

## ХИМИКО-МИНЕРАЛОЖКА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДРЕВНИ ШЛАКИ ОТ РОСЕНСКОТО РУДНО ПОЛЕ ЧАСТ 2 – НАХОДИЩА "КОРУЧЕШМЕ" И "РОСЕН", МЕТАЛУРГИЧЕН ЦЕНТЪР "АТИЯ"

**Николеца Цанкова<sup>1</sup>, Добринка Ставракева<sup>2</sup>, Петър Лещаков<sup>3</sup>, Калин Димитров<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, niktzankova@abv.bg

<sup>2</sup> Химикотехнологичен и металургичен университет, 1756 София

<sup>3</sup> Национален археологически институт с музей – БАН, 1000 София, junior\_1\_bg@yahoo.com, kalin.d@abv.bg

**РЕЗЮМЕ.** Изследвани са древни шлаки, открити в Росенското рудно поле. Те са събрани от повърхността на няколко древни металодобивни центрове, разположени в близост до древните рудници в Медни рид. Добивът на мед там е осъществяван през периода VI в. пр. Хр. - IV-V в. сл. Хр. Химичният състав на образците е определен по данни от ICP-OES. Те са с високо съдържание на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>. Минералният състав на шлаките е изучен оптично-микроскопски в отразена и преминаваща светлина, рентгенофазово и с рентгено-спектрални микроанализи. В изследваните шлаки се установяват основно желязосъдържащи фази като фаялит, магнетит, магхемит, вюстит, железен монтичелит (кирщайнит), наличие на медно-сулфидни агрегати (щейнови) и капки от самостоятелна мед. Изследваните материали са определени като отпаден продукт от термична обработка на медно-желязо-сулфидна руда за добив на мед в древността.

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

### CHEMICO-MINERALOGICAL CHARACTERISATION OF ANCIENT SLAGS FROM ROSEN ORE FIELD PART 2 – KORUCHESHME AND ROSEN DEPOSITS, METALLURGICAL CENTER "ATIYA"

**Nikoleta Tzankova<sup>1</sup>, Dobrinka Stavrakeva<sup>2</sup>, Petar Leshtakov<sup>3</sup>, Kalin Dimitrov<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, niktzankova@abv.bg

<sup>2</sup> University of chemical technology and metallurgy, 1756 Sofia

<sup>3</sup> National Archaeological Institute and Museum – BAS, 1000 Sofia, junior\_1\_bg@yahoo.com, kalin.d@abv.bg

**ABSTRACT.** The ancient slags, found in the Rosen ore field were researched. They were collected from the surface of several ancient metal production centers located near the ancient mines in Medni rid. The mining of copper there is referred to the period 6<sup>th</sup> century B.C. – 4-5<sup>th</sup> century A.D. The chemical composition of the samples was determined based on data from ICP-OES. The slags have high Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> content. Their mineral composition was studied with the help of optical microscope in transmitted and reflected light, with the methods of X-ray powder diffraction and with electron probe microanalyses. It was found that the slags consist mainly of iron-containing phases such as fayalite, magnetite, maghemite, wustite, kirschsteinite, presence of copper drops and copper-sulfide aggregates. The studied materials are defined as by-products, produced from the heat treatment of copper-iron sulphide ore for copper mining in ancient times.

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

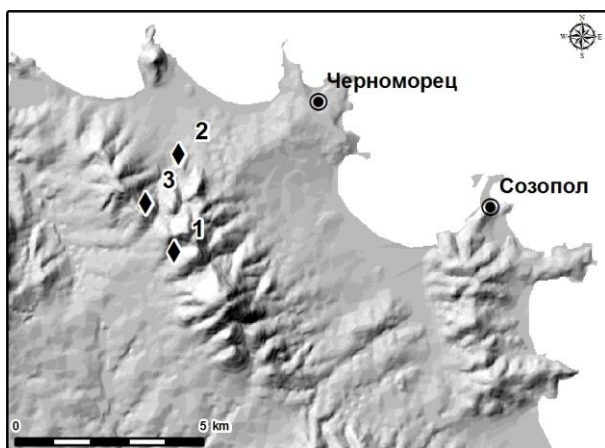
### Въведение

Това изследване е продължение на химико-минераложката характеристика на древни шлаки от Росенското рудно поле (вж. настоящето издание). Изследваните в този труд образци произхождат от няколко металургични центрове, преработващи добитата през Античността руда в района на Медни рид (фиг. 1). Често липсата на визуални следи от получавания метал в отпадъчните продукти води до несигурно или погрешно археологическо определяне на добиваната суровина.

**Древен металургичен център в нах. "Коручешме".** Археологическият обект е открит при теренно издирване през 2010 г. (Лещаков, Класнаков, 2011; Лещаков, 2014). Разположен е в западните склонове на Медни рид с

географски координати: 42°24'30,8"N; 27°35'29,9"E. На площ от около 15 дка са засвидетелствани големи количества металургична шлака, каменни хавани за стриване на руда, парчета от тухли с провлачвания от пръсти и камъни с червен цвят, в следствие на нагриване при много висока температура, с полепнала шлака върху някоя от повърхностите. Преотложените останки от металургични пещи и купчините от отработена скална маса свидетелстват за извършвана на място първична обработка и претопяване на руда. Откритите парчета шлака са с тъмносив цвят и висока плътност. При отделни образци се констатират повърхностни участъци със зелен цвят. Събраните от повърхността археологически материали позволяват функционирането на металодобивния обект да се отнесе към римския или късноантичния период. Произходът на използваната суровина с голяма доза

вероятност трябва да се свърже с мащабните древни изработки, регистрирани на около 300 m северно от металургичния център.



Фиг. 1. Карта на археологическите обекти, споменати в текста: 1 – металургичен център в находище “Коручешме”; 2 – металургичен център “Атия”; 3 – металургичен център в находище “Росен”.

### Древен металургичен център “Атия”

Археологическият обект е открит през 1971 г. по време на изследванията на Е. Черних (Черных, 1978). Той е разположен на югозапад от с. Атия, в северното подножие на хълма Зарбузан с географски координати: 42°25'55,1"N; 27°35'35,8"E. Строежът на съоръжения през втората половина на XX в., свързани със съвременната минна дейност, е нанесъл значителни поражения на металургичния обект. Археологически материали се откриват на площ от над 70 дка. Засвидетелствани са отвали от шлага, медна руда, части от металургични пещи и керамични фрагменти. При ранните изследвания на обекта са открити каменни съоръжения за обогатяване на руда (Черных, 1978). В северната част на обекта се откриват струпвания от шлага, които достигат до 2 m<sup>3</sup> (Лещаков, Класнаков, 2011).

### Древен металургичен център в находище “Росен”

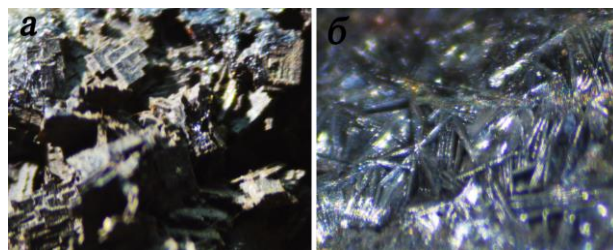
Археологическият обект е разположен на югозапад от бившето минно селище Росен, в подножието на Голям Росен баир с географски координати: 42°25'13,1"N; 27°34'56,6"E. Той се локализира върху отвала на древен рудник, споменаван неколккратно в научната литература (вж. Черных, 1978 и цитираната там литература). На терана са разкрити осем петна от парчета отухлена глина (някои от тях с лица) и червеникави камъни. Те имат неправилна форма с размери от 0,50 m до 1,50 m и представляват запазени *in situ* останки от металургични пещи. В близост до тях са открити парчета шлага. Подземният материал, събран от повърхността на древния рудник и металургичен център, е силно обезличен и позволява функционирането на комплекса да бъде поставено най-общо в Античността.

Цел на изследването е химико-минераложка характеристика на древни шлаки с оглед определяне на добивания метал и на основната руда, използвана за преработка.

## Материал и методи на изследване

Изследвани са продукти от древна металодобивна дейност (шлаки), открити в околностите на находище “Коручешме” (проба 10 от металургичен център в района на находището и проба 11 от повърхностна минна изработка), от древен металургичен център край с. Атия (проба 14) и от района на нах. “Росен” (проба 16). Находища “Коручешме” (бивш рудник “Стаханов”) и “Росен” са експлоатирани в периода 1945 -1995 г.

Изследваните шлаки са плътни, сиви на цвят, частично остъквени. Образците от проба 10 и проба 14 не реагират на магнит, за разлика от проба 11 и проба 16, които силно прилепват към магнит. Макроскопски в шлаките се наблюдават изометрични скелетни кристали от магхемит с кафяв цвят (фиг. 2а) и иглести фази със силен метален блясък (фиг. 2б). Върху повърхността на всички изследвани материали са развити вторични минерали: железни оксиди и хидрооксиди, хризосола и др.



