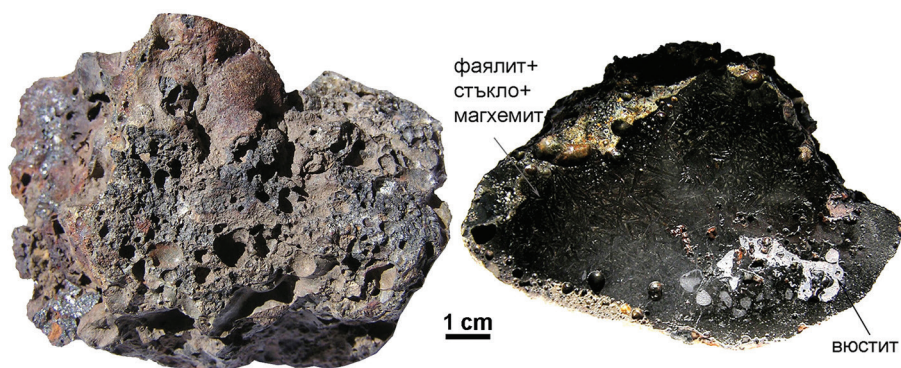
Keywords: slag, ancient metallurgy, Eneolithic, Gurkovo village, Balchik Municipality, Bulgaria.

Въведение. В настоящото съобщение се докладва за първа находка на металургична шлака от землището на с. Гурково, община Балчик. Шлаката представлява неголеми късове, намерени в разоран парцел в северната част на селото. Четири къса бяха предоставени за изследване от Георги Джилянов, родом от селото. В този район няма съвременна металургична дейност, което изключва съвременния произход на находката. Няма и данни за археологически разкопки, но местни хора намират стари монети и разкриват стари зидове. Целта на настоящото съобщение е да се представят първи данни, доказващи металургичния произход на късовете.

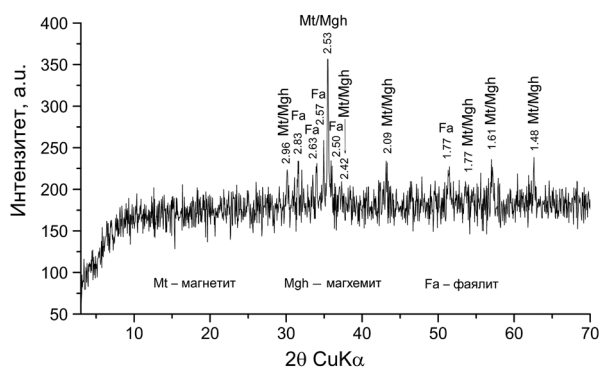
Материал и методи. По-подробно е изследван най-големият къс, който представлява заоблено-ръбнат скален образец с размери 10×8×6 cm. Анализирани са макроскопски, под бинокулярна лупа, с рентгенова дифракция, оптична микроскопия и е направена проверка за магнитност. За рентгеновата дифракция е изготвена прахова проба, взета от повърхността на образца без видими

рудни минерали. Заснета е дифрактограма с прахов рентгенов дифрактометър D2 Phaser – Bruker AXS с използване на Ni-филтрувано медно рентгеново лъчение ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) в интервала от 3 до 70° 2 θ и стъпка 0,05°/1 sec., при напрежение 30 kV и сила на тока 10 mA. Оптичните изследвания са извършени с конвенционален оптичен микроскоп в проходяща и отразена светлина.

Резултати. Изследваният образец е сиво-черна, плътна, тежка, дребнозърнеста скала, с петна от ръждиво оцветяване. Тя е с неравномерен строеж, на места има метален блясък, на места – стъклен. На повърхността ѝ се наблюдават многобройни сферични и овални пори с милиметрови до сантиметрови размери. Порите са празни, с гладки стъкловидни стени, без отложения. При срязване и полиране на повърхността се открива черна, плътна скала с включение с неправилна форма, сиво-бяло с метален блясък (фиг. 1). Под бинокулярна лупа личат квадратни прерези от черен минерал с метален блясък, както и зърнести маси от същия минерал. Те са включени в стъклена маса. Образецът



Фиг. 1. Изглед на образца: вляво – естествена повърхност, вдясно – полиран срез



Фиг. 2. Прахова дифрактограма на изследвания образец

като цяло не е магнитен, а само скалният прах силно се привлича от магнит, т.е. изследваният образец съдържа магнитен минерал. В останалите образци личат включения от обгоряла дървесина със запазена влакнеста структура.

