

ХИМИКО-МИНЕРАЛОЖКА ХАРАКТЕРИСТКА НА ДРЕВНИ ШЛАКИ ОТ РОСЕНСКОТО РУДНО ПОЛЕ ЧАСТ 1 – НАХОДИЩЕ “ПРОПАДНАЛА ВОДА”

Добринка Ставракева¹, Николета Цанкова²

¹ Химикотехнологичен и металургичен университет, 1756 София

² Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, niktzankova@abv.bg

РЕЗЮМЕ. Обект на настоящото изследване са древни шлаки от околностите на нах. "Пропаднала вода", Росенско рудно поле. С методите на оптичката микроскопия в проходяща и отразена светлина, прахова рентгенова дифрактометрия, химичен анализ с ICP-OES, СЕМ и рентгеноспектрални микроанализи е установено, че шлаките са изградени основно от желязо-силикатни и желязо-оксидни фази. Изучаваните образци са с високо съдържание на желязо, наличие на мед, сяра, сяросъдържащи сулфидни агрегати (щейнови), примеси от фосфор, церий и лантан. Във всички проби макроскопски и микроскопски се наблюдават сферични капки от самостоятелна мед. Изследваните шлаки са доказателство за древен металодобив в района около нах. "Пропаднала вода" и представляват отпаден продукт от медодобивна дейност, при която е преработвана медно-сулфидна руда.

Ключови думи: археометалургия, древни шлаки, мед, медно-сулфидни (щейнови) агрегати, медно-оксидни, желязо-силикатни и желязо-оксидни фази

CHEMICO-MINERALOGICAL CHARACTERISATION OF ANCIENT SLAGS FROM ROSEN ORE FIELD PART 1 – PROPADNALA VODA DEPOSIT

Dobrinka Stavrakeva¹, Nikoleta Tzankova²

¹ University of chemical technology and metallurgy, 1756 Sofia

² University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, niktzankova@abv.bg

ABSTRACT. The objects of this study are ancient slags from the vicinity of Propadnala voda deposit, Rosen ore field. With the methods of optical microscopy in transmitted and reflected light, X-ray powder diffraction, chemical analyses by ICP-OES, CEM and X-ray microanalyses, it was found that the slags consist mainly of iron-siliceous and iron-oxide phases. The analyzed samples are with high iron content, the presence of copper, sulphur, sulfide aggregates, impurities of phosphorous, cerium and lanthanum. Macroscopically and microscopically spherical drops of copper are observed in all studied samples. The analyzed slags are evidence of ancient metal production in the area around Propadnala voda deposit and represent a by-product product of copper mining activity in which the copper sulfide ore was processed.

Key words: archaeometallurgy, ancient slags, copper, copper-sulfide aggregates, copper-oxide phases, iron-siliceous and iron-oxide phases

Въведение

Подземните природни богатства от Росенското рудно поле са били известни на хората от дълбока древност (Черных, 1978; Георгиев, 1987; Димитров, 2007; Лещаков, 2010 и др.). Обект на настоящето изследване е металургична шлака, открита по протежение на повърхностна древна минна изработка (рупа) с дължина над 200 m и с изток-североизточна посока (70°) в района на нах. "Пропаднала вода". Керамични фрагменти, намерени по отвалите на рудника, са отнесени към VI-V в. пр. н. е. (Leshtakov, 2013).

Находище "Пропаднала вода" с голямо промишлено значение е експлоатирано до средата на 90-те години на 20 век. Минералните парагенези и стадии на минерализация в находищата от Росенското рудно поле са проучени и отразени в работите на Тонев (1952, 1959), Богданов и др.

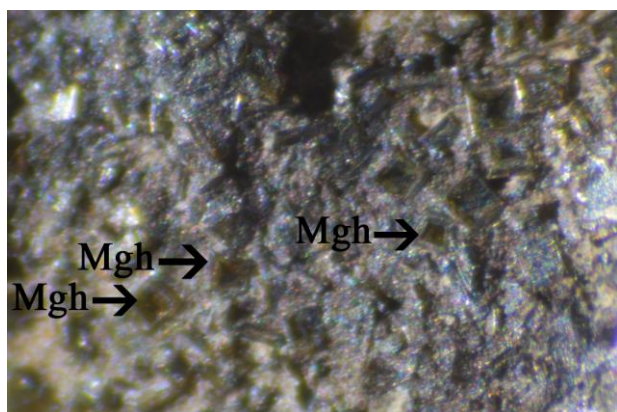
(1968а, 1968б), Антонова (1989) и др. Главни рудни минерали в тях са халкопирит, пирит, магнетит, хематит (спекуларит) и молибденит, а от жилните – кварц, анкерит, феродоломит, калцит, хлорит и халцедон (Богданов, 1987).

