УДК 549.0+669.181.28(470.5)

DOI: 10.35597/2313-545X-2021-7-1-5

МИНЕРАЛОГИЯ СЫРОДУТНЫХ ШЛАКОВ ШУВАКИШСКОГО ЖЕЛЕЗОДЕЛАТЕЛЬНОГО ЗАВОДА (ОКРЕСТНОСТИ Г. ЕКАТЕРИНБУРГА, СВЕРДЛОВСКАЯ ОБЛАСТЬ)

Ю.В. Ерохин, А.В. Захаров, Л.В. Леонова

Институт геологии и геохимии УрО РАН, ул. Академика Вонсовского 15, Екатеринбург, 620016 Россия; erokhin-yu@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 26.01.2021 г., принята к печати 25.02.20201 г.

MINERALOGY OF BLOOMERY SLAGS OF THE SHUVAKISH IRONWORKS PLANT (OUTSKIRTS OF YEKATERINBURG, SVERDLOVSK OBLAST)

Yu.V. Erokhin, A.V. Zakharov, L.V. Leonova

Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, ul. Akademika Vonsovskogo 15, Yekaterinburg, 620016 Russia; erokhin-yu@yandex.ru

Received 26.01.2021, accepted 25.02.20201

Анномация. Изучена минералогия шлаков Шувакишского железоделательного завода, который был расположен на современной северо-западной окраине г. Екатеринбург и действовал во времена правления царя Петра Великого с 1704 по 1716 гг. Шлаки сложены фаялитовым агрегатом со значительным содержанием герцинита и вюстита, а также с постоянным присутствием шариков железа, стекла, лейцита и ферромерриллита. Химический состав породообразующих и рудных минералов установлен с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV фирмы Jeol с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 450 X-Max 80 фирмы Oxford Instruments (ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург). Изученные шлаки являются продуктами сыродутного железоделательного производства. Температура образования шлаков оценивается в 1177 °С, исходя из эвтектической кристаллизации вюстита с фаялитом, которая наблюдается в шлаках. В качестве сырья на Шувакишском заводе плавили болотную руду, которую, по всей видимости, добывали в ближайшем Молебеном болоте, расположенном непосредственно севернее предприятия.

Ключевые слова: Средний Урал, Шувакишский завод, сыродутное производство, минералогия, железо, фаялит.

Abstract. The mineralogy of slags of the Shuvakish ironworks plant is studied. The plant had been operated during the reign of Peter the Great from 1704 to 1716 years and was located within the present-day northwestern outskirts of Yekaterinburg. The slags are composed of fayalite aggregate with a significant content of hercynite and wüstite and contain spherules of iron, glass, leucite and ferromerrillite. The chemical composition of rock-forming and ore minerals is determined on a JSM-6390LV (Jeol) SEM equipped with an INCA Energy 450 X-Max 80 EDS (Oxford Instruments) (Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, Yekaterinburg). The slags formed as a result of bloomery iron production. Their formation temperature is estimated in a range of 1177 °C on the basis of eutectic crystallization of wüstite and fayalite. The Shuvakish plant was supplied with marsh iron ore, which was most likely extracted in the nearest Moleben swamp located to the north from the plant.

Keywords: Central Urals, Shuvakish plant, bloomery production, mineralogy, iron, fayalite.

Для цитирования: Ерохин Ю.В., Захаров А.В., Леонова Л.В. Минералогия сыродутных шлаков Шувакишского железоделательного завода (окрестности г. Екатеринбурга, Свердловская область). Минералогия, 7(1), 66–77. DOI: 10.35597/2313-545X-2021-7-1-5.

For citation: Erokhin Yu.V., Zakharov A.V., Leonova L.V. Mineralogy of bloomery slags of the Shuvakish ironworks plant (outskirts of Yekaterinburg, Sverdlovsk oblast). Mineralogy, 7(1), 66–77. DOI: 10.35597/2313-545X-2021-7-1-5.

Введение

Средний Урал уже более 300 лет является металлургическим центром России, и за столь продолжительный временной период здесь накопилось большое количество техногенных отходов (шлаков). Их изучение является актуальной задачей, т. к. многие шлаки представляют собой потенциальную руду, которую можно дополнительно переработать или сразу использовать как минеральное сырье.

Шлаки старинных металлургических заводов являются наиболее интересными объектами. Многие из заводов давно закрыты, их здания разрушены, местами до основания. Поэтому шлаки зачастую являются единственными (косвенными) свидетелями существования таких заводов и поселений возле них. К примеру, местоположение таких среднеуральских заводов, как Тумашевский, Ницинский, Шувакишский и многих других, было установлено в результате археологических раскопок и определено именно благодаря наличию металлургического шлака. Изучение минералогии шлаков позволяет аргументированно реконструировать технологию выплавки металлов, косвенным образом указывает на то, какие руды использовал завод, применялся ли флюс и какую именно продукцию вырабатывало предприятие. Ответы на эти вопросы археологи обычно ищут в архивах, однако реальный ответ можно получить и при исследовании самих образцов. В настоящей работе мы приводим результаты изучения минералогии сыродутных шлаков Шувакишского железоделательного завода. Цель исследования – реконструировать наиболее вероятную технологию плавления железной руды, ее тип и источник, основываясь на минеральном составе шлаков.

Краткая история объекта

В 1704 г. «по указу Великого Государя Петра I Алексеевича» и по указу из Тобольска «тяглец» Новомещанской слободы Ларион Игнатьев Мясников построил на ручье, который вытекал из оз. Шувакиш и впадал в р. Пышму, небольшой частный сыродутный железоделательный завод. Сыродутный процесс — это старинный способ получения железа из руды с использованием древесного угля в небольших глиняных или каменных печах. Температура в таких печах была недостаточной (в пределах 1100–1350 °C) для выплавления чистого железа (1539 °C), но при частичном

плавлении руды получалась крица — пластичная масса губчатого железа с включениями силикатного шлака. Накопившийся жидкий шлак выпускали из печи через специальное отверстие, а раскаленную крицу извлекали и многократно проковывали для уплотнения пористого металла и очищения от шлака (Округин и др., 2014).

Для плавки железной руды были поставлены малые рукодутные печки и «велено было у Лариона с того железа брать десятый пуд в казну Великого Государя» (Преображенский, 1972; Курлаев, 1993; 2002). В 1706 г. по иску своего кредитора купца Степана Болотова, Ларион с женой и заводом был «отдан в зажив» за 300 рублей, т. е. фактически в рабство, пока не будет отдан долг. В 1708 г. Л.И. Мясников был убит неизвестными, а его жена сдала завод в аренду арамильским крестьянам, работавшим на этом заводе. В 1710 г. во время восстания, башкиры сожгли дотла заводские строения, многие работники погибли или были уведены в плен, был угнан скот. В 1712 г. хозяин С. Болотов продал восстановленный завод нижегородцу Ивану Леонтьеву Маслянице, но летом 1715 г. последнего убили беглые люди. После этого по распоряжению Губернатора, завод был передан работникам Уктусского завода тулянам А. Мингалеву и Е. Ермилову, но уже в 1716 г. завод прекратил свою деятельность, и на момент закрытия им управлял молотовой мастер Уктусского завода М. Пастухов.