Фиг. 2. Шлаки от района на нах. “Коручешме” и с. Атия: а – магхемит в шлага от проба 11, размер на видното поле 7 mm; б – иглести фази в шлага от проба 14, размер на видното поле 1,5 mm.

Продуктите от древна металодобивна дейност са изследвани оптично микроскопски в проходяща и отразена светлина с микроскопи Meiji MT9200 и MT9430 с камера DK1000. За определяне на фазовия състав на шлаките е проведена прахова рентгенова дифрактометрия на дифрактометър Bruker Phaser при параметри на изследване: Cu/Ni K<sub>α</sub> лъчение в диапазона 2 Theta 4<sup>o</sup>-70<sup>o</sup>; 30 kV/10 mA; 0,2/0,5 s. Химичният състав на основните фази и на шлаковото стъкло са определени с 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.

Кристалохимичните формули са изчислени по кислородния метод, описан в предидущите изследвания. Приложеният вариант на кислородния метод за изчисляване на кристалохимичните формули по данни от PCMA позволява да се определи относителният дял на Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> или на Cu<sup>+</sup> и Cu<sup>2+</sup>.

### Химичен състав на шлаките

Изследваните образци се характеризират с високо съдържание на железни оксиди – от 53,96 до 66,07 mass %, относително повишено съдържание на SiO<sub>2</sub> – от 20,57 до 31,49 mass % и по-ниско съдържание на останалите

оксида – най-често под 5 mass % (табл. 1). Във всички проби е определено присъствие на SO<sub>3</sub> и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Шлаките от района на нах. “Коручешме” (табл. 1 – проби 10 и 11) се отличават с високо съдържание на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (57,27 – 66,07 %), с най-ниски стойности на SiO<sub>2</sub> (20,57 – 23,75 %) и на свободна остатъчна мед (0,59 – 0,92 %) и с по-високи съдържания на CaO (3,17 – 5,57 %) в сравнение с останалите изследвани образци. Тези данни за химичния състав на шлаките от района на нах. “Коручешме” подсказват, че орудяването в района е било концентрирано във вместващи скали с по-високо съдържание на карбонатни минерали.

Таблица 1.

Химичен състав на древни шлаки от Росенския руден район по данни от ICP-OES анализи

Оксиди, wt %	Пр.10	Пр.11	Пр.14	Пр.16
SiO <sub>2</sub>	20,57	23,75	31,49	28,74
TiO <sub>2</sub>	0,23	0,44	0,27	0,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,62	5,99	4,62	3,93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66,07	57,27	53,96	58,40
CaO	3,17	5,57	2,15	1,18
MgO	1,11	1,53	1,29	0,80
MnO	0,20	0,20	0,50	0,05
K <sub>2</sub> O	1,01	1,05	0,91	0,77
Na <sub>2</sub> O	0,24	0,43	0,31	0,13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,38	0,54	0,33	0,22
SO <sub>3</sub>	0,79	0,63	0,74	0,65
Cu	0,92	0,59	1,97	1,38
З.Н.	0,18	0,27	1,37	0,56
Сума	99,49	98,26	99,91	100,91
Коеф. осн.	2,79	2,16	1,59	1,85

Коефициентът за основност, изчислен по формулата  $(CaO+MgO+Fe_2O_3)/(SiO_2+Al_2O_3)$  за всички образци, е по-голям от единица (>1), което определя шлаките като основни. Тези отношения за изследваните проби са приведени съответно в таблица 1. Коефициентите за основност определят и вида на кристалните силикатни и оксидни фази.

Резултатите от микросондовите анализи на вместващата стъкловидна маса са приведени в таблица 2. В шлаковото стъкло присъстват всички компоненти, определени с ICP-OES. Освен тях с РСМА в някои от анализиранияте точки е определено наличие на лантан, фосфор и по-рядко церий.

Таблица 2.

Химичен състав на шлаково стъкло по данни от РСМА

Ел. %	Пр.10,ан. 10.1.004	Пр.11,ан. 11.1.003	Пр.14,ан. 14.1.003	Пр.14,ан. 14.1.004	Пр.14,ан. 14.2.001	Пр.14,ан. 14.2.002	Пр.16,ан. 16.1.005
Si	16,586	19,275	31,546	29,360	28,109	48,028	19,978
Ti	0,001	0,064	0,075	0,104	0,023	—	—
Al	8,293	8,450	7,434	5,903	3,572	0,233	5,130
Fe	16,586	16,079	7,276	2,117	16,513	0,686	32,874
Mg	0,042	0,004	0,618	0,240	0,395	0,014	0,081
Ca	6,533	11,489	2,869	0,503	2,751	—	2,102
K	4,030	2,504	3,969	4,986	2,273	—	1,980
Na	2,052	1,280	2,150	1,740	1,506	0,309	0,654
Su	0,029	—	0,119	0,150	0,356	0,060	0,205
P	0,092	0,164	0,004	0,007	0,005	0,015	0,014
La	0,447	0,509	0,013	0,004	0,017	0,019	0,139
Ce	0,060	0,104	0,106	—	—	—	0,134
O	—	0,146	—	—	—	—	—
O	36,935	39,032	43,821	54,886	44,480	50,635	36,705