Целта на работата е химико-минераложко изследване на древни шлаки от района на нах. "Пропаднала вода" за установяване на вида на преработваната руда и на добивания метал.

Материал и методи на изследване

Изследвани са проби от четири точки (проба 2, 4, 5 и 6), по протежение на древния рудник (рупа) в района на нах. "Пропаднала вода". Проба 2 е от североизточната част на рупата. Шлакът е тъмносива, прилепва към магнит, слабо пореста. По повърхността ѝ се наблюдават субквадратни

кристали от магхемит със стъклен блясък и кафяв цвят (фиг. 1). В някои от образците визуално се установяват метални капки с оранжевочервен цвят. Шлакът от проба 4, намерена около 60 м югозападно от проба 2 по протежение на рупата, е магнитна. Тя бива два вида: светлосива до бежова на цвят, порьозна в целия си обем и тъмносива, плътна, съдържаща капки с цвят на мед. Шлакът от проба 5, от югозападната част на рупата, е тъмносива, прилепва към магнит. Макроскопски в нея се наблюдават множество метални капки с оранжевочервен цвят. Проба 6 е от север-североизточната част на рупата, в близост до останки от металургична пещ. Тези образци са най-тъмни (почти черни) в сравнение с останалите шлаки от района на нах. "Пропаднала вода". По повърхността на изследваните материали от всички проби се наблюдават вторични минерали – железни оксиди и хидрооксиди, хризосола и др.



Фиг. 1. Шлак с кристали магхемит (Mgh) от проба 2, размер на видното поле 2 mm

Шлаките са изучени фазово-структурно с методите на оптичката микроскопия в проходяща и отразена светлина с микроскопи Meiji MT9200 и MT9430 с камера DK1000. Фазовият минерален състав е определен с прахова рентгенова дифрактометрия на дифрактометър Bruker Phaser с рентгеново лъчение Cu/Ni в интервал 2θ 40° - 70° и 30 kV/10 mA, 0,2/0,5 s, като за сравнение е използвана PDF-картотеката на ICDD. За определяне на химичния състав на кристалните фази и вместицата шлакова фаза са проведени рентгеноспектрални микроанализи (PCMA) на апарат JEOL LSM-6010PLUS/LA, оборудван с енергийно-дисперсионен микроанализатор с резолюция от 128 eV. Химичният състав на шлаките е определен с ICP-OES след високотемпературно алкално стапяне.

Въз основа на химичния състав на кристалните фази в точка са изчислени кристалохимичните им формули по кислородния метод. Използваните данни са в масови атомни проценти на установените елементи, а количеството на кислорода е определено като разлика до 100 %. Този подход е възприет поради това, че желязото и медта е възможно да присъстват с различна степен на окисление (валентност), чиито количества по класическия силикатен анализ се определят по-неточно. Освен това определянето на масовите проценти на съответните оксиди по точковия анализ с PCMA също дава невярна информация, ако желязото се зададе в Fe^{2+} или Fe^{3+} , тъй

като се променят съдържанията на другите оксиди. Приложеният вариант на кислородния метод за изчисляване на кристалохимичните формули по данни от PCMA позволява чрез проверка на електростатичния баланс на катионната и анионната части във формулите за съответните кристални фази (минерали) да се определи относителният дял на Fe^{2+} и Fe^{3+} или на Cu^{+} и Cu^{2+} .

Химичен състав на шлаките

От данните за химичния състав на изследваните шлаки, приведени в таблица 1, се констатира, че те се характеризират с повишени съдържания на железни оксиди и SiO_2 и в по-малки количества на останалите оксиди.

Таблица 1.

Химичен състав на шлаки от района на нах. "Пропаднала вода" по данни от ICP-OES анализи

Оксиди, wt %	Проба 2	Проба 4	Проба 6
SiO_2	36,58	31,49	34,25
TiO_2	0,27	0,30	0,27
Al_2O_3	6,39	8,51	5,50
Fe_2O_3	46,41	49,28	53,00
CaO	1,42	2,38	1,31
MgO	0,45	0,35	0,28
MnO	0,05	0,03	0,04
K_2O	1,31	1,17	0,88
Na_2O	0,20	0,22	0,14
P_2O_5	1,08	2,46	1,24
SO_3	0,60	0,53	0,78
Cu	4,37	2,49	0,88
З.Н.	1,06	0,82	0,47
Сума	100,19	100,03	99,04
Коеф. за основност	1,05	1,30	1,37

Като се изходи от химичните състави на изследваните шлаки може да се констатира, че те се отличават с основност. Коефициентите за основност на анализиранияте проби са показани в таблица 1.

В шлаките от нах. "Пропаднала вода" е определено участие на самостоятелна мед, чието количество е забележимо в проби 2 и 4. Важно е да се отбележи, че в анализиранияте проби е определено присъствие на SO_3 и P_2O_5 . Съдържанието на P_2O_5 варира в границите 1,08 – 2,46 % (табл. 1).

За химичния състав на шлаките може да се получи информация и от резултатите от точковите микросондови анализи на вместицата стъкловидната шлакова маса, които са приведени в таблица 2. Химичният състав в анализи 4.2.005 и 6.1.003 от проби 4 и 6 е близък (таблица 2). Тези проби се характеризират със съдържание на Si около 10-11% и на желязо около 45-48%. Анализиранияте индивиди си приличат, но не отговарят на определена стехиометрия, поради което се приемат за шлаково стъкло, обогатено с фаялитов състав. Шлаковото стъкло е желязосиликатно. Съставът в точка 6.2.001 може също да се приеме за стъклофаза, обогатена на фаялитова молекула.

Таблица 2.

Химичен състав на шлаковото стъкло в древни шлаки от района на нах. "Пропаднала вода" по данни от РСМА

Проба, анализ	Елемент, %													
	Si	Ti	Al	Fe	Mg	Ca	K	Na	Cu	S	P	La	Ce	O
Пр. 2, ан.2.1.002	17,818	—	2,054	41,189	0,423	0,595	0,876	0,169	0,263	0,004	0,414	0,184	0,097	35,915
Пр. 2, ан.2.1.003	21,917	0,022	6,191	21,477	0,073	0,595	4,477	0,193	0,178	0,062	0,701	0,358	0,385	44,717
Пр. 2, ан.2.2.001	22,375	0,032	6,962	16,707	0,072	2,932	1,516	0,354	0,356	0,083	0,774	0,344	0,783	46,709
Пр. 2, ан.2.2.002	20,175	0,057	3,938	32,334	0,028	0,447	1,955	0,292	0,147	0,047	0,057	0,076	—	40,445
Пр. 4, ан.4.2.005	10,486	0,004	0,173	45,015	0,310	0,052	—	—	0,117	—	0,497	0,054	—	43,292
Пр. 4, ан.4.2.006	16,513	—	6,259	17,090	0,030	2,951	1,403	0,160	0,239	0,006	1,372	0,101	0,355	53,510
Пр. 5, ан.5.1.002	14,718	0,005	3,789	33,835	0,219	1,051	0,171	0,061	0,265	0,004	1,986	0,075	0,033	43,787
Пр. 5, ан.5.1.003	17,074	0,045	3,488	17,074	0,029	0,149	1,387	0,020	0,118	0,007	0,083	0,038	0,235	47,372
Пр. 6, ан.6.1.003	11,636	—	0,083	47,865	0,246	0,042	0,010	—	0,088	—	0,019	0,160	—	39,850
Пр. 6, ан.6.1.004	21,233	0,034	7,272	15,776	—	2,499	1,845	0,277	0,178	0,030	1,005	0,325	0,643	67,873
Пр. 6, ан.6.2.001	11,442	—	0,319	33,831	0,164	0,097	0,164	0,033	—	0,001	0,117	0,056	—	53,777

Фазово-минералогичен състав на шлаките

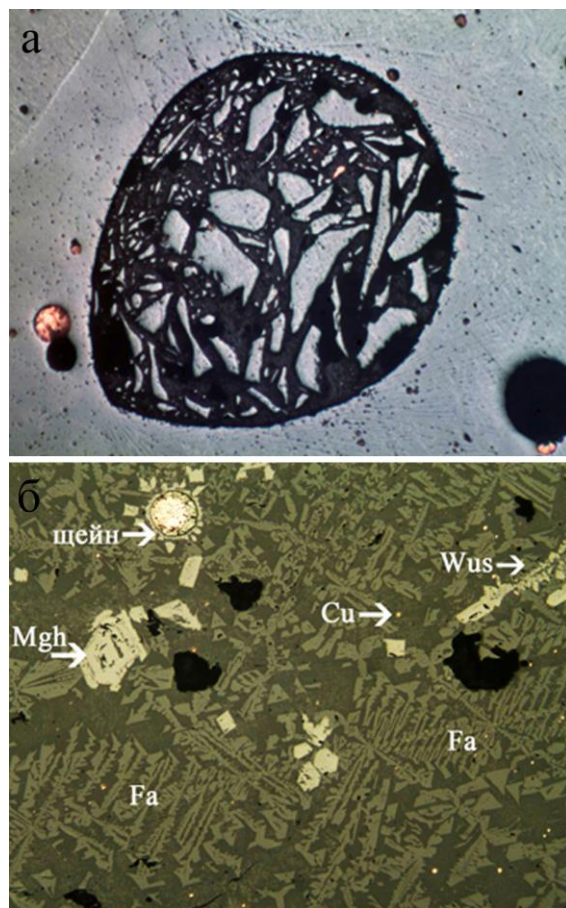
Микроскопско изследване

Шлакът от проба 2 е богат на медни и на ликвационни капки с нехомогенен състав (фиг. 2а). Сред шлаковото стъкло са разпръснати субмикроскопични кристали от фаялит и магхемит (фиг. 4).