На праховата дифрактограма (фиг. 2) се откриват само две минерални фази: минералите магнетит (Fe_3O_4) или магхемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и фаялит (Fe_2SiO_4). Магнетитът и магхемитът не се различават с рентгенова дифракция, тъй като са изоструктурни. На дифрактограмата, в областта на малките ъгли (до $\sim 12^\circ 2\theta$), се наблюдава добре изразен свод, който свидетелства за присъствие на аморфна фаза. Високият фон се дължи на изобилие на желязо.

От оптичните и рентгеновите изследвания се изясни, че скалата се състои основно от фаялит и стъклена маса, в подчинено количество – от магхемит, а в отделни участъци – от вюстит. Фаялитът е с неравномерна структура: преобладават дългите иглести кристали, често с дендритно развитие, с присъствие на магхемитови кристали по цепителността; в някои участъци фаялитът показва скелетен строеж с ортогонална геометрия на скелета. В други участъци, където охлаждането е било побавно, са се образували късопризматични кристали. В празнините между фаялитовите кристали и по цепителността им се наблюдава изотропна стъклена маса с ксеноморфни или овални очертания. Магхемитът, подобно на фаялита, образува скелетни и дендритни форми. Разграничен е от магнетита в отразена светлина по сиво-белия си цвят и по-високата отражателна способност. Вюститът образува компактни агрегати, видими с невъоръжено око (фиг. 1) и под оптичен микроскоп. На въздух бързо потъмнява и се покрива от ръждив налеп. Отличава се от магхемита по оптични свойства – вюститът е по-светъл и има жълтеникав оттенък в отразена светлина, докато магхемитът е сиво-бял. Вюститът не се регистрира на дифрактограмата, защото е съсредоточен в сърцевината на образеца, която не участва в праховата проба за рентгенова дифракция.

Обсъждане и изводи. Немагнитността на ненарушения скален къс се обяснява с разпръснатостта на магнитните магхемит и вюстит сред немагнитната маса от фаялит и стъкло. Съставът на скалата (основно фаялит и стъклена фаза, с второстепенни фази магхемит и вюстит) е типичен за металургичните отпадъци (шлаки) при топенето на медни и железни руди в древността (Veldhuijzen, Steen, 1999; Gospodinov, 2015; Stavrakeva, Tzankova, 2016). Типична за шлаките е и морфологията на минералите в изследвания образец – скелетна и дендритна, резултат от бързото охлаждане на шлаката. Получените резултати позволяват да се заключи, че изследваният образец представлява металургичен отпадък от древността.

За да се прецени дали древната металургична дейност е била за леене на мед или желязо са нужни още изследвания. Няма археоложки данни за леене на желязо в района, но има такива данни за медна металургия в СИ България още от Енеолита (началото на V-то хилядолетие преди Христа) (Chernykh, 1978). Едни от най-ранните медни находки са от Ранния Енеолит от некропола при с. Дуранкулак (на север от гр. Балчик, СИ България). През Късния Енеолит (4400–4000 г. пр. Хр.) се развива култура Варна, унаследяваща ранно- и средноенеолитните култури от района на Дуранкулак. По-малки медни металургични центрове в СИ България от това време са известни при гр. Дългопол, с. Сава, с. Голямо Делчево, гр. Девня, гр. Суворово (справка в Dimitrov, 2007). Село Гурково се намира почти по средата между Варна и Дуранкулак и вероятно е част от тези енеолитни култури.

Благодарности: Авторът благодари на Яна Цветанова (ИМК-БАН) за заснемане и разчитане на дифрактограмата на шлаката и на Йоцо Янев (ГИ-БАН) за ценните бележки по текста.

Литература References

- Chernykh, E. N. 1978. *Ancient Mining and Metallurgy in Bulgaria*. Sofia, Prof. Marin Drinov Publish. House, 388 p. (in Russian).
- Dimitrov, K. 2007. *Copper Metallurgy along the Western Shore of Black Sea (since the Middle of Vth – Beginning of IV Millenium BC)*. Sofia, Absstract of PhD thesis, 70 p. (in Bulgarian).
- Gospodinov, G. 2015. Iron mining and metallurgy during Antiquity and Middle Ages in the Sliven region. – *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 76, 1, 129–143 (in Bulgarian with an English abstract).
- Stavrakeva, D., N. Tzankova. 2016. Chemicо-mineralogical characterisation of ancient slags from Rosen Ore Field. Part 1 – Propadnala Voda deposit. – *Ann. Univ. Mining and Geol.*, 59, 1–Geol. and Geophys., 55–60 (in Bulgarian with an English abstract).
- Veldhuijzen, X., E. Steen. 1999. Iron production center in the Jordan Valley. – *Near Eastern Archaeology*, 62, 3, 195–199.