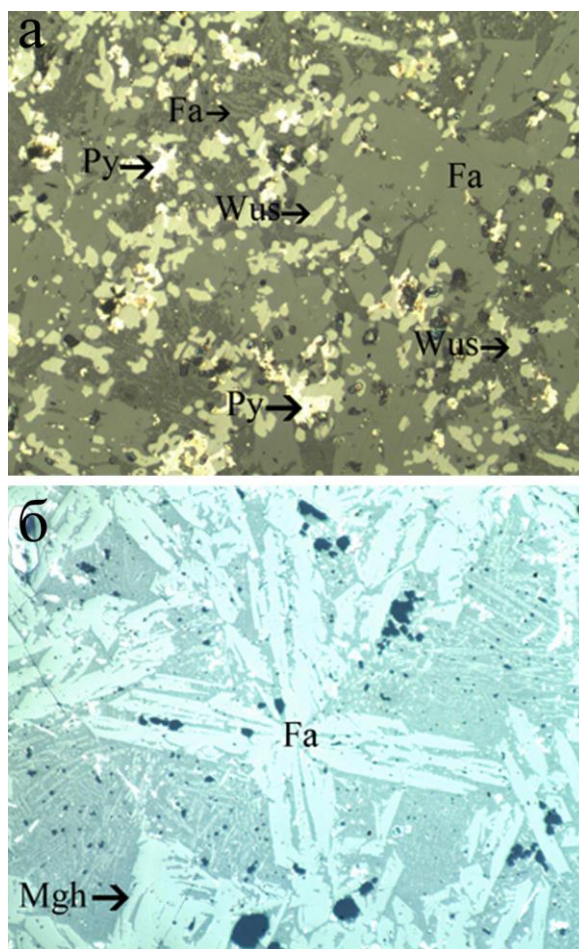
В пробите от района на нах. “Коручешме”, в точки 10.1.004 и 11.1.003, се разкриват участъци с евтектична микроструктура, в които се наблюдават микролити в шлаковото стъкло. В тези участъци с РСМА се регистрира и най-високо съдържание на калций.

В проба 14, анализ 14.2.002 се установява шлаково стъкло, обогатено на SiO<sub>2</sub>.

## Фазово-минералогичен състав на шлаките

### Микроскопско изследване

Структурата на шлаката от проба 10 е еднородна, средно- до микрозърнеста с основни кристални фази от фаялит с различна големина и вюстит (фиг. 3а). И двете фази са доказани рентгенографски (фиг. 5). Сред шлаковото стъкло са разпръснати множество дребни и с по-висока отражателна способност кристали на пирит и пиротин.



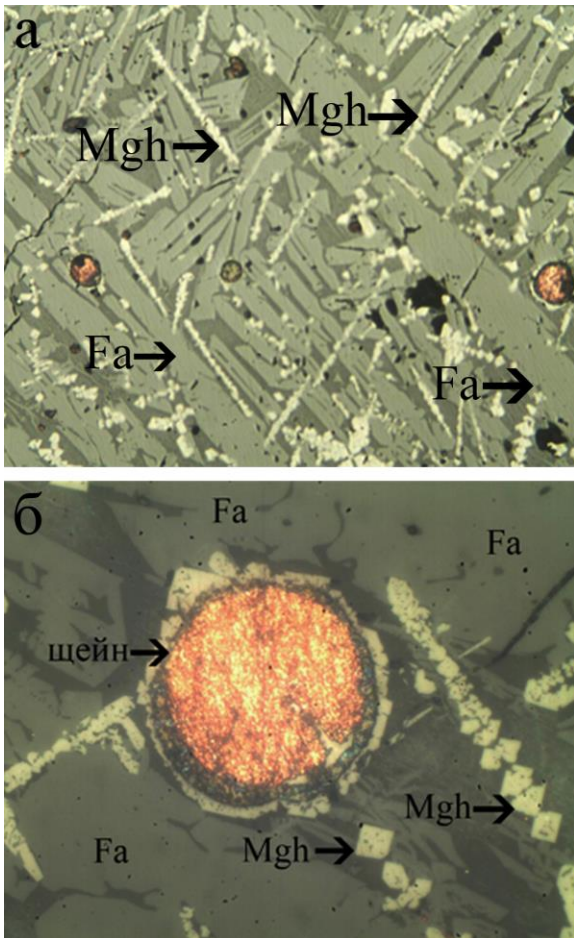
Фиг. 3. Микроскопски снимки на изследваните образци в отразена светлина: а – едри кристали от фаялит (Fa) с тъмносив цвят, вюстит (Wus) със светлосив цвят и пирит (Py) в шлака от проба 10, размер на видното поле 425 μm; б – фаялит, скелетни кристали от магхемит в проба 11, размер на видното поле 850 μm