Изследваните образци от проба 4 са с по-едра микрозърнеста структура в сравнение с шлаката от проба 2, което свидетелства за по-бавното ѝ охлаждане и кристализация. Наблюдават се: скелетни кристали на фаялит в тъмносив цвят (фиг. 2б, 3а); вюстит под формата на светлосиви кристали, подредени като броеница (фиг. 2б, 3а); изометрични сечения на скелетен модел на магхемит със светлосив цвят (фиг. 2б), доказан и рентгенографски (фиг. 5). Сулфидните агрегати (щейнови) са два цвята – светложълт и оранжев. Около някои от тях се наблюдава ореол от халкопирит (фиг. 2б). По своя минерален състав шлаката представлява типичен пример за краен продукт от добив на мед.

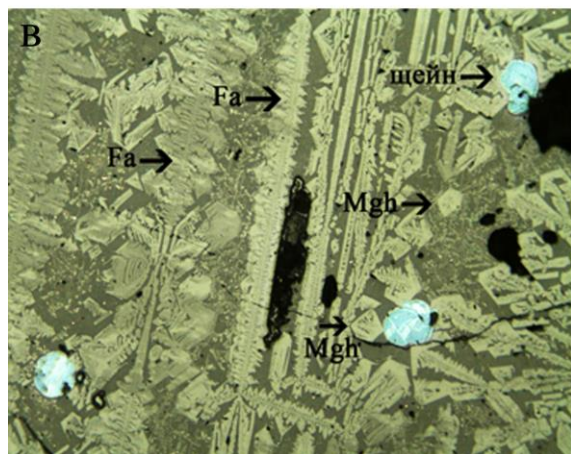
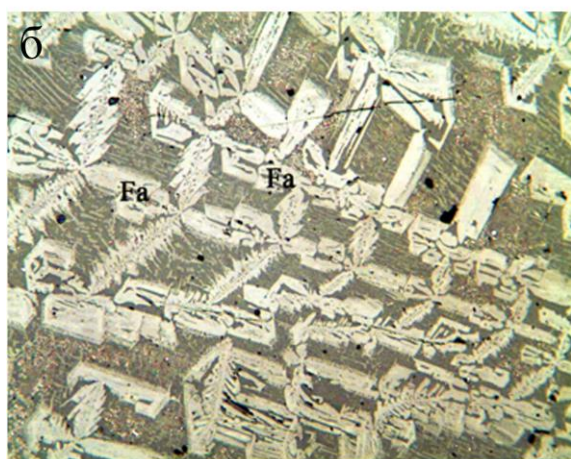
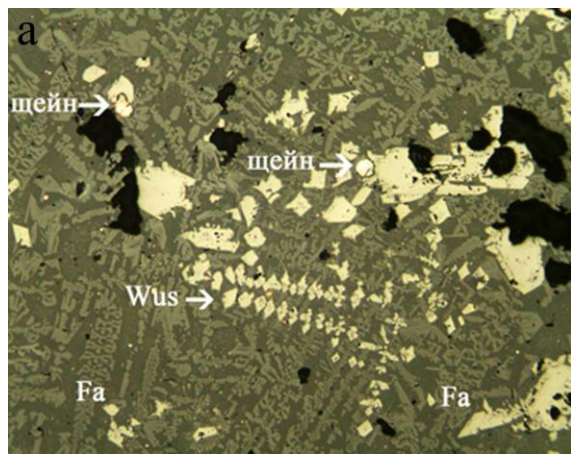
Микроструктурно шлаката от проба 5 е аналогична на проба 2. Наблюдават се финозърнести кристали от фаялит, който се отличава със средни, пъстри цветове на интерференция. Шлакът съдържа голямо количество агрегати с жълто-червеникав цвят, представляващи смес от сулфиди, означавани като щейнови.

В образците от проба 6 се наблюдава типична структура на бавно охладена шлака (фиг. 3б, 3в) с различни прерези на едри кристали от фаялит и магхемит – изометрични скелетни кристали (фиг. 3б, 3в). Изброените минерали са доказани и рентгенографски (фиг. 6). Сулфидните агрегати са нехомогенни, с неправилна форма и по-висока отражателна способност. По-светлата фаза е халкопирит.