Пик активности предприятия, видимо, приходился на 1708–1709 гг., когда здесь работало четыре больших и два малых молота, четверо ручных мехов, а также две печи, расположенные в деревянном амбаре (6 × 3 м). Выплавленные крицы весом до 29 кг ковались в чистое «железо» с использованием одного молота, действующего от поступающей воды с плотины. Плотина состояла из шести клетей длиной 30 м, шириной 6 м и высотой в 21 ряд бревен. Выплавленное железо в виде криц поставлялось на другие заводы, например, на действующий тогда Уктусский завод. Вероятно, руду на завод доставляли из месторождений болотных руд, расположенных на территории Арамильской слободы, но есть данные и об использовании на заводе в качестве сырья бурого железняка (Чупин, 1873; Алексеев, 2001).

Остатки заводского производства обнаружены в 1986 г. В.А. Борзуновым в окрестностях г. Екатеринбурга в 0.5—1 км к северу от заболоченного оз. Шувакиш на правом берегу вытекающего из него ручья Шувакишский Исток. В 1992—1994 гг.

на месте завода были проведены археологические раскопки (Курлаев и др., 1995). Участок местности (120 × 30 м) сейчас сильно изрыт ямами, оставшимися от археологических раскопок. Здесь же установлена одна из опор ЛЭП. Судя по найденному шлаку, обломкам криц и глиняных сопел, производство металла было сыродутным. Прилегающий участок ручья удобен для постройки плотины (высота берегов до 4–5 м, расстояние между ними до 30 м). Вероятно, в XVIII в. здесь была плотина, тем более, что сейчас в этом месте есть невысокая дамба, по которой проходит дорога (Курлаев, 1994; Курлаев и др., 1995).

Методы исследования

Изучение шлаков проведено в Институте геологии и геохимии УрО РАН (г. Екатеринбург). Петрогенные компоненты определены на рентгенофлуоресцентном волновом спектрометре XRF 1800 фирмы Shimadzu, который оснащен мощной (4 кВт) рентгеновской трубкой (Rh-анод), кристаллами-анализаторами ТАР, РЕТ, Ge, LiF (200), а также стабилизатором вакуума, проточно-пропорциональным и сцинтилляционным счетчиками (аналитик Н.П. Горбунова). Потери при прокаливании установлены методом мокрой химии (аналитик Г.С. Неупокоева). К сожалению, из-за большого содержания железа в пробе, отношения окисной и закисной форм железа определено не было.

Химический состав породообразующих и рудных минералов в шлаках определен с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV фирмы Jeol с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 450 X-Max 80 фирмы Oxford Instruments (аналитик Л.В. Леонова). На этом же приборе сделаны фотографии минералов в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE). Для исследований использовались полированные петрографические шлифы, вырезанные из кусочков шлаков.

Результаты исследований

Шлаки Шувакишского завода обнаружены нами в июне 2020 г. северо-западнее г. Екатеринбурга и севернее одноименного озера на правом берегу ручья Шувакишский Исток (рис. 1). В 200 м севернее места находок проходит оживленная кольцевая трасса ЕКАД. На месте расположения завода в 2003 г. краеведами был установлен памятный знак (рис. 2).



Puc. 1. Положение Шувакишского завода (звездочка) на северо-западной окраине г. Екатеринбурга.

По материалам сервиса Яндекс. Карты.

Fig. 1. Position of the Shuvakish plant (asterisk) in the northwestern outskirts of Yekaterinburg.

After materials of Yandex. Maps.



Рис. 2. Памятный знак на месте Шувакишского завода. Фото Ю.В. Ерохина.

Fig. 2. Memorial sign in area of the Shuvakish plant. Photo by Yu.V. Erokhin.

Шлаки обнаружены в небольшой березовой роще (N 56°93′ 68.5″ Е 060°52′75.7″), которая выросла на территории бывшего завода в местах археологических раскопок. Последние имеют вид квадратных углублений (ямы до 0.5 м в глубину) с вывалами почвы по периферии выработок. Многочисленные шлаки хорошо видны благодаря своей бурой окраске и имеют размеры от первых сантиметров до полуметра (рис. 3). Общее количество шлаков оценить достаточно трудно, однако учитывая территорию завода и немного приподнятый характер ландшафта, можно примерно оценить объ-



Рис. 3. Образец шлака, обнаруженный на месте Шувакишского завода.

Фото Ю.В. Ерохина.

Fig. 3. A slag sample found in area of the Shuvakish plant. Photo by Yu.V. Erokhin.

ем шлака от нескольких десятков до сотен тонн. Образцы обладают пористой структурой, при раскалывании содержат большое количество древесного угля и обильную вкрапленность металла. Для изучения было отобрано около 20 образцов шлака. Визуально все они выглядят одинаково, поэтому для исследования было отобрано три наиболее крепких образца.

Отобранные шлаки сложены фаялитовым агрегатом со значительным содержанием герцинита и вюстита, а также постоянным присутствием шариков железа. Химический состав шлака (мас. %): P_2O_5 0.79, SiO_2 22.16, TiO_2 0.30, V_2O_3 0.07,

 ${
m Al_2O_3}$ 7.26, ${
m FeO_{oбщ}}$ 63.00, MgO 1.03, MnO 2.89, CaO 1.17, K₂O 0.63, Na₂O 0.39, сумма 99.69.