Шлаката от проба 11 е с холокрystalна структура, резултат от бавно охлаждане. Наблюдават се едри удължени призматични кристали на фаялит, дендритни и скелетни форми на магхемит (фиг. 3б), доказани и с рентгенофазов анализ (фиг. 6). Сулфидните (щейнови)

агрегати са с неправилна форма и съдържат светла фаза – вероятно от халкопирит.

Проба 14 от металургичен център “Атия” е нееднородна, пореста. Представлява шлаково стъкло с множество ликвационни капки. Микролитите се състоят от две фази: по-светла – фаялит и по-тъмна – стъкловидна. В шлаковата маса се наблюдава фина кристализация. Липсват медни капки.

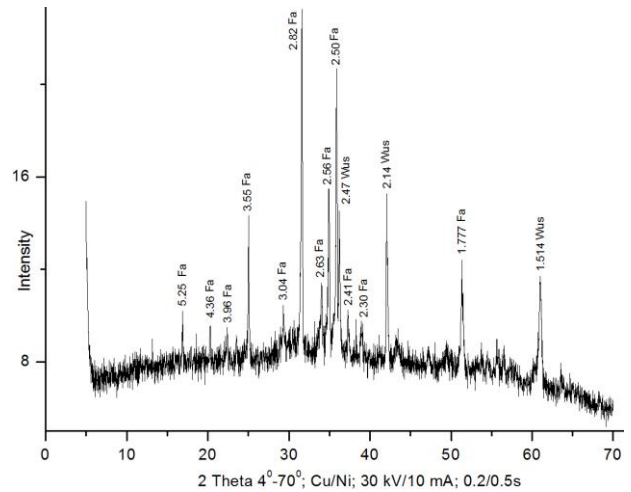
Шлакът от проба 16 (от района на нах. “Росен”) е с равномерна микрозърнеста холокрystalна структура. Количеството на кристалната фаза е над 80%. Наблюдават се фаялит и дребни почти бели зърна от магнезит (фиг. 4а, 4б) на места с дендритни форми, които са доказани и рентгенофазово (фиг. 8). Фаялитовите кристали са представени от скелетни удължени призматични прерези с характерни пъстри интерференционни цветове от втори порядък. Сулфидните (щейнови) агрегати са нееднородни, представени в периферните им части от халкопирит и заобиколени от магнезитови кристали (фиг. 4б). Наблюдават се единични медни капки с жълточервен цвят.



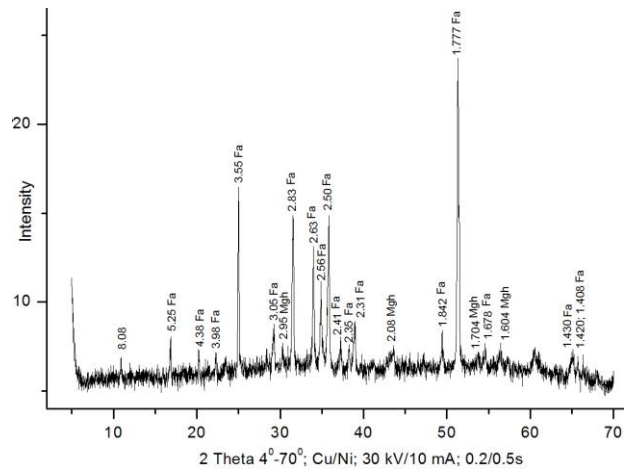
Фиг. 4. Микроскопски снимки на изследваните образци в отразена светлина: а – фаялит (Fa) с тъмносив цвят и магнезит (Mgh) със светлосив цвят в проба 16, размер на видното поле 850  $\mu\text{m}$ ; б – сулфидни (щейнови) агрегати, фаялит (Fa) и магнезит (Mgh) в проба 16, размер на видното поле 425  $\mu\text{m}$ .

## Рентгенофазово изследване

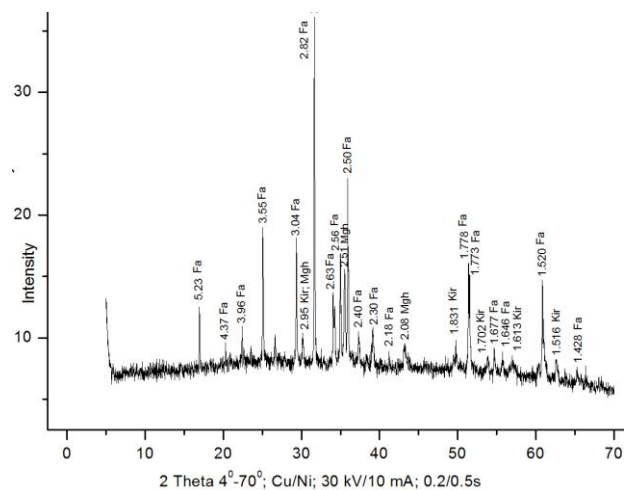
Изследваните проби от древен металодобив са изградени основно от желязосъдържащи минерали – фаялит, кирсайнит, вюстит и магнезит (фиг. 5-8).



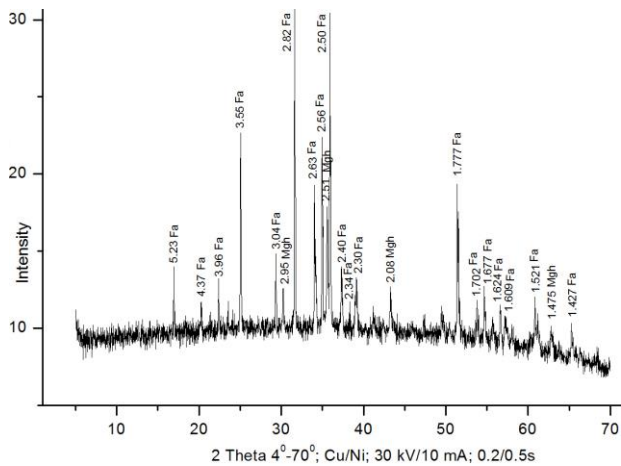
Фиг. 5. Прахова дифрактограма на шлака от района нах. “Коручешме” – проба 10: фаялит  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (Fa) PCPDFWIN 34-0178; вюстит  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  (Wus) PCPDFWIN 46-1312



Фиг. 6. Прахова дифрактограма на шлака от района нах. “Коручешме” – проба 11: фаялит  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (Fa) PCPDFWIN 34-0178; магнезит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Mgh) PCPDFWIN 39-1346



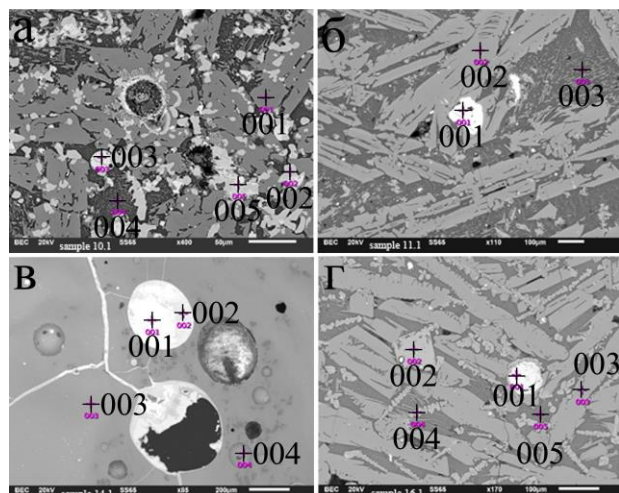
Фиг. 7. Прахова дифрактограма на шлака от района на металургичен център “Атия” – проба 14: фаялит  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (Fa) PCPDFWIN 34-0178; магнезит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Mgh) PCPDFWIN 39-1346; кирсайнит (Фемонтчелит)  $\text{CaFeSiO}_4$  (Kir) PCPDFWIN 34-0098



Фиг. 8. Прахова дифрактограма на шлака от района на нах. "Росен" – проба 16: фаялит  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (Fa) PCPDFWIN 34-0178; магхемит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Mgh) PCPDFWIN 39-1346

### Минерален състав по данни от РСМА

Съставът на изследваните фази, установен с точков микросондов анализ (РСМА) са представени в таблици 3 – 8 и са означени на фигура 9.



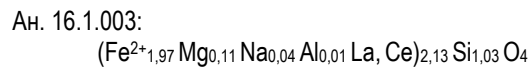
Фиг. 9. Микрофотографии (SEM) на изследваните минерални фази от района на нах. "Коручешме", нах. "Росен" и металургичен център "Атия": а) проба 10 металургичен център южно от нах. "Коручешме", анализи 10.1.001 - фаялит, 10.1.002 - вюстит, 10.1.003 - шейнова капка, 10.1.004 - евтектична микроструктура на фаялит и шлаково стъкло и 10.1.005 - шейнова капка, x400; б) проба 11 нах. "Коручешме", анализи 11.1.001 - шейнова капка, 11.1.002 - фаялит и 11.1.003 - евтектична микроструктура (микролити в шлаково стъкло), x110; в) проба 14 от района на мет. център "Атия", анализи 14.1.001 - куприт, 14.1.002 - медножелезен оксид, 14.1.003 - шлаково стъкло и 14.1.004 - шлаково стъкло, x85; г) проба 16 от района на нах. "Росен", анализи 16.1.001 - медна капка, 16.1.002 - магнетит, 16.1.003 - фаялит, 16.1.004 - магхемит и шлаково стъкло, 16.1.005 - шлаково стъкло, x170.

Във всички изследвани шлакови образци от района на находища "Коручешме" и "Росен", както и от металургичен център "Атия" във вместила стъкловидна фаза са установени желязо-силикатни, желязо-оксидни, медно-оксидни и медно-желязооксидни фази, сулфидни (шейнови) агрегати и капки от самостоятелна мед.

### 1. Желязо-силикатна фаза

Желязо-силикатната фаза е представена от фаялит, а в някои от образците и от кирчайнит, установени рентгенодифракционно и оптично микроскопски в отразена

и в преминаваща светлина (фиг. 3-8). Кристалохимичните формули на фаялита са изчислени по данни от точковия микросондов анализ (табл. 3) и са представени по-долу.



### Таблица 3.

Химичен състав на желязо-силикатни фази (фаялит) в по данни от РСМА

Проба, анализ	Елемент, %										
	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	Cu	P	La	Ce	O
Пр.10,ан. 10.1.001	14,715	0,223	49,815	2,019	0,929	0,169	—	—	0,232	—	31,898
Пр.11,ан. 11.1.002	14,616	0,104	49,937	2,528	0,580	0,045	0,116	0,036	0,391	—	31,598
Пр.16,ан. 16.1.003	14,018	0,136	53,314	1,248	0,095	0,046	0,029	—	0,088	0,091	30,925

Нестехиометричният състав в точка 16.1.003, вероятно се дължи на захванато малко количество от вместила стъкловидна шлакова фаза. Освен това кристалните фази могат да се приемат структурно като дефектни, тъй като в състава им като изоморфни примеси се включват много от елементите-примеси участващи в състава на шлаката.

### 2. Желязо-оксидни фази

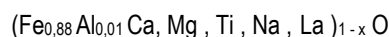
В шлаките са определени желязо-оксидни фази с химичен състав, представен в таблица 4.

### Таблица 4.

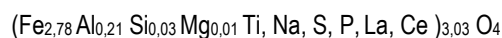
Химичен състав на желязо-оксидни фази по РСМА данни

Проба, анализ	Елемент, %												
	Si	Ti	Al	Fe	Mg	Ca	Na	Cu	S	P	La	Ce	O
Пр.10,ан. 10.1.002	0,241	0,051	0,556	74,440	0,044	0,066	0,248	—	0,022	—	0,160	—	24,172
Пр.16,ан. 16.1.002	0,430	0,052	2,522	68,322	0,145	—	0,013	—	0,013	0,040	0,180	0,057	28,226
Пр.16,ан. 16.1.004	2,499	0,049	2,883	63,266	0,026	0,081	0,129	0,058	0,025	—	—	—	30,600

Фазата в проба 10.1.002 по химичен състав стехиометрично е най-близка до вюстит ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ) със следната кристалохимична формула:



Химичният състав на фазата в точка 16.1.002 е най-близък до стехиометрията на магнетит с примеси от Al, Si, Mg, Ti, Na, S, P, La, Ce и е с кристалохимична формула:



Химичният състав в точка 1.004 в проба 16 е близък до  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (магхемит),  $\text{Cu}_2\text{O}$  и шлаково стъкло.

### 3. Медно-желязооксидна фаза

В някои анализирани точки се установява сложен медно-железен оксид със състав приведен в таблица 5.

Таблица 5.

Химичен състав на медно-желязооксидна фаза по РСМА данни

Проба, анализ	Елемент, %							
	Si	Al	Fe	Ca	Cu	S	La	O
Пр. 14, ан.14.1.002	1,971	0,206	35,695	0,055	26,687	0,152	0,105	35,125

#### 4. Медно-оксидни фази

В изследваните шлаки от района на нах. "Пропаднала вода" (вж. настоящия сборник) са определени медно-оксидните фази с присъствие на мед в различна степен на окисление. В шлаките от металургичен център "Атия" медно-оксидната фаза (ан. 14.1.001 от проба 14 – табл. 6) съответства по стехиометрия на  $Cu^{+2,055}O$  с малко шлаково стъкло. Излишъкът на мед се обяснява с фини включения на самостоятелна мед (Годовиков, 1975). В купритът могат да присъстват 0, n %  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ , S, K и др.

Таблица 6.

Химичен състав на медно-оксидна фаза по РСМА данни

Проба, анализ	Елемент, %						
	Si	Al	Fe	K	Cu	S	O
Пр. 14, ан.14.1.001	0,206	0,112	0,010	0,015	88,775	0,004	10,877

#### 5. Щейнови агрегати

В шлаките в отразена светлина се разкриват нехомогенни микроскопични агрегати ( фиг. 4), съдържащи медни и железни оксидни и сулфидни фази, означавани с металургичната терминология като щейнови. Химичният състав на такива агрегати са представени в таблица 7.

Таблица 7.

Химичен състав на щейнови агрегати по данни от РСМА

Проба, анализ	Елемент, %							
	Si	Al	Fe	Mg	Cu	S	La	O
Пр. 10, ан.10.1.003	0,050	0,073	64,079	0,063	0,603	6,478	0,185	28,470
Пр. 10, ан.10.1.005	0,182	0,335	56,378	–	15,013	1,813	0,084	26,162
Пр. 11, ан.11.1.001	0,093	0,011	9,017	–	66,166	4,646	–	20,067

#### 6. Самостоятелна мед

Във всички изследвани проби се наблюдават макро- и микроскопски сферични капки на самостоятелна мед, в които като примеси се съдържат малки количества от другите компоненти. Състав на такива капка по данни от микросондовия анализ е приведен в таблица 8.

Таблица 8.

Химичен състав на медна капка по данни от РСМА

Проба, анализ	Елемент, %				
	Si	Al	Cu	S	O
Пр. 16, ан.16.1.001	0,227	0,080	98,186	0,057	0,552

### Заклучение

Като резултат от проведените химико-минераложки изследвания на древни шлаки се доказва древна металургична дейност в районите на находища "Коручешме" и

"Росен", както и в околностите на с. Атия (мет. център "Атия"). За добивания метал може да се съди по наличието на макро- и микроскопични сферични капки на свободна мед от преработката на медно-сулфидна суровина, вероятно халкопирит и борнит, за което свидетелстват наличните щейнови капки. В изследваните шлаки са определени фази с високо съдържание на желязо като фаялит и кирщайнит, железно-оксидни (магхемит, вюстит и магнетит) и медно-оксидни (куприт) фази, които са характерни за съвременните шлаки на медодобивната металургия (Ставракева и Стоицева, 1966; Иванов и др., 1967; Михайлова, 2009). Преработката на рудата се е извършвала както на място, в непосредствена близост до рудните жили, така и в металургични центрове, означавани от нас като "Коручешме" и "Атия". Характеристиките на изследваните отпадъчни продукти от топенето на метал подсказват извършването на металодобив с различна степен на извличане на мед, свидетелстващ за постепенно усъвършенстване на металургичния процес и въвеждане на нови технологии.

Откритите при издирванията археологически материали подкрепят направените наблюдения и на този етап на изследване свидетелстват за дълготрайното функциониране на металургичните центрове от първата половина на I хил. пр. Хр. до средата на I хил. сл. Хр. Рудата, използвана за добива на метал, вероятно произхожда от няколко древни мини, локализиращи в близко разположените медни нах. "Коручешме" и "Росен".

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

### Литература

- Годовиков, А. А. *Минералогия*. Изд. Недра, Москва, 1975. - 141 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. Издирвания на археологически обекти в Медни рид. – *Археологически открития и разкопки през 2013 г.* С., 2014. - 653-655.
- Лещаков, П., М. Класнаков. Теренни археологически издирвания в Медни рид. – *Археологически открития и разкопки през 2010 г.* С., 2011. - 582-585.
- 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.
- Черных, Е.Н. *Горное дело и металлургия в древнейшей Болгарии*. С., БАН, 1978. - 387 с.

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