Фиг. 2. Микроскопско изследване в отразена светлина на шлаки от района на нах. "Пропаднала вода": а) ликвационна капка в проба 2, размер на видното поле 2125 μm; б) сулфиден агрегат (щейн) с ореол от дребни кристали от халкопирит, медни капки (Cu), вюстит (Wus), скелетни форми на фаялит (Fa) и магхемит (Mgh) в шлака от проба 4, размер на видната поле 850 μm

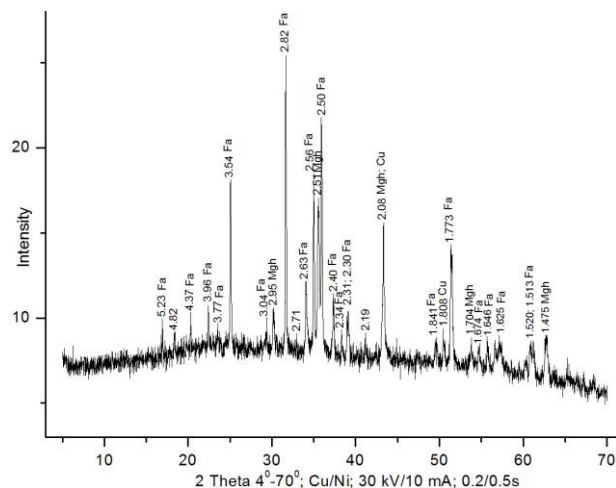
Медните капки са субмикроскопични, сравнително равномерно разпределени в шлаковото стъкло. Тук те са в много по-малко количество в сравнение с другите изследвани шлаки от находище “Пропаднала вода”.



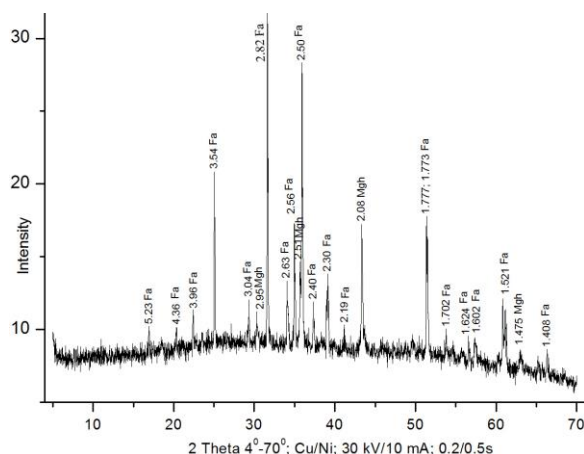
Фиг. 3. Микроскопско изследване в отразена светлина на шлаки от района на нах. “Пропаднала вода”: а) сулфидни агрегати (шейнове) с жълт и оранжев цвят, вюстит (Wus) и фаялит (Fa) в шлака от проба 4, размер на видното поле 850 μm ; б) структура на бавноохладена шлака от проба 6 с едри кристали от фаялит (Fa), размер на видното поле 850 μm ; в) фаялит (Fa), изометрични скелетни кристали от магнезит (Mgh) и шейнови капки в шлака от проба 6, размер на видното поле 850 μm .

Рентгенофазово изследване на шлаките

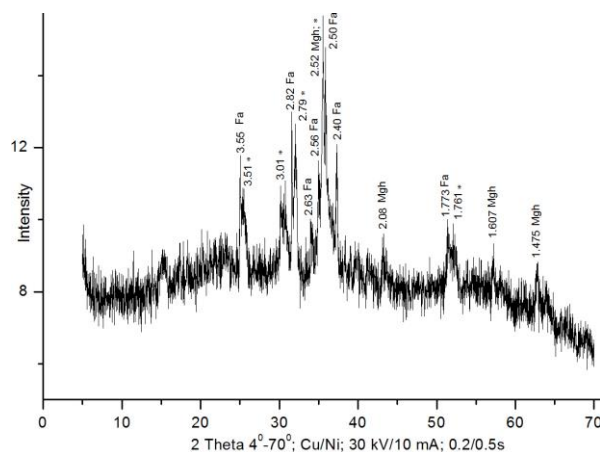
Минералният състав на изследваните шлакови образци по данни от рентгенофазовия анализ е показан на фигури 4, 5 и 6.



Фиг. 4. Прахова дифрактограма на шлака от района на нах. “Пропаднала вода” – проба 2: фаялит Fe_2SiO_4 (Fa) PCPDFWIN 34-0178; магнезит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Mgh) PCPDFWIN 39-1346; мед Cu PCPDFWIN 04-0836



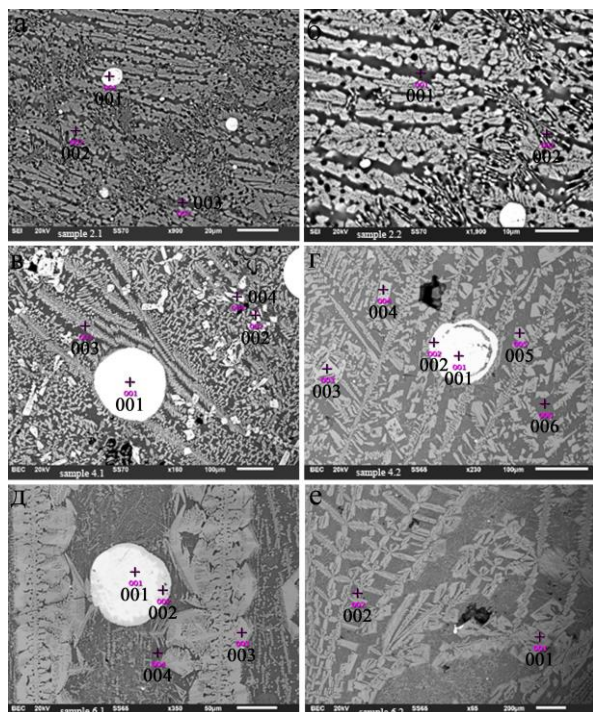
Фиг. 5. Прахова дифрактограма на шлака от района на нах. “Пропаднала вода” – проба 4: фаялит Fe_2SiO_4 (Fa) PCPDFWIN 34-0178; магнезит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Mgh) PCPDFWIN 39-1346



Фиг. 6. Прахова дифрактограма на шлака от района на нах. “Пропаднала вода” – проба 6: фаялит Fe_2SiO_4 (Fa) PCPDFWIN 34-0178; магнезит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Mgh) PCPDFWIN 39-1346; * – вероятна железосиликатна фаза със състав $\text{Fe}_{16}\text{SiO}_4$ (лайхунит-1M) PCPDFWIN 30-0664

Минерален състав на шлаките по РСМА данни

Снимки от изследването със СЕМ на фазите в шлаките и локализация на проведените точкови микросондови анализи са представени на фигура 7.



Фиг. 7. Микроскопски снимки (СЕМ) на изследваните минерални фази от района на нах. "Пропаднала вода": а) проба 2, анализи 2.1.001 – медна капка, 2.1.002 – шлаково стъкло, богато на FeSiO_3 , 2.1.003 – шлаково стъкло, x900; б) проба 2, анализи 2.2.001 – шлаково стъкло и 2.2.002 – шлаково стъкло с микролити, x1900; в) проба 4, анализи 4.1.001 – медна капка, 4.1.002 – желязо-оксидна фаза, 4.1.003 – фаялит и 4.1.004 – магхемит, x160; г) проба 4, анализи 4.2.001 – купро-куприоксид, 4.2.002 – щейнова капка, 4.2.003 – магхемит, 4.2.004 – магхемит, 4.2.005 – желязосиликатно стъкло (?) и 4.2.006 – шлаково стъкло, x230; д) проба 6, анализи 6.1.001 – щейнова капка, 6.1.002 – ореол на щейнова капка, 6.1.003 – фаялит в шлаково стъкло, 6.1.004 – шлаково стъкло, x350; е) проба 6, анализи 6.2.001 – шлаково стъкло, 6.2.002 – фаялит, x65.

Във всички изследвани шлакови образци са установени желязо-силикатни, желязо-оксидни и медно-оксидни фази, както и сулфидни (щейнови) агрегати и капки от самостоятелна мед във вместващото шлаково стъкло.

1. Желязо-силикатни фази

Желязо-силикатната фаза е представена основно от фаялит, а в някои от образците от лайхунит-1М (фиг. 6). Тези фази са установени рентгенодифракционно и оптично микроскопски в преминаваща светлина. Те са представени от скелетни удължени призматични прерези с характерни пъстри интерференционни цветове от втори порядък.

Кристалохимичните формули на фаялитната фаза в проби 4 и 6 са изчислени по данни от точковия микросондов анализ (табл. 3) и са приведени по долу:

Проба 4, анализ 4.1.003 –
 $(\text{Fe}^{2+}_{1,73} \text{Mg}_{0,03} \text{Ca}_{0,02} \text{Na}_{0,01} \text{K}_{0,01} \text{Al}_{0,08} \text{La}_{0,04})_{1,92} (\text{Si}_{0,95} \text{P}_{0,04})_{0,99} \text{O}_{4,00}$

Проба 6, анализ 6.2.002 –
 $[(\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{2+})_{1,65} \text{Mg}_{0,02} \text{Na}_{0,01} \text{Al}_{0,01} \text{Ca, La, Ce}]_{1,69} (\text{Si}_{0,95} \text{P}_{0,01})_{0,96} \text{O}_{4,00}$

Таблица 3.

Химичен състав на желязо-силикатни (фаялит) и желязо-оксидни фази (магхемит) по данни от РСМА

Елементи	Желязо-силикатна фаза (фаялит)		Желязо-оксидна фаза (магхемит)			
	Пр.4, ан. 4.1.003	Пр.6, ан. 6.2.002	Пр.4, ан. 4.1.002	Пр.4, ан. 4.1.004	Пр.4, ан. 4.2.003	Пр.4, ан. 4.2.004
Si	13,842	14,031	5,515	0,959	0,442	1,073
Ti	0,001	—	0,170	0,192	0,165	0,183
Al	1,100	0,110	6,015	5,180	4,326	4,826
Fe	49,746	50,409	53,061	61,304	58,897	55,550
Ca	0,434	0,047	0,445	—	0,023	0,005
Mg	0,322	0,273	0,072	0,062	0,072	0,141
Na	0,125	0,092	0,166	0,165	0,051	0,050
K	0,288	—	0,396	—	—	0,005
S	—	—	0,005	0,008	0,013	0,008
P	0,616	0,106	0,167	—	—	—
La	0,302	0,088	0,262	0,134	0,034	0,136
Ce	—	0,031	0,273	—	0,146	—
Cu	0,174	—	—	—	—	—
O	33,049	34,812	33,452	31,997	35,832	38,023

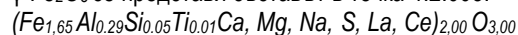
Кристалите фаялит най-често не са напълно изградени и представляват скелетно-дендритни форми, което се дължи на сравнително бързото охлаждане и кристализация на шлаките. Поради това при точковия микросондов анализ често се захваща и от вместващата стъкловидна фаза, в резултат на което получените химични анализи не винаги съответствуват на точни стехиометрични състави. Освен това в състава на кристалните фази, като изоморфни примеси се включват много от елементите-примеси, участващи в състава на шлаката. Ето защо кристалните фази могат да се приемат структурно като дефектни.

2. Желязо-оксидни фази

Желязо-оксидните фази се представена от вюстит, установен оптично микроскопски и от магхемит, доказан рентгенофазово (табл. 3, фиг. 4, 5 и 6). Химичният състав в точка 4.1.004 е най-близък до стехиометрията на Fe_2O_3 , който рентгенографски се определя като магхемит със следната кристалохимична формула:

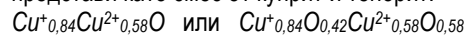


С аналогична кристалохимична формула като магхемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ се представя съставът в точка 4.2.003:



3. Медно-оксидни фази

В резултат на непълното протичане на окислително-редукционните процеси при термичната обработка на обработвана медна суровина са се образували медно-оксидни фази с участие на мед в различна степен на окисление (табл. 4). Анализ 4.2.001 е на нехомогенна медна капка от купро- и куприоксиди със захванато шлаково стъкло. Съставът на този оксид може да се представи като смес от куприт и тенорит:



Анализ 5.1.001 е на фаза, представляваща смес от меден оксид от купро- и куприоксиди. Съставът може да се представи със следната стехиометрия:

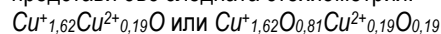


Таблица 4.

Химичен състав на медно-оксидни фази в шлаки от нах.
"Пропаднала вода" по данни от РСМА

Проба, анализ	Елемент, %									
	Si	Ti	Al	Fe	K	Cu	S	La	Ce	O
Пр.4,ан.4.2.001	0,176	—	0,093	0,174	—	84,452	0,038	0,017	0,120	14,931
Пр.5,ан.5.1.001	0,255	0,006	0,076	0,909	0,010	86,679	0,004	—	—	12,061

4. Щейнови агрегати

В шлаките в отразена светлина се разкриват нехомогенни микроскопични агрегати (фиг.2, 3 и 7), съдържащи медни, железно-оксидни и сулфидни фази. Тези агрегати са резултат от непълното превръщане на сулфидните минерали при термичната обработка на рудата и се означават с металургичната терминология като щейнови агрегати. Химичният състав на няколко такива агрегати са представени в таблица 5.

Таблица 5.

Химичен състав на щейнови агрегати по данни от РСМА

Проба, анализ	Елемент, %						
	Si	Al	Fe	Cu	S	Ce	O
Пр.4,ан.4.2.002	0,119	0,038	0,771	69,728	3,090	0,031	26,224
Пр.6,ан.6.1.001	0,138	0,093	0,511	74,438	3,570	—	21,250
Пр.6,ан.6.1.002	0,207	0,069	1,295	68,369	3,603	0,220	26,160

5. Свободна мед

В шлаките се регистрира визуално и химически наличие на свободна мед в количество от 0,88 до 4,37 mass % (табл. 1). Химичният състав на капки свободна мед по данни от микросондовия анализ е приведен в таблица 6.

Таблица 6.

Химичен състав на медни капки по данни от РСМА.

Проба, анализ	Елемент %							
	Si	Al	Fe	Ca	Cu	S	P	O
Пр.2,ан.2.1.001	0,420	0,145	4,067	0,050	92,887	—	—	2,331
Пр.4,ан.4.1.001	0,274	0,687	0,088	—	97,007	0,015	0,004	1,595

Заклучение

Анализираните шлаки са доказателство за съществуващ древен металодобив в изследвания район около нах. "Пропаднала вода". За вида на добивания метал може да се съди по наличието на макро- и микроскопични сферични капки на свободна мед.

За вида на добиваната и преработваната медсъдържаща суровина (руда) свидетелствуват няколко факта, които категорично доказват, че е добивана медно-сулфидна руда с основни мед- и железосъдържащи минерали като халкопирит и борнит. Във всички образци се открива съдържание на сяра и сяросъдържащи сулфидни агрегати, означавани като щейнови. Те се получават при непълното довеждане на окислително-редукционните процеси на сулфидните минерали при термичното металургично преработване на рудата. В изследваните шлаки се определя високо съдържание на желязо, което е получено при термичната обработка на медно-железни сулфиди. С резултатите от настоящите изследвания се опровергава твърдението, че древният медодобив в района е главно от

малахит и азурит (Георгиев, 1987). Минералният състав на изследваните шлаки е представен от железосъдържащи фази като фаялит и магхемит, които са типично характерни фази за съвременните шлаки на медодобивната металургия (Ставракева, Стоицева, 1966; Иванов и др., 1967; Михайлова, 2009).

Благодарности. Изследванията са проведени по проект ДФНИ К02/6 от 12 декември 2014. Авторите на настоящото изследване изказват благодарност на всички членове на колектива на проекта, съдействали за намиране и локализиране на древни металургични шлаки.

Литература

- Антонова, Д. Генетични особености на ранната минерална асоциация в Росенското рудно поле. – *Сп. Бълг. геол. д-во, год. L, кн. 1*, 1989. – 66-74.
- Богданов, Б. *Медните находища в България*. – С., Техника, 1987. – 388 с.
- Богданов, Б., Р. Рашков, Т. Тодоров. Етапи и стадии на минерализация в медно-молибденовите месторождения от Росенското рудно поле. – В: *Юбилеен геологически сборник на Геол. инст., С., БАН*, 1968а. – 291-308.
- Богданов, Б., Р. Рашков, Г. Ярмов, Л. Раев. Гипогенна зоналност медно-молибденовых месторождений Росенского рудного поля. – In: 23 Intern. Geol. Congr., Prague, vol. 5, No 7, 1968b. – 281-289.
- Георгиев, Г. К. *Полезните изкопаеми от времето на траките*. – С., Изд. БАН, 1987. – 108-109.
- Димитров, К. *Медната металургия по Западния бряг на Черно море /средата на V – началото на IV хил. пр. Хр.* – Автореф. на дис., С., 2007. – 70 с.
- Иванов, И., П. Бакарджиев, И. Грозданов. Фазов състав и структура на отпадъчните медни шлаки от МДК "Г. Дамянов" – гр. Пирдоп – *Рудодобив и металургия*, 1967. – 9.
- Лещаков, П. Археометалургични свидетелства за експлоатацията на медните находища от Медни рид през V хил. пр. Хр. В: *Геонауки 2010*. София, 2010. – 175-176.
- Михайлова, И. Изследване на фазовия състав и структурата на пещни металургични шлаки от производството на мед. – *Год. на МГУ "Св. Ив. Рилски"*, т. 52, 2009. – 73-78.
- Ставракева, Д., Р. Стоицева. Химико-петрографска характеристика на отвалните шлаки от ДММП "Г. Димитров" – гр. Елисейна – *Рудодобив и металургия*, кн. 2, 1966.
- Тонев, И. Източници на рудообразуване и фактори, благоприятстващи локализацията на рудните разтвори в Бургаския район. – *Минно дело*, 10, 1952. – 605-609.
- Тонев, И. Върху минерализацията и генезиса на Бургаските рудни жили. – *Год. на ГУГОЗН*, отд. А, X, 1959. – 195-216.
- Черных, Е. Н. *Горное дело и металлургия в древнейшей Болгарии*. С., БАН, 1978. – 387 с.
- P. Leshtakov. Early copper metallurgy on the West Black Sea coast: archaeological evidence on Prehistoric exploitation of the Rosen ore field. – *International conference „Where are the sites? Research, Protection and Management of Cultural Heritage, Athropol*, 213. – 35-55.

Статията е рецензирана от доц. д-р Ирена Михайлова и е препоръчана за публикуване от кат. "Минералогия и петрография".