 Φ аялит – главный минерал в шлаке, он слагает две генерации: породообразующий гипидиоморфный агрегат (рис. 4, 5а) и скопления мелких зерен в стекле. Фаялит первой генерации резко преобладает количественно и сложен короткопризматическими индивидами размером до 0.5 мм в длину, а вторая генерация представлена ксеноморфными зернами до 40 мкм. Оливин в массе на свежем сколе выглядит черным, а в шлифе окрашен в светло-желтый цвет и обладает слабым плеохроизмом в желтоватых тонах. Минерал содержит большое количество включений герцинита и вюстита. Породообразующий фаялит характеризуется устойчивым составом (табл. 1, ан. 1-4) и содержит примеси MnO (до 4.8 мас. %), MgO (до 3.4 мас. %) и СаО (до 0.6 мас. %). Вблизи включений металла содержание MgO в оливине резко падает до 1.1 мас. %. При пересчете на кристаллохимическую формулу почти все анализы попадают в поле феррогортонолита, т. к. содержат миналы форстерита (до 9 %), тефроита (до 7 %) и кальциооливина (до 2 %). Ксеноморфные зерна в стекле отличаются большим количеством примесей (табл. 1, ан. 5-7) и содержат примеси МпО (до 4.1 мас. %), СаО (до 3.0 мас. %), P₂O₅ (до 0.6 мас. %), Al₂O₃ (до 0.3 мас. %) и TiO₂ (до 0.2 мас. %). Магний в этом оливине полностью отсутствует. При пересчете анализы попадают в поля феррогортонолита и собственно фаялита, т. к. содержат миналы тефроита (до 6 %) и кальциооливина (до 6 %).

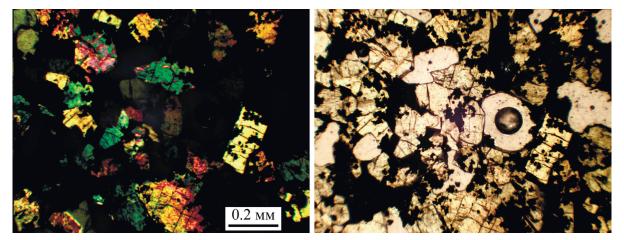


Рис. 4. Структура шлака Шувакишского завода, сложенного агрегатом фаялита с включениями рудных минералов:

а – с анализатором, б – без анализатора. Фото полированного шлифа

Fig. 4. Structure of slag of the Shuvakish plant composed of fayalite aggregate with inclusions of ore minerals: a – with analyzer, δ – without analyzer. Photo of the polished section.

Химический состав фаялита в шлаках Шувакишского завода (мас. %)

Таблица 1 Table 1

Chemical composition of fayalite from slags of the Shuvakish plant (wt. %)

№ п/п	P_2O_5	SiO ₂	TiO ₂	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Сумма			
1	_	30.72	_	_	60.76	4.70	3.44	0.37	100			
2	_	30.41	_	_	61.62	4.75	2.86	0.36	100			
3	_	- 30.32 - - 62.04 4.67 2.55 0.42										
4	_	29.86	_	4.56	1.05	0.56	100					
5	0.33	29.86	_	0.20	64.24	4.00	_	1.38	100			
6	0.33	29.85	0.15	0.32	63.33	3.89	_	2.12	100			
7	0.64	29.74	0.13	_	62.46	4.05	_	2.99	100			
	Кристаллохимические формулы											
1	$(Fe_{1.68}Mg_{0.17}Mn_{0.13}Ca_{0.01})_{1.99}[Si_{1.01}O_{4}]$											
2	$(Fe_{1.71}Mg_{0.14}Mn_{0.13}Ca_{0.01})_{1.99}[Si_{1.01}O_4]$											
3	$(\text{Fe}_{1.72}\text{Mn}_{0.13}\text{Mg}_{0.13}\text{Ca}_{0.02})_{2.00}[\text{Si}_{1.00}\text{O}_4]$											
4	$(Fe_{1.80}Mn_{0.13}Mg_{0.05}Ca_{0.02})_{2.00}[Si_{1.00}O_4]$											
5	$(\text{Fe}_{1.81}\text{Mn}_{0.12}\text{Ca}_{0.05})_{1.98}[(\text{Si}_{1.00}\text{Al}_{0.01}\text{P}_{0.01})_{1.02}\text{O}_4]$											
6	$(Fe_{1.78}Mn_{0.11}Ca_{0.08})_{1.97}[(Si_{1.01}Al_{0.01}P_{0.01})_{1.03}O_4]$											
7		$(\text{Fe}_{1.75}\text{Mn}_{0.12}\text{Ca}_{0.11})_{1.98}[(\text{Si}_{1.00}\text{P}_{0.02})_{1.02}\text{O}_4]$										

Примечание. Анализы 1–4 – породообразующий фаялит, 5–7 – фаялит из стекла. *Note*. Analyses 1–4 – rock-forming fayalite, 5–7 – fayalite from glass.

Химический состав герцинита из шлака (мас. %)

Таблица 2

Table 2

Chemical composition of hercynite from slags (wt. %)

Chemical composition of heregine from stags (we 70)														
№ п/п	SiO ₂	TiO ₂	V_2O_3	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	Сумма				
1	0.82	1.71	_	_	48.03	10.54	38.02	1.47	_	100.59				
2	0.72	2.26	_	_	45.95	12.27	38.01	1.45	_	100.66				
3	0.38	0.36	0.32	0.22	51.50	8.18	36.25	1.49	1.69	100.39				
4	0.50	0.37	0.34	0.68	51.18	8.47	35.85	1.44	1.92	100.75				
5	0.53	0.39	0.44	1.51	50.44	8.27	35.76	1.49	1.90	100.73				
6	0.47	0.30	0.38	2.00	49.96	8.68	35.52	1.45	1.81	100.57				
Кристаллохимические формулы														
1	1 $(Fe^{2+}_{0.96}Mn_{0.04})_{1.00}(Al_{1.70}Fe^{3+}_{0.24}Ti_{0.04}Si_{0.02})_{2.00}O_4$													
2	$(Fe^{2+}_{0.96}Mn_{0.04})_{1.00}(Al_{1.65}Fe^{3+}_{0.28}Ti_{0.05}Si_{0.02})_{2.00}O_4$													
3	$(Fe^{2+}_{0.89}Mg_{0.07}Mn_{0.04})_{1.00}(Al_{1.78}Fe^{3+}_{0.118}V_{0.01}Cr_{0.01}Ti_{0.01}Si_{0.01})_{2.00}O_4$													
4	$(Fe^{2+}_{0.88}Mg_{0.08}Mn_{0.04})_{1.00}(Al_{1.77}Fe^{3+}_{0.18}Cr_{0.02}V_{0.01}Ti_{0.01}Si_{0.01})_{2.00}O_4$													
5	$(Fe^{2+}_{0.88}Mg_{0.08}Mn_{0.04})_{1.00}(Al_{1.75}Fe^{3+}_{0.18}Cr_{0.04}V_{0.01}Ti_{0.01}Si_{0.01})_{2.00}O_4$													
6			$(\text{Fe}^{2+}_{0.88}\text{Mg}_{0.08}\text{Mn}_{0.04})_{1.00}(\text{Al}_{1.73}\text{Fe}^{3+}_{0.19}\text{Cr}_{0.05}\text{V}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{Si}_{0.01})_{2.00}\text{O}_4$											

Примечание. Анализы 1, 2 – включения в породообразующем фаялите, 3–6 – в ассоциации со стеклом. Трехвалентное железо рассчитано по стехиометрии.

Note. Analyses 1, 2 – inclusions in rock-forming fayalite, 3–6 – in assemblage with glass. Ferric iron is recalculated by stoichiometry.

Герцинит является второстепенным минералом шлака и встречается в краевых частях кристаллов фаялита, а также тяготеет к стеклу. Образует изометричные, часто хорошо образованные кристаллы размером до 100 мкм в поперечнике (рис. 5а, б). Содержит только включения железа. По химическому составу минерал может быть разделен на две группы — включения в породообразующем

фаялите (табл. 2, ан. 1, 2) и зерна в ассоциации со стеклом (табл. 2, ан. 3–6). Включения имеют относительно простой состав, они характеризуются более высоким содержанием железа, заметной примесью TiO₂ (до 2.3 мас. %) и полным отсутствием MgO. По результатам кристаллохимического пересчета герцинит содержит миналы магнетита (до 14 %), шпинели (до 5 %) и галаксита (до 4 %). Зер-

Таблица 3

Химический состав вюстита из шлака (мас. %)

Table 3

Chemical composition of wustite from slags (wt. %)

<u>№</u> п/п	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	Сумма	Кристаллохимические формулы
1	0.83	1.13	0.47	96.30	1.27	-	100	$(Fe_{0.96}Mn_{0.01}Ti_{0.01}Al_{0.01}Si_{0.01})_{1.00}O$
2	0.76	1.11	0.78	96.19	1.16	_	100	$(Fe_{0.96}Mn_{0.01}Ti_{0.01}Al_{0.01}Si_{0.01})_{1.00}O$
3	0.67	1.03	0.78	96.37	1.15	_	100	$(Fe_{0.96}Mn_{0.01}Ti_{0.01}Al_{0.01}Si_{0.01})_{1.00}O$
4	0.75	0.79	0.62	96.49	1.23	0.12	100	$(Fe_{0.96}Mn_{0.01}Ti_{0.01}Al_{0.01}Si_{0.01})_{1.00}O$
5	0.87	0.78	0.54	96.63	1.05	0.13	100	$(Fe_{0.96}Mn_{0.01}Ti_{0.01}Al_{0.01}Si_{0.01})_{1.00}O$
6	0.87	0.78	0.48	96.79	1.01	0.07	100	$(Fe_{0.96}Mn_{0.01}Ti_{0.01}Al_{0.01}Si_{0.01})_{1.00}O$

Примечание. Анализы 1-3 – включения в породообразующем фаялите, 4-6 – включения в стекле. *Note*. Analyses 1-3 – inclusions in rock-forming fayalite, 4-6 – inclusions in glass.

Таблица 4

Химический состав лейцита, ферромерриллита и стекла из шлака (мас. %)

Table 4

Chemical composition of leucite, ferromerrillite and glass from slags (wt. %)

№ п/п	P_2O_5	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	SrO	BaO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма		
Лейцит													
1	_	53.39	24.06	1.65	_	_	1.22	_	0.83	18.84	100		
2	_	53.35	23.85	1.76	_	_	1.05	_	0.71	19.27	100		
3	_	53.49	23.58	2.88	_	_	0.66	0.55	0.66	18.17	100		
Ферромерриллит													
4	40.94	3.30	_	6.37	0.66	1.63	_	44.46	2.14	0.50	100		
5	39.60	4.65	_	6.20	0.99	_	_	45.94	2.25	0.37	100		
6	38.72	5.77	_	5.78	0.47	_	_	46.05	2.51	0.70	100		
	Стекло												
7	5.29	40.89	23.34	7.45	0.30	_	0.57	9.36	10.15	2.65	100		
8	9.21	36.66	18.78	8.66	0.35	_	1.13	13.42	9.56	2.24	100		
9	5.28	33.84	15.66	24.43	0.36	_	1.43	5.90	0.93	12.16	100		
10	12.71	37.88	17.33	2.92	_	_	1.00	13.36	1.13	13.67	100		
				Крист	аллохими	ческие фо	рмулы						
1	$ (K_{0.87}Na_{0.06}Fe_{0.05}Ba_{0.02})_{1.00}[Al_{1.04}Si_{1.96}O_{6}] $												
2	$(K_{0.90}Na_{0.05}Fe_{0.05}Ba_{0.02})_{1.02}[Al_{1.03}Si_{1.95}O_{6}]$												
3	$(K_{0.85}Na_{0.05}Fe_{0.09}Ca_{0.02}Ba_{0.01})_{107}[Al_{1.02}Si_{1.96}O_{6}]$												
4	$(Ca_{8.87}Sr_{0.18})_{9.00}(Na_{0.77}K_{0.12})_{0.89}(Fe_{0.99}Mn_{0.10})_{1.09}[(P_{6.41}Si_{0.61})_{7.02}O_{28}]$												
5	$Ca_{9,02}(Na_{0.80}K_{0.09})_{0.89}(Fe_{0.95}Mn_{0.15})_{1.10}[(P_{6.14}Si_{0.85})_{6.90}O_{28}]$												
6	$Ca_{8.98}(Na_{0.89}K_{0.16})_{1.05}(Fe_{0.88}Mn_{0.07})_{0.95}[(P_{5.97}Si_{1.05})_{7.02}O_{28}]$												

на герцинита в ассоциации со стеклом имеют более сложный состав, характеризуются меньшим содержанием железа, большей глиноземистостью и высоким количеством примесей. Из значимых примесей можно отметить присутствие ${\rm Cr_2O_3}$ (до 2.0 мас. %), MgO (до 1.9 мас. %) и MnO (до 1.5 мас. %). По результатам кристаллохимических пересчетов герцинит содержит миналы магнетита (до 10 %), шпинели (до 8 %), галаксита (до 4 %) и хромита (до 3 %).

Вюстит так же, как и герцинит, является второстепенным минералом, образуя обильные изометричные или скелетные включения в фаялите и в матрице стекла (рис. 56–г). В оливине встречаются каплевид-

ные ориентированные включения оксида железа. Размер зерен вюстита резко варьирует от 100—120 мкм (включения в оливине) до первых микрометров (мелкие каплевидные выделения в виде структур распада в стекле и оливине). Минерал сильномагнитный и на срезе в шлифах быстро окисляется на воздухе. По составу (табл. 3) полностью соответствует вюститу и содержит не более 4 % примесей. Из значимых примесей можно упомянуть МпО (до 1.3 мас. %) и TiO₂ (до 1.1 мас. %). Вюстит из включений в фаялите более титанистый и марганцовистый, а вюстит из стекла содержит небольшую, но устойчивую примесь СаО (до 0.1 мас. %).

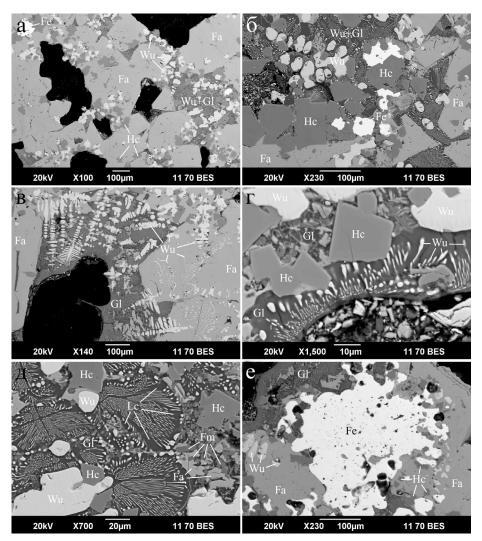


Рис. 5. Минералы шлаков Шувакишского завода (BSE фото):

а – агрегат фаялита (Fa) с порами (черное) и включениями герцинита (Hc), вюстита (Wu), железа (Fe) и стекла (Gl); б – зерна герцинита с включениями железа, отделяющие агрегат фаялита от вюстита и стекла; в – скелетные кристаллы и капли вюстита в фаялите и стекле; г – кристаллы герцинита и выделения вюстита в разнородном стекле; д – включения ферромерриллита (Fm) и лейцита (Lc) в стекле; е – включение железа в агрегате фаялита и герцинита.

Fig. 5. Minerals of slags of the Shuvakish plant (BSE images):

a – aggregate of fayalite (Fa) with pores (black) and inclusions of hercynite (Hc), wüstite (Wu), iron (Fe) and glass (Gl); δ – hercynite grains with inclusions of iron, which divide the fayalite aggregate from wüstite and glass; B – skeletal crystals and droplets of wüstite in fayalite grains and glass; Γ – hercynite crystals and wüstite grains in heterogeneous glass; Γ – hercynite crystals and wüstite grains in heterogeneous glass; Γ – hercynite crystals and wüstite grains in heterogeneous glass; Γ – hercynite crystals and wüstite grains in heterogeneous glass; Γ – hercynite crystals and wüstite grains in heterogeneous glass; Γ – hercynite crystals and wüstite grains in heterogeneous glass; Γ – hercynite crystals and wüstite grains in heterogeneous glass; Γ – hercynite crystals and wüstite grains in heterogeneous glass; Γ – hercynite crystals and wüstite grains in heterogeneous glass; Γ – hercynite crystals and wüstite grains in heterogeneous glass; Γ – hercynite crystals and wüstite grains in heterogeneous glass; Γ – hercynite crystals and wüstite grains in heterogeneous glass; Γ – hercynite crystals and wüstite grains in heterogeneous glass; Γ – hercynite crystals and wüstite grains in heterogeneous glass; Γ – hercynite crystals and wüstite grains in heterogeneous glass; Γ – hercynite crystals and wüstite grains in heterogeneous glass; Γ – hercynite crystals and wüstite grains in heterogeneous glass; Γ – hercynite crystals and wüstite grains in heterogeneous glass; Γ – hercynite crystals and wüstite grains in heterogeneous glass; Γ – hercynite crystals and wüstite grains in heterogeneous glass; Γ – hercynite crystals and Γ – hercynite crystals an

Лейцит встречается исключительно в стекле, где образует изометричные и слабо удлиненные индивиды, размером до 50 мкм в длину (рис. 5д). В ВЅЕ-режиме он похож на стекло, но отличается тем, что не содержит включений. По химическому составу (табл. 4, ан. 1−3) минерал близок теоретическому составу (мас. %) − K_2 O 21.58, Al_2O_3 23.36, SiO_2 55.06. Из примесей отмечены FeO (до 2.9 мас. %), ВаО (до 1.2 мас. %), Na_2O (до 0.8 мас. %) и CaO (до 0.6 мас. %). По результатам кристаллохимических

пересчетов видно, что в позиции калия существует дефицит, который, по всей видимости, компенсируется примесными элементами..

Ферромерриллит так же, как и лейцит, встречается исключительно в стекле, где слагает хорошо образованные короткопризматические индивиды размером до 30 мкм в длину (рис. 5д). Он ассоциирует с ксеноморфным фаялитом, который обрастает идиоморфные кристаллы фосфата и их сростки. Именно этот оливин содержит примесь P_2O_5

(до 0.6 мас. %). Индивиды фосфата не содержат каких-либо минеральных включений. Они имеют достаточно устойчивый и необычный химический состав (табл. 4, ан. 4–6), который пересчитывается на формулу ферромерриллита — $\text{Ca}_{9}\text{NaFe}^{2+}(\text{PO}_{4})_{7}$. Минерал также содержит SiO_{2} (до 5.8 мас. %), SrO (до 1.6 мас. %), MnO (до 1.0 мас. %) и K_{2}O (до 0.7 мас. %).

Стекло встречается по всей матрице шлака в интерстициях индивидов фаялита и составляет до 10–15 об. % породы. Выделения стекла всегда имеют неправильную ксеноморфную форму и достигают размеров до 0.4 мм. Визуально стекло окрашено в черный цвет, вероятно, за счет обильной вкрапленности мельчайших включений вюстита и других минералов (герцинита, лейцита, фаялита и ферромерриллита). В BSE-режиме (рис. 5в-д) стекло выглядит неоднородным и пятнистым, что отражается и в виде разнородного химического состава (табл. 4, ан. 7–10). По составу стекло делится на два типа – натровое и калиевое при общем содержании щелочей от 11 до 15 мас. %. Стекло постоянно содержит примеси Р₂О₅ (до 12.7 мас. %) и ВаО (до 1.4 мас. %).

Железо образует крупные ксеноморфные, местами губчатые выделения размером до 1 см. На срезе оно имеет белый цвет с металлическим блеском и со временем ржавеет. В ВЅЕ-режиме (рис. 5а, б, е) железо выглядит самым ярким на фоне остальных минералов, но содержит большое количество включений, в основном, фаялита и, реже, герцинита. По составу оно чистое с небольшими примесями Сг (0.25–0.63 мас. %) и Si (0.30–0.77 мас. %). В отдельных зернах и на участках крупных скоплений железо не содержит примесей.

Обсуждение результатов

Минералого-геохимические черты шлаков. Полученные данные по химическому и минеральному составу шлака Шувакишского завода позволяют говорить о том, что предприятие занималось выплавкой чистого железа с небольшим количеством примесей, хотя обычно при сыродутном процессе металл получался более загрязненным (Buchwald, 2005). Минеральный состав фаялитового шлака Шувакишского завода хорошо сопоставляется с другими сыродутными шлаками железоделательного производства (Округин и др., 2014; Stepanov et al., 2020; Portillo-Blanco et al., 2020). Так, шувакишский фаялит имеет общие черты химического состава с

фаялитом из шлаков Мариинского железоделательного завода (Свердловская область), который действовал южнее г. Ревды с 1793 по 1911 гг. (Козлов и др., 2011). При этом шувакишский оливин резко отличается от своих аналогов из шлаков Среднеуральского медеплавильного (Ерохин, Козлов, 2010) и Режевского никелевого (Ерохин, 2012) заводов, но хорошо коррелирует с фаялитом из шлаков сыродутного железоделательного производства (Округин и др., 2014; Stepanov et al., 2020; Portillo-Blanco et al., 2020).

Герцинит является редким минералом для металлургических шлаков и на среднеуральских заводах он установлен в отходах Мариинского железоделательного (Козлов и др., 2011) и Режевского никелевого (Ерохин, 2012) заводов. В обоих случаях он встречался как очень редкий минерал, который приурочен исключительно к скоплениям хромита.

Вюстит, являясь крайне редким природным минералом, в техногенных образованиях и в шлаках, наоборот, встречается часто. Он отмечался в «черных блоках» горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (Чесноков, Щербакова, 1991) и отходах Мариинского железоделательного завода (Козлов и др., 2011). Включения и скелетные кристаллы вюстита в матрице фаялита часто встречаются в продуктах (шлаках) древних железоделательных металлургических производств на территории современной Европы (Buchwald, 2005).

Лейцит является редким минералом металлургических шлаков, и в отходах среднеуральских заводов не описывался. Минерал встречался в продуктах плавления полиметаллических (Warchulski et al., 2016) и свинцово-серебряных (Ströbele et al., 2010) руд, при переплавлении песка в древних погребальных кострах (Artemyev et al., 2018) и в шлаках сыродутных железоделательных производств (Selskiené, 2007; Kramar et al., 2015).

Ферромерриллит открыт относительно недавно в так называемых «марсианских» метеоритах (Britvin et al., 2016). Он является железистым аналогом мерриллита, гораздо более широко распространенного фосфата из обыкновенных хондритов и других внеземных образований. В металлургических шлаках ферромерриллит еще не описывался, хотя во многих публикациях, посвященных сыродутному железоделательному производству, часто упоминались фосфатные фазы, не определенные до минерального вида (Selskiené, 2007; Kramar et al., 2015).

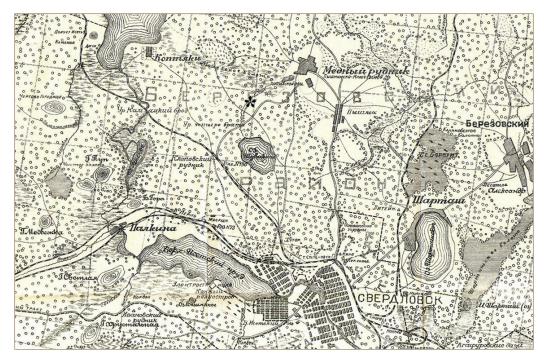


Рис. 6. Положение Шувакишского завода (звездочка) в окрестностях г. Екатеринбурга на карте 1924 г., по (Быков, 1924).

Fig. 6. Position of the Shuvakish plant (asterisk) in the outskirts of Yekaterinburg in a map of 1924, after (Bykov, 1924).

Температура образования сыродутных шлаков Шувакишского завода оценивается в 1177 °С, исходя из эвтектической кристаллизации вюстита с фаялитом (Bowen, Schairer, 1932 и др.), признаки которой (ориентированные включения оксида железа в оливине) отмечались нами в изученных образцах.

Источник и состав руды. Археологи указывают на то, что на предприятии плавили болотную руду, но имеются данные и об использовании на заводе в качестве сырья бурого железняка (Чупин, 1873; Алексеев, 2001). Известно, что болотная руда на 60-70 % состоит из лимонита, поэтому сырьем в любом случае был бурый железняк. Шлаки Шувакишского завода характеризуются повышенным содержанием Р, Са и щелочей, т. е. тех компонентов, которые в избытке отмечаются в болотной руде. И хотя некоторые археологи объясняют присутствие Na и K в шлаке их переходом из древесного угля (Pleiner, 2000), это противоречит минеральному составу болотной руды, где, наряду с бурым железняком, присутствуют глины монтмориллонитового ряда, кварц с полевым шпатом (песок) и органические остатки (см., например, Кулешевич и др., 2010). При этом глина практически всегда содержит Са и щелочи (Булах, 1999). Высокое содержание Мп в породообразующем фаялите и самом шлаке также говорит об использовании в качестве сырья болотной руды, т. к. именно в ней количество MnO может достигать 1.1 % (Асочакова, Коноваленко, 2010). Повышенное содержание Mn характерно для сыродутных железоделательных шлаков (Округин и др., 2014; Portillo-Blanco et al., 2020).

Транспортировка руды. Археологи указывают на то, что руда на завод доставлялась с месторождений болотной руды на территории Арамильской слободы (Чупин, 1873; Алексеев, 2001). По прямой линии расстояние от места расположения Шувакишского завода до г. Арамиль (основан в 1675 г.) составляет примерно 32 км, но это – если по прямой и через г. Екатеринбург, который был основан только в 1723 г. Дорога от г. Арамиля, по всей видимости, шла через Уктусский завод (основан в 1702 г.) далее до села Шарташ (1672 год основания) и до деревни Пышма (основана в 1701 г.), и составляла примерно 40-45 км. Единственным видом перевозок на тот момент был гужевой транспорт. Скорость проезда груженой телеги обычно не превышала 3-4 км в час (с учетом плохой дороги и того меньше), т. к. извозчик обычно шел рядом с повозкой. Из этого следует, что груженая телега проделала бы весь путь примерно за 10-11 часов, что является экономически невыгодным.

Наоборот, в то время основным фактором постановки завода на Урале была близость ресурсов – лес-

ных (дровяных), водных (плотина) и сырьевых (руда). Прекрасным примером является Алапаевский железоделательный завод, который был также основан в 1704 г., и лимонитовая руда для него добывалась в Кокуйском руднике (ныне Кокуйская яма в центре г. Алапаевска), расположенном в 350 м от завода. На карте окрестностей г. Свердловска 1924 г. видно, что Шувакишский завод стоял на южном берегу Молебеного болота в районе дер. Пышма (рис. 6) и, с большой долей вероятности, болотную руду добывали именно здесь. Как известно, болотная руда формируется во всех болотах и содержит от 20 до 60 % окиси железа (см., например, Асочакова, Коноваленко, 2010). Следы добычи руды на Молебеном болоте не сохранились, т. к. в советское время здесь добывался торф, и на данный момент существенная часть территории бывшего болота находится под садовыми участками.

Выволы

Таким образом, впервые изучена минералогия шлаков Шувакишского железоделательного завода, действовавшего в петровские времена. Установлено, что они сложены фаялитовым агрегатом со значительным содержанием герцинита и вюстита. Шлаки содержат шарики железа, а также стекло, лейцит и ферромерриллит. Последний ранее в шлаках не описывался и, по всей видимости, может быть широко распространен в подобных металлургических отходах. Изученные шлаки образовались в результате сыродутного железоделательного производства. Температура образования данных шлаков оценивается в 1177 °C, исходя из эвтектической (одновременной) кристаллизации вюстита с фаялитом. В качестве сырья на Шувакишском заводе плавили болотную руду, которую, по всей видимости, добывали в ближайшем Молебеном болоте, расположенном непосредственно севернее предприятия.

Литература

Алексеев В.В. (2001) Металлургические заводы Урала XVII–XX вв. Энциклопедия. Екатеринбург, Академкнига, 536 с.

Асочакова Е.М., Коноваленко С.И. (2010) К геохимии оолитовых и болотных железных руд Томской области. *Вестник Томского государственного университета*, (341), 222–225.

Булах А.Г. (1999) Общая минералогия. Изд. второе, испр. и переработ. СПб, СПБГУ, 356 с.

Быков В.М. (1924) Свердловск — столица Урала. Справочник-путеводитель на 1925 г. Свердловск, Уралкнига, 230 с.

Ерохин Ю.В. (2012) Минералогия шлаков Режевского никелевого завода. *Минералогия техногенеза*, (13). Миасс, ИМин УрО РАН, 50–64.

Ерохин Ю.В., Козлов П.С. (2010) Фаялит из шлаков Среднеуральского медеплавильного завода (г. Ревда). *Минералогия техногенеза*, (11). Миасс, ИМин УрО РАН, 32–40.

Козлов П.С., Ерохин Ю.В., Козлова И.В. (2011) Фаялитовые шлаки Мариинского передельного завода. *Минералогия техногенеза*, (12). Миасс, ИМин УрО РАН, 39–50.

Кулешевич Л.В., Ларькина Н.Ю., Инина И.С. (2010) Минералы железа в коллекции музея геологии докембрия: лимонитовые и гематитовые руды Карелии. *Геология и полезные ископаемые Карелии. Сборник научных трудов.* Петрозаводск, КарНЦ РАН, (13), 131–138.

Курлаев Е.А. (1993) Металлургические заводы Среднего Урала XVII – начала XVIII в. (предварительные итоги исследования памятников промышленной археологии). Памятники древней культуры Урала и Западной Сибири. Сборник научных трудов. Екатеринбург, Наука, 223–234.

Курлаев Е.А. (1994) Исследование Шувакишского завода и проблемы промышленной археологии. *Ползуновские чтения. Тезисы конференции*. Екатеринбург, Банк культурной информации, 33–36.

Курлаев Е.А. (2002) Археологическое исследование Шувакишского железоделательного завода начала XVIII века. *Уральский исторический вестник*, (8), 164–183.

Курлаев Е.А., Костоглоу П.Л., Коронеос К.П. (1995) Исследования остатков Шувакишского и Тумашевского заводов в 1994 г. *Ежегодник Научно-исследовательского института русской культуры-1994*. Екатеринбург, УрГУ, 129–131.

Округин А.В., Васильева А.Е., Дьячковский А.В. (2014) О минеральном и химическом составе старого кустарного Якутского железа. *Наука и техника в Якутии*, (26), 22–26.

Преображенский А.А. (1972) Урал и Западная Сибирь в конце XVI – начале XVIII в. М., Наука, 372 с.

Чесноков Б.В., Щербакова Е.П. (1991) Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). М., Наука, 152 с.

Чупин Н.К. (1873) Географический и статистический словарь Пермской губернии. Пермь, 415 с.

Artemyev D.A., Ankushev M.N., Blinov I.A., Kotlyarov V.A., Lukpanova Ya.A. (2018) Mineralogy and origin of slags from the 6th kurgan of the Taksay 1 burial complex, Western Kazakhstan. *Canadian Mineralogist*, **56**, 883–904.

Bowen N.L., Schairer J.F. (1932) The system FeO – SiO₂. *American Journal Science*, **24**, 117–213.

Britvin S.N., Krivovichev S.V., Armbruster T. (2016) Ferromerrillite, $Ca_9NaFe^{2+}(PO_4)_7$, a new mineral from the Martian meteorites, and some insights merrillite-tuite transformation in shergottites. *European Journal of Mineralogy*, **28**, 125–136.

Buchwald V.F. (2005) Iron and steel in ancient times. *The Royal Danish Academy of Sciences and Letters*. Copenhagen, 372 p.

Kramar S., Lux J., Pristacz H., Mirtič B., Rogan-Šmuc N. (2015) Mineralogical and geochemical characterization of Roman slag from the archaeological site near Mošnje (Slovenia). *Materials and technology*, **49**(3), 343–348.

Pleiner R. (2000) Iron in archaeology: The European bloomery smelters. Archeologický ústav AVČR, 400 p.

Portillo-Blanco H., Zuluaga M.C., Ortega L.A., Alonso-Olazabal A., Cepeda-Ocampo J.J., Salce-do A.M. (2020) Mineralogical characterization of slags from the Oiola Site (Biscay, Spain) to assess the development in bloomery iron smelting technology from the Roman Period to the Middle Ages. *Minerals*, 10, 321.

Selskiené A. (2007) Examination of smelting and smithing slags formed in bloomery iron-making process. *Chemija*, **18**(2), 22–28.

Stepanov I., Borodianskiy K., Eliyahu-Behar A. (2020) Assessing the quality of iron ores for bloomery smelting: laboratory experiments. *Minerals*, **10**, 33.

Ströbele F., Wenzel T., Kronz A., Hildebrandt L.H., Markl G. (2010) Mineralogical and geochemical characterization of high-medieval lead-silver smelting slags from Wiesloch near Heidelberg (Germany) – an approach to process reconstruction. *Archeology Anthropology Sciences*, 2, 191–215.

Warchulski R., Gaweda A., Janeczek J., Kadziolka-Gawel M. (2016) Mineralogy and origin of coarse-grained segregations in the pyrometallurgical Zn-Pb slags from Katowice-Welnowiec (Poland). *Mineralogy and Petrology*, 110, 681–692.

References

Alekseev V.V. (2001) [Metallurgical factories of the Urals XVII–XX centuries. Encyclopedia]. Yekaterinburg, Academkniga, 536 p. (in Russian)

Artemyev D.A., Ankushev M.N., Blinov I.A., Kotlyarov V.A., Lukpanova Ya.A. (2018) Mineralogy and origin of slags from the 6th kurgan of the Taksay 1 burial complex, Western Kazakhstan. *Canadian Mineralogist*, **56**, 883–904.

Asochakova E.M., Konovalenko S.I. (2010) [Geochemistry of oolitic and swamp iron ores of the Tomsk region]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta [Bulletin of Tomsk State University], (341), 222–225. (in Russian)

Bowen N.L., Schairer J.F. (1932) The system FeO–SiO₂. *American Journal Science*, **24**, 117–213.

Britvin S.N., Krivovichev S.V., Armbruster T. (2016) Ferromerrillite, Ca₉NaFe²⁺(PO₄)₇, a new mineral from the Martian meteorites, and some insights merrillite-tuite transformation in shergottites. *European Journal of Mineralogy*, **28**, 125–136.

Buchwald V.F. (2005) Iron and steel in ancient times. *The Royal Danish Academy of Sciences and Letters*. Copenhagen, 372 p.

Bulakh A.G. (1999) [General mineralogy. Second edition]. St. Petersburg, SPbGU, 356 p. (in Russian)

Bykov V.M. (1924) [Sverdlovsk is the capital of the Urals. Guidebook for 1925 years]. Sverdlovsk, Uralkniga, 230 p. (in Russian)

Chesnokov B.V., Shcherbakova E.P. (1991) [Mineralogy of burnt dumps of the Chelyabinsk coal basin (experience of mineralogy of technogenesis)]. Moscow, Nauka, 152 p. (in Russian)

Chupin N.K. (1873) [Geographical and statistical dictionary of the Perm province]. Perm, 415 p. (in Russian)

Erokhin Yu.V. (2012) [Mineralogy of slags of the Rezh nickel plant]. *Mineralogiya tekhnogeneza [Mineralogy of technogenesis]*, (13). Miass, IMin UrO RAN, 50–64. (in Russian)

Erokhin Yu.V., Kozlov P.S. (2010) [Fayalite from slags of the Central Urals copper melting plant (Revda)]. *Mineralogiya tekhnogeneza [Mineralogy of technogenesis]*, (11). Miass, IMin UrO RAN, 32–40. (in Russian)

Kozlov P.S., Erokhin Yu.V., Kozlova I.V. (2011) [Fayalite slags of the Mariinsky processing plant]. *Mineralogiya tekhnogeneza [Mineralogy of technogenesis]*, (12). Miass, IMin UrO RAN, 39–50. (in Russian)

Kramar S., Lux J., Pristacz H., Mirtič B., Rogan-Šmuc N. (2015) Mineralogical and geochemical characterization of Roman slag from the archaeological site near Mošnje (Slovenia). *Materials and technology*, **49**(3), 343–348.

Kuleshevich L.V., Larkina N.Yu., Minina I.S. (2010) [Iron minerals in the collection of the Museum of Precambrian Geology: limonite and hematite ores of Karelia]. Geologiya i poleznyye iskopayemyye Karelii. Sbornik nauchnykh trudov [Geology and mineral deposits of Karelia. Collection of scientific papers]. Petrozavodsk, KarNTs RAN, (13), 131–138. (in Russian)

Kurlaev E.A. (1993) [Metallurgical plants of the Middle Urals of the 17th–early 18th centuries (preliminary results of study of monuments of industrial archeology)]. Pamyatniki drevney kul'tury Urala i Zapadnoy Sibiri. Sbornik nauchnykh trudov [Monuments of ancient culture of the Urals and Western Siberia. Collection of scientific papers]. Yekaterinburg, Nauka, 223–234. (in Russian)

Kurlaev E.A. (1994) [Study of the Shuvakish plant and problems of industrial archeology]. *Polzunovskiye chteniya*. *Tezisy konferentsii [Polzunov readings. Conference abstracts]*. Yekaterinburg, Bank kulturnoy informatsii, 33–36. (in Russian)

Kurlaev E.A. (2002) [Archeological study of the Shuvakish iron plant of the beginning of the 18th century]. *Ural'skiy istoricheskiy vestnik [Urals Historical Bulletin]*, (8), 164–183. (in Russian)

Kurlaev E.A., Kostoglou P.L., Koroneos K.P. (1995) [Study of relics of the Shuvakish and Tumashevsky plants in 1994 year]. *Yezhegodnik Nauchno-issledovatel'skogo instituta russkoy kul'tury-1994 [Yearbook of the Research Institute of Russian Culture-1994]*, Yekaterinburg, UrGU, 129–131. (in Russian)

Okrugin A.V., Vasilyeva A.E., Dyachkovsky A.V. (2014) [Mineral and chemical composition of the old homemade Yakut iron]. *Nauka i tekhnika v Yakutii [Science and technology in Yakutia]*, (26), 22–26. (in Russian)

Pleiner R. (2000) Iron in archaeology: The European bloomery smelters. Archeologický ústav AVČR, 400 p.

Portillo-Blanco H., Zuluaga M.C., Ortega L.A., Alonso-Olazabal A., Cepeda-Ocampo J.J., Salce-do A.M. (2020) Mineralogical characterization of slags from the Oiola Site (Biscay, Spain) to assess the development in bloomery iron smelting technology from the Roman Period to the Middle Ages. *Minerals*, 10, 321.

Preobrazhensky A.A. (1972) [Urals and Western Siberia in the late 16th–early 18th centuries]. Moscow, Nauka, 372 p. (in Russian)

Selskiené A. (2007) Examination of smelting and smithing slags formed in bloomery iron-making process. *Chemija*, **18**(2), 22–28.

Stepanov I., Borodianskiy K., Eliyahu-Behar A. (2020) Assessing the quality of iron ores for bloomery smelting: laboratory experiments. *Minerals*, **10**, 33.

Ströbele F., Wenzel T., Kronz A., Hildebrandt L.H., Markl G. (2010) Mineralogical and geochemical characterization of high-medieval lead-silver smelting slags from Wiesloch near Heidelberg (Germany) – an approach to process reconstruction. *Archeology Anthropology Sciences*, **2**, 191–215.

Warchulski R., Gaweda A., Janeczek J., Kadziolka-Gawel M. (2016) Mineralogy and origin of coarse-grained segregations in the pyrometallurgical Zn-Pb slags from Katowice-Welnowiec (Poland). *Mineralogy and Petrology*, 110, 681–692.