

CHARAKTERIZACE ŽELEZÁŘSKÝCH STRUSEK Z POKUSNÉ TAVBY REALIZOVANÉ TECHNICKÝM MUZEEM V BRNĚ V ROCE 2012

Radovan Svoboda, Zdeněk Dolníček, Karel Malý

V práci byla provedena charakterizace variability fázového složení, chemického složení jednotlivých fází a základních fyzikálních vlastností železářských strusek, získaných při pokusné tavně Technickým muzeem v Brně v roce 2012. Pro analýzu fázového složení strusek byly použity metody polarizační mikroskopie a elektronové mikrosondy. K podrobnému studiu bylo vybráno pět makroskopicky odlišných strusek. Strusky jsou kompozičně značně heterogenní. Převažujícími fázemi jsou olivín, sklo a wüstit, ale jejich poměry se v jednotlivých struskách velmi liší. Olivíny jsou téměř čisté fayality a jejich chemismus se v porovnání s historickými struskami z různých lokalit téměř shoduje. Chemické složení skelné fáze je značně heterogenní, podstatnou složkou jsou SiO_2 , FeO , Al_2O_3 , CaO a K_2O . Analýza chemismu spinelidu u jedné ze strusek prokázala, že se jedná o magnetit s 24 % hercynitu.

Klíčová slova: výroba železa – železářské strusky – strusky – fayalit – wüstit

CHARACTERIZATION OF IRON SLAGS FROM TECHNICAL MUSEUM IN BRNO EXPERIMENTAL SMELTING IN 2012

Characterization of variability of the phase composition, chemical composition of individual phases and basic physical properties of iron slags, obtained during the experimental smelting conducted by the Technical museum in Brno in 2012, has been carried out in this study. Methods of polarized light microscopy and electron microprobe have been used to analyze the phase composition of slags. Five macroscopically different slags have been chosen for a detailed analysis. The composition of slags is considerably heterogeneous. Major phases are olivine, glass and wüstite but their contents in the individual slag samples are very different. Olivines are almost pure fayalites and their chemical composition is almost identical in comparison with historical slags from various locations. The chemical composition of the glass phase is very heterogeneous, major components are SiO_2 , FeO , Al_2O_3 , CaO and K_2O . The chemical composition of spinelide has been analysed in one of the slags. It has been proved that it is magnetite containing 24 mol. % of hercynite.

Key words: iron production – iron slag – slag – fayalite – wüstite

Metalurgické strusky představují cenný zdroj informací o starých, dnes již často zaniklých technologiích výroby kovů. Často jsou jediným vodítkem k určení technologického procesu a provenience zpracovávané suroviny. Fázové a chemické složení strusek závisí na mnoha faktorech, což se obvykle projevuje značnou variabilitou i ve složení strusek pocházejících z jednoho a téhož archeologického objektu. Interpretace výsledků analýz archeologického materiálu tak nebývá vždy jednoznačná.

V květnu 2012 byly ve Staré huti u Adamova, externí památce Technického muzea v Brně, realizovány pokusné tavně železa v historických pecích – replikách slovanských pecí s tenkou hrudí ([http://www.starahut.com/Clanky/Experimenty 2012.pdf](http://www.starahut.com/Clanky/Experimenty%202012.pdf)) a následně byly z těchto taveb odebrány vzorky železářských strusek. Experimentální tavně probíhaly za známých podmínek (kvalita výchozích surovin, složení vsázky, postup výroby, typ hutnické pece) a cílem analýz prezentovaných v tomto příspěvku je posoudit, nakolik se mezi jednotlivými vzorky strusek projevuje variabilita v minerálním složení strusek či v chemickém složení jednotlivých fází.

Na stavbu pecí, jež byla zahájena 28. 4. 2012, bylo zakoupeno 450 kg keramické hlíny. Pro pokusné tavně byly postaveny dvě pece s tenkou

hrudí. Hlavní část pece se vykopala v jílovém základu, pouze hrudí část pece se vymodelovala. Nistěj pece byla mělká a plynule přecházela v zužující se šachtu. Na první pec bylo spotřebováno 130 kg keramické hlíny (DL – šamotová hlína zakoupená v Pávek Keramika), na druhou pec 100 kg. Obě pece dosahovaly výšky 850 mm. Manipulaci v prostoru pece umožňoval rozměrný otvor tvaru podkovy, který se po dobu tavně uzavřel dyznovým panelem, kterým byl přiváděn dovnitř vzduch z měchů.

Pro pokusné tavně byla použita kombinace hematitové rudy (zakoupená v Královopolské slévárně) a limonitové rudy (získaná sběrem v okolí mezi obcemi Mokrý a Podolí na jižním okraji Moravského krasu). Původ a složení použité hematitové rudy se již zpětně nepodařilo zjistit. Limonitová ruda byla podrobně zkoumána a bylo zjištěno, že obsahovala 80 % oxidů železa (Fojt 2008).

Samotná tavně probíhala klasickým třífázovým postupem. V první fázi se pec připravovala pro redukci plynulým rozhoříváním, ve druhé fázi se rovnoměrně přidávalo dřevěné uhlí a železná ruda a během třetí fáze pec dohořovala a vsázky rudy dále nepokračovaly ([http://www.starahut.com/Clanky/Experimenty 2012.pdf](http://www.starahut.com/Clanky/Experimenty%202012.pdf)). Získané údaje o průběhu tavně jsou shrnuty v tab. 1.

Datum tavby	9. 5. 2012	10. 5. 2012	11. 5. 2012
Označení tavby	J-12-01	J-12-02	J-12-03
Doba předehřevu [h]	1:20	1:20	1:22
Doba aktivního chodu pece [h]	6	7:53	5:54
Doba pasivního chodu pece [h]	1	1:25	2
Spotřeba dřevěného uhlí [kg]	20	21	18
Množství vsazené rudy [kg]	20	21	18,5
Limonit [kg]	6,5	10,5	9,25
Hematit [kg]	13,5	10,5	9,25
Objem pece [l]	55	50	55
Výška pece [cm]	85	85	85
Odpichy [počet]	4	5	4
Výnos [kg]	2,94	2,56	2,96

Tab. 1: Parametry jednotlivých taveb v pecích s tenkou hrudí konaných v roce 2012. (<http://www.starahut.com/Clanky/Experimenty 2012.pdf>)

MATERIÁL A METODIKA

Pro bližší studium bylo dodáno osm kusů strusek. Vzhledem ke skutečnosti, že autoři tohoto příspěvku nebyli osobně přítomni odběru vzorků, níže uvedené hodnocení původu jednotlivých vzorků strusek (odpichová × nístějová) bylo provedeno až dodatečně na základě morfologie a texturních znaků. K podrobným analýzám bylo vybráno pět typických kusů strusek, které se od sebe co nejvíce makroskopicky lišily (Obr. 1).

Struska č. 1 je odpichovou struskou. Charakteristický je pro ni plochý tvar, černošedé zbarvení a matný lesk. Na průřezu se jeví jako velmi pórovitá a na povrchu lze spatřit značné znečištění cizími příměsemi v podobě křemenných zrn.

Struska č. 2 vznikla po odpichu z pece a je mnohem méně znečištěná cizími příměsemi než struska č. 1. Struska je šedočerné barvy s matným leskem. Na průřezu jsou opět hojné póry, spíše však menší velikosti než u předchozí strusky.

Struska č. 3 je sklovitá struska, značně znečištěná křemennými zrny. Její tvar je nepravidelný a na řezu se jeví jako velmi porézní a nehomogenní. Na povrchu je silně členitá a ostrohranná. Pravděpodobně se jedná o nístějovou strusku.

Šedočerná struska č. 4 je nepravidelného tvaru. Na povrchu má připečené částice dřevěného uhlí, přepálené hlíny a drobná zrnka křemene. Struska vznikla utužením uvnitř pece.

Struska č. 5 vznikla při odpichu z pece a je mnohem pevnější i méně pórovitá než předešlé vzorky. Místy lze spatřit na povrchu připečené nečistoty v podobě přepálené hlíny.

U vybraných strusek byla nejprve změřena magnetická susceptibilita na kapamůstku KLY-4S (fa. AGICO). Pro měření bylo ze strusek odebráno několik drobných úlomků, tak aby se jejich celková hmotnost pohybovala okolo 10 g. Hustota byla stanovena pomocí pyknometru. Z každého vzorku byly zváženy drobné úlomky (velikost byla omezena hrdlem pyknometru na cca 3 mm), se kterými se měření třikrát opakovalo. Pro určení fázového složení byly zhotoveny leštěné výbrusy a použita optická mikroskopie v procházejícím i odraženém světle pod polarizačním mikroskopem Olympus BX 50. Určení procentuálního zastoupení jednotlivých fází se uskutečnilo planimetrickou metodou na integračním stolku Eltinor 4. Počet jednotlivých bodů ve vzorku se pohyboval v rozmezí 1500–2100. Identifikace a stanovení chemismu vybraných fází proběhlo na elektronové mikrosondě Cameca SX-100 na Ústavu geologických věd PřF MU v Brně. Leštěné výbrusy a zalévané preparáty byly nejprve potaženy grafitem a následně analyzovány při napětí 15 kV a proudu 10 nA metodou WDX – vlnově disperzní mikroanalýzy (analýzu provedl Mgr. P. Gadas, Ph.D.). Byly použity tyto standardy: albit A (Na), spessartin (Si, Al, Mn), SrSO₄ (Sr), pyrop (Mg), titanit (Ti), chromit (Cr), vanadinit (Cl), fluoroapatit (P), wollastonit (W), sanidin (K), almandin (Fe), ScVO₄ (V), topaz (F), baryt (Ba), Ni₂SiO₄ (Ni), gahnit (Zn), elementární Co (Co).

VÝSLEDKY

Hodnoty magnetické susceptibility jsou značně variabilní a dosahují vysokých hodnot pohybujících se v rozmezí 6,2–46,8 × 10⁻³ SI. Hustoty strusek se pohybují v intervalu 2,53–4,41 g/cm³.

Mikroskopické rozbory prokázaly, že strusky tvoří především fayalit, wüstit a skelná fáze.

Struska č. 1 je složena z fayalitu a skelné fáze. Dále se zde vyskytuje v malém množství křemen, plagioklas a opakní kapky kovu. Strusky č. 2 a 4 obsahují fayalit, wüstit, skelnou fázi, reliktní zrna křemene a inkluze kovu.

Struska č. 3 je převážně sklovitá. V menším množství se tu nachází křemenná zrna, fayalit, wüstit, mullit i opakní kapky kovu (Obr. 2a). Struska č. 5 obsahuje kromě fayalitu, wüstitu a skelné fáze i spinelidy a hematit (Obr. 2 b).

Olivín obvykle zaujímá ve struskách cca 50 % z celkové plochy výbrusu. Ve strusce č. 2 dokonce 66 % (Tab. 2). Jedinou výjimku představuje struska č. 3, kde olivín téměř chybí. Zrna mohou být různé morfologie. V rámci jedné strusky se vyskytuje ve formě lištovitých i izometrických zrn (Obr. 2c). V některých případech individua olivínu přesahují i délku 1 mm. Ve strusce č. 5 dosahují lišty olivínu i délek pohybujících se okolo 5 mm. Olivín lze ve všech analyzovaných struskách označit jako téměř čisté fayality s minimálním množstvím forsteritové (0,7–4 mol. %), larnitové (0,8–1,3 mol. %) a tefroitové složky (0,7 mol. % u strusky č. 1) – viz tab. 3.

Minerál	Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Vzorek 5	
	Počet zrn	%	Počet zrn	%	Počet zrn	%	Počet zrn	%	Počet zrn	%
Olivín	712	47,4	1354	65,8	10	0,5	900	54,6	765	50,5
Sklo	364	24,2	370	18,0	920	51,1	314	19,0	153	10,1
Křemen	45	3,0	23	1,1	276	15,3	18	1,0	0	0
Póry	359	23,9	160	7,7	450	25,0	249	15,1	28	1,7
Wüstit	0	0	149	7,2	17	0,9	167	10,1	568	37,5
Plagioklas	22	1,5	0	0	0	0	0	0	0	0
Mullit	0	0	0	0	101	5,6	0	0	0	0
Železo	0	0	0	0	5	0,3	0	0	0	0
Al ₂ SiO ₅	0	0	0	0	21	1,2	0	0	0	0
Celkem	1502	100	2056	99,8	1800	99,9	1648	99,8	1514	99,8

Tab. 2: Výsledky planimetrické analýzy strusek

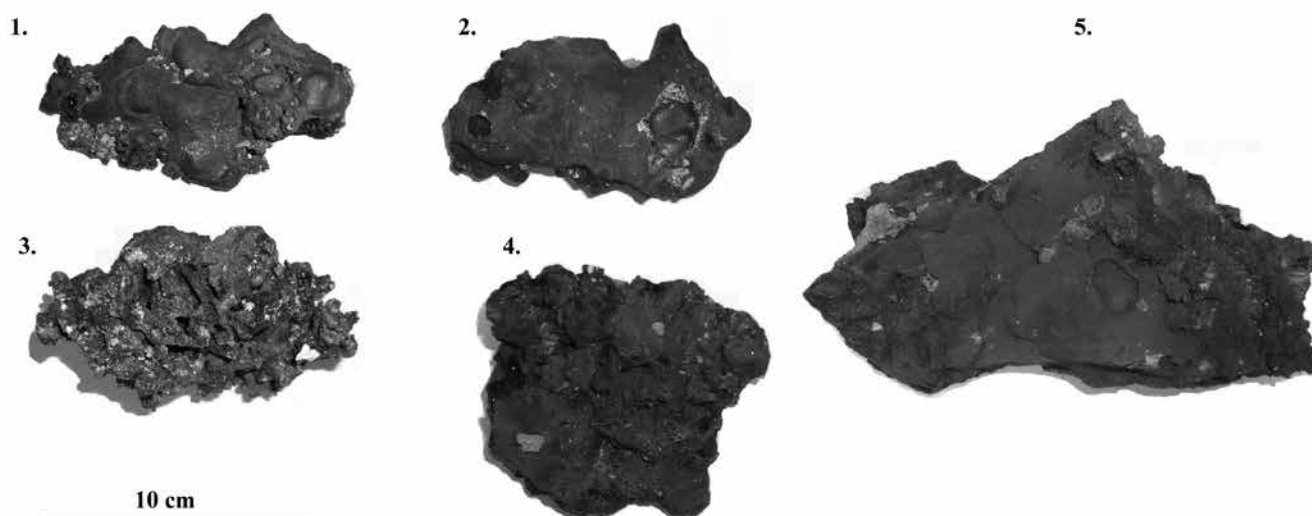
Vzorek	1	2	5		1	2	5
P ₂ O ₅	0,08	0,04	0,12	P ⁵⁺	0,002	0,001	0,004
SiO ₂	30,12	29,79	29,24	Si ⁴⁺	1,010	1,015	1,011
TiO ₂	0,02	0,02	0,01	Ti ⁴⁺	0	0,001	0
Al ₂ O ₃	0,19	0,13	0,11	Al ³⁺	0,008	0,005	0,004
Cr ₂ O ₃	0,04	0	0	Cr ³⁺	0,001	0	0
V ₂ O ₃	0,03	0	0,02	V ³⁺	0,001	0	0,001
BaO	0,06	0	0,10	Ba ²⁺	0,001	0	0,001
CaO	0,47	0,54	0,70	Ca ²⁺	0,017	0,020	0,026
FeO	65,41	66,71	66,07	Fe ²⁺	1,839	1,900	1,910
MgO	1,59	0,58	0,28	Mg ²⁺	0,080	0,029	0,014
MnO	0,52	0,23	0,26	Mn ²⁺	0,015	0,007	0,008
NiO	0,01	0	0	Ni ²⁺	0	0	0
SrO	0	0	0	Sr ²⁺	0	0	0
ZnO	0,01	0,01	0,05	Zn ²⁺	0	0	0,001
K ₂ O	0,03	0,03	0	K ⁺	0,001	0,001	0
Na ₂ O	0,04	0,05	0,03	Na ⁺	0,003	0,003	0,002
Cl	0,01	0,01	0	Cl ⁻	0,001	0,001	0
F	0	0	0	F ⁻	0	0	0
Celkem	98,63	98,14	96,99	catsum	2,979	2,983	2,982

Tab. 3: WDX mikroanalýzy olivínu. Empirické vzorce olivínů jsou přepočteny na čtyři atomy kyslíku

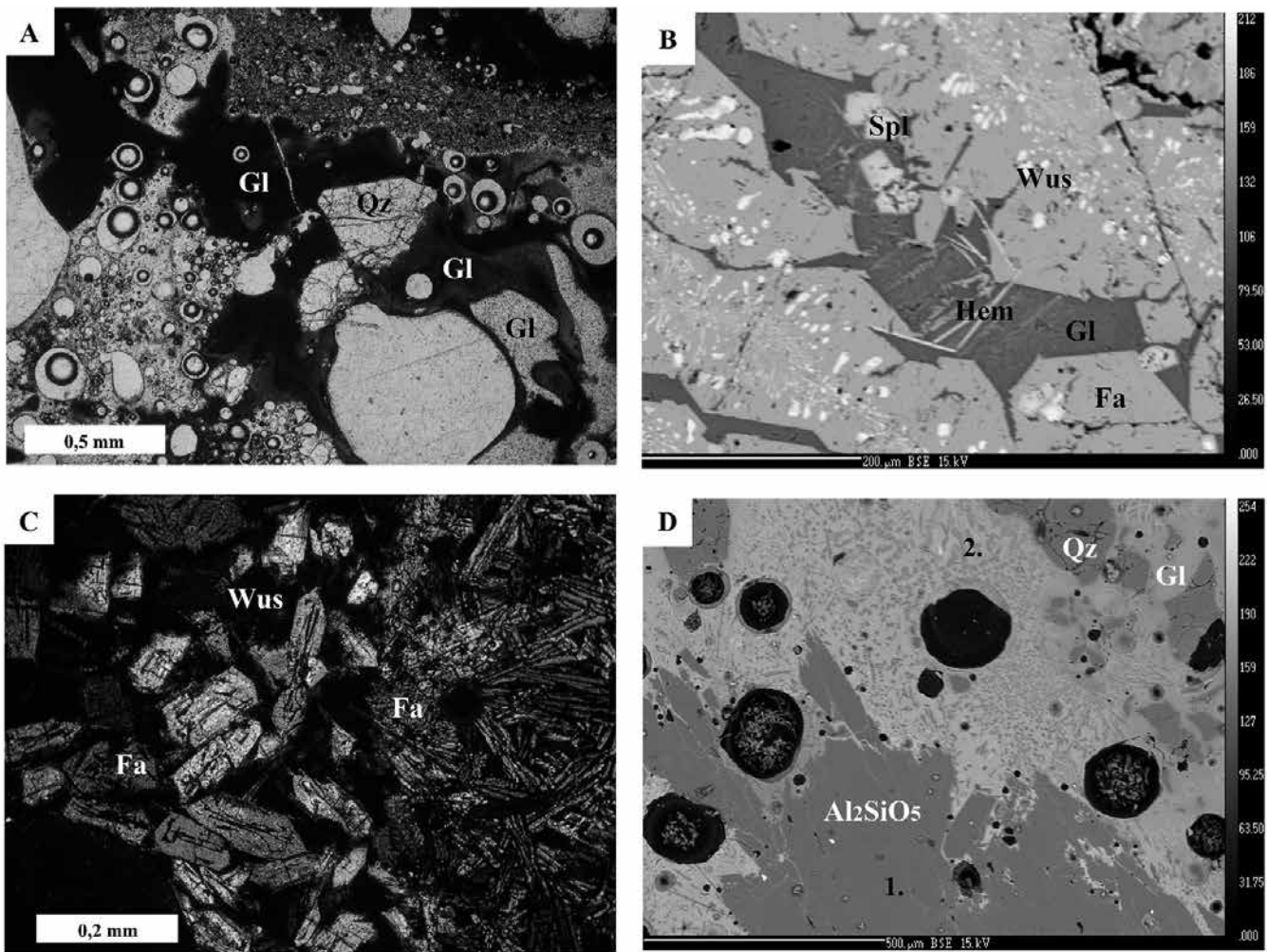
Sklo tvoří ve struskách mezerní hmotu a uzavírá ostatní fáze. Při pozorování v PPL (pozorování v procházejícím světle polarizačního mikroskopu bez zasunutého analyzátoru) má rezavě hnědou barvu nebo je opakní. V XPL (pozorování v procházejícím světle polarizačního mikroskopu se zasunutým analyzátozem) je většinou izotropní. Na některých místech je patrná částečná devitifikace skla na fázi s kostrovitě vyvinutými zrny. Ve skle jsou hojně přítomny okrouhlé póry, jejichž velikost je velmi variabilní. Ve strusce č. 3 zaujímají póry až 25 % z celkové plochy výbrusu (Tab. 2). Chemické složení skelné fáze je značně heterogenní, protože je často ovlivňováno okolními fázemi. Skelná fáze se skládá především z SiO₂ (39–57 %), FeO (3–33 %), Al₂O₃ (10–17 %) a CaO (6–15 %), viz tab. 4.

Vzorek č.	1	2	3	5
Analýza			3a	3b
P ₂ O ₅	0,42	0,53	3,40	0,07
SiO ₂	39,25	43,13	47,23	57,25
TiO ₂	0,64	0,85	0,65	0,96
Al ₂ O ₃	13,50	16,02	9,75	16,94
Cr ₂ O ₃	0,02	0	0,01	0,02
V ₂ O ₃	0	0	0	0,02
BaO	0	0,12	0	0,04
CaO	8,47	12,98	17,27	5,80
FeO	33,35	22,41	5,66	2,95
MgO	0,06	0	6,52	3,85
MnO	0,19	0,08	0,88	0,12
NiO	0,04	0,01	0	0
SrO	0,01	0,05	0,03	0
ZnO	0,05	0,05	0	0
K ₂ O	2,62	2,80	5,60	9,66
Na ₂ O	0,36	0,39	0,78	0,81
Cl	0,01	0	0,01	0
F	0,01	0,12	0,15	0,14
Celkem	99,00	99,54	97,94	98,63

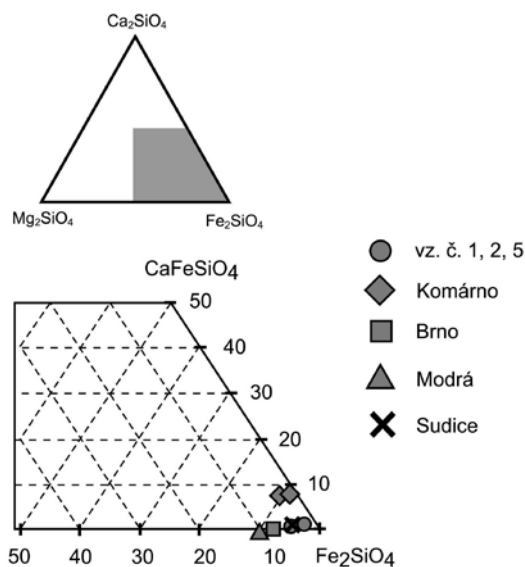
Tab. 4: WDX mikroanalýza skel (hm. %), u vzorku č. 3 byla provedena analýza na dvou různých místech, lišících se chemismem (označeno 3a, 3b)



Obr. 1: Vzorky strusek vybrané k podrobnému rozboru. Foto R. Svoboda



Obr. 2: Fázová složení a stavba studovaných strusek
 a – sklovitá struska č. 3 (Gl – bezbarvá, hnědá a opakní skelná fáze, Qz – křemen) výbrus, PPL; foto R. Svoboda;
 b – struska č. 5 – Spl – spinelid, Wus – wüstit, Hem – hematit, Gl – sklo, Fa – fayalit (obraz v odražených elektronech – BSE) foto P. Gadas;
 c – struska č. 2 – přechod od lištovitých fayalitů (Fa) do automorfně omezených izometrických zrn fayalitu, wüstit (Wus), výbrus XPL; foto R. Svoboda;
 d – struska č. 3 – číslem 1 je vyznačené místo WDX analýzy zataveného minerálu ze skupiny Al_2SiO_5 , číslo 2 označuje místo analýzy mulitu, sklo (Gl), křemen (Qz), (obraz BSE). Foto P. Gadas



Obr. 3: Vzájemné porovnání chemismu olivínu (hodnoty v mol. %). Srovnávací data převzata pro Sudice ze Stránského a Winklera (1998), pro Komárno ze Zmeškalové (2010), pro Brno ze Stránského et al. (1992), pro Modrou z Křivánka (2009)

Wüstit lze rozeznat jen v odraženém světle a nachází se v několika různých vývinech, buď jako vějířovitě uspořádané dendrity, nebo je kostrovitě vyvinutý. Ve strusce č. 5 vytváří i automorfně vyvinutá individua. Maximální naměřená délka dendritů je 0,31 mm. Většinou se nachází vrostlé ve skle nebo v zrnech fayalitu. Úplná absence wüstitu byla zjištěna pouze ve strusce č. 1, což je způsobeno tím, že tavenina byla bohatší na SiO_2 a všechno železo se spotřebovalo na krystalizaci fayalitu. Ve struskách č. 2 a č. 4 zaujímá cca 10 % z celkové plochy výbrusu (Tab. 2). Ve strusce č. 5 tvoří wüstit 37,5 % (Tab. 2) a analýza jeho chemismu ukázala, že se jedná o čistý wüstit (Tab. 5).

Ve struskách se zřídka nalézá i křemen. Vytváří nepravidelná zrna, která jsou v PPL bezbarvá a xenomorfně omezená. Největší nalezené zrna měří na délku 0,54 mm. Křemen je často rozpukaný, korodovaný taveninou a undulózně zháší. Ve strusce č. 3 zaujímá 15 % plochy výbrusu (Tab. 2). V ostatních struskách se křemen obvykle nachází jen v minimálním množství, pravděpodobně se jedná o příměs z hlušiny nebo nečistoty v podobě písku zachycené při odpichu strusky.

Spinelid se vyskytl jen ve strusce č. 5 a nachází se uzavřený ve skle mezi zrna olivínu (Obr. 2b). Tvoří drobná automorfně omezená zrna, která byla pozorována jen v BSE obraze během analýzy na mikrosondě. Výsledky získané WDX analýzou ukazují, že se jedná o magnetit s 24 mol. % hercynitové složky (Tab. 5).

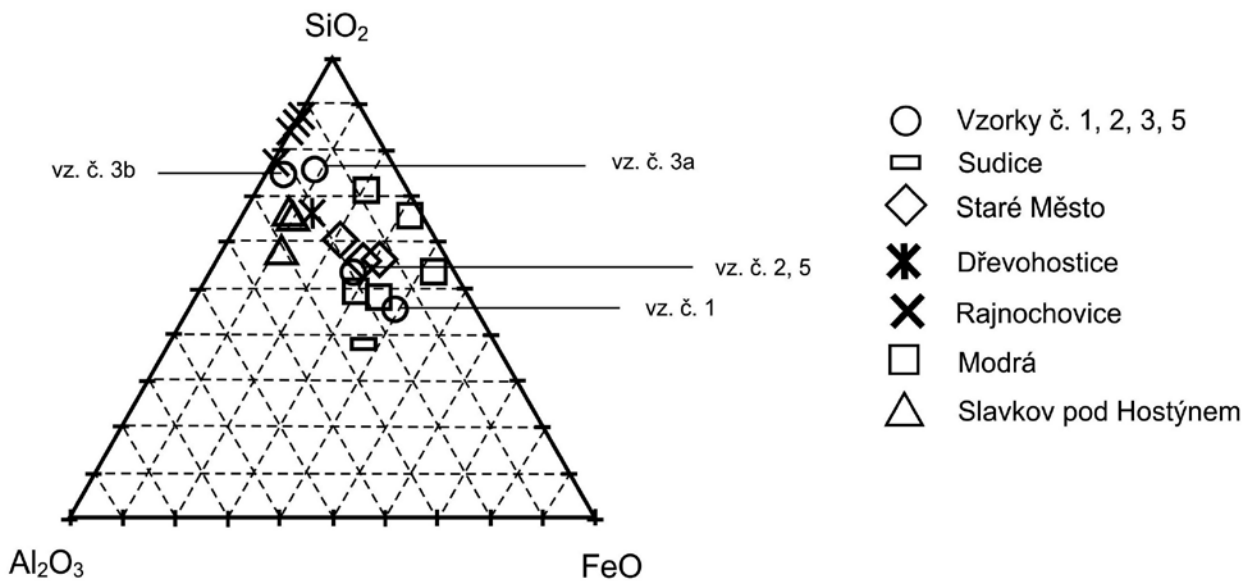
Další fází, která se vyskytuje jen ve strusce č. 1, je plagioklas, u kterého je zřetelné polysyntetické lamelování, nepravidelný tvar a koroze okolním sklem. Přítomnost reliktních živců dokládá, že teplota v peci byla nízká nebo tavba neprobíhala dostatečně dlouho.

Mullit se nachází jen ve strusce č. 3 ve formě vláknitých agregátů nebo tenkých jehliček. Charakteristický je svým nízkým indexem lomu a nízkým dvojlomem. Ve výbrusu připadá na 5,6 % z celkové plochy (Tab. 2) a nachází se především v blízkosti zataveného úlomku minerálu ze skupiny Al_2SiO_5 (Obr. 2d). Struska č. 3 je tvořena dále v podstatné míře už jen skelnou fází a křemenem, z čehož lze usuzovat, že na složení dané strusky se značnou měrou podílel i konstrukční materiál stěny pece. Hojná přítomnost mullitu, který typicky vzniká termickou přeměnou materiálů bohatých hliníkem, nasvědčuje rovněž značné kontaminaci struskové hmoty použitou keramickou hlinou, v níž byl jako ostřivo přítomen lupek (<http://www.starahut.com/Clanky/Experimenty 2012.pdf>). WDX analýza mullitu je uvedena v tab. 6.

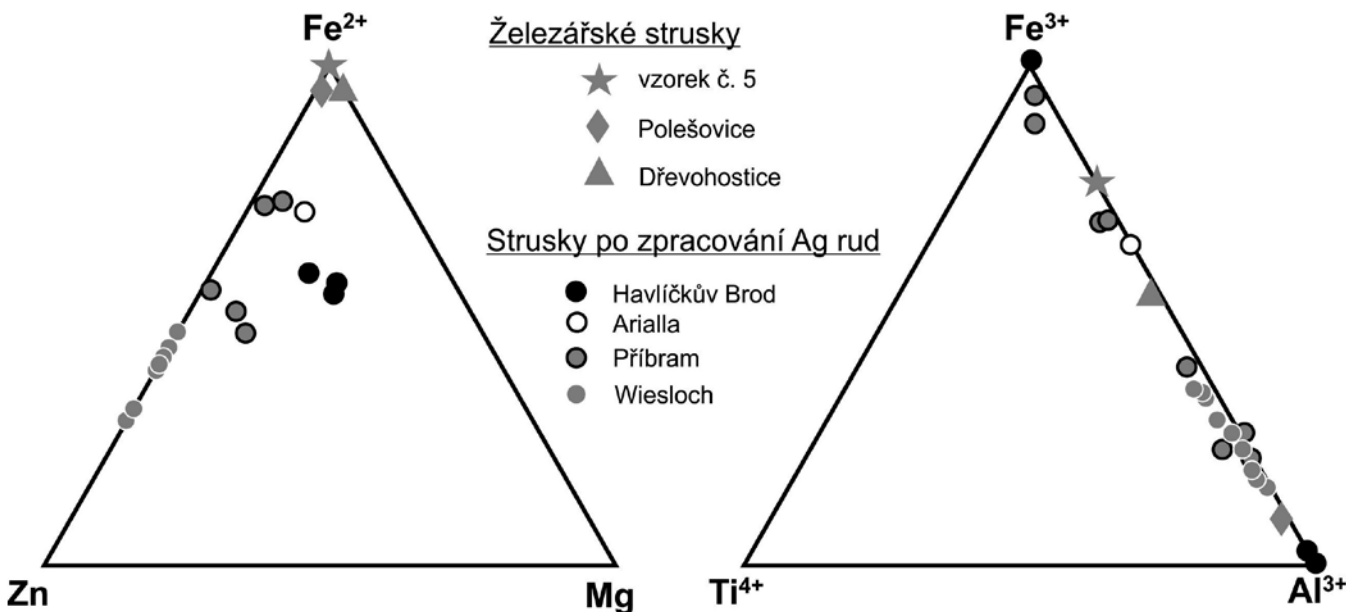
Ve vzorku se vyskytuje i zatavený úlomek minerálu (Obr. 2d), který je silně rozpraskaný. V XPL má interferenční barvy od žluté I. řádu po modrou II. řádu, v PPL je bezbarvý a bez pleochroismu. Dle WDX analýzy (Tab. 6) odpovídá jeho stechiometrie přibližně fázi ze skupiny Al_2SiO_5 , ale poměr Al/Si byl pravděpodobně značně ovlivněn vysokou teplotou.

Hematit se nachází v odpichové strusce č. 5 a vznikl pravděpodobně během náhlého vyjmutí strusky z redukčního prostředí. Ve výbrusu je opakní a vyskytuje se jako tenké tabulkovité průřezy uzavřené ve skle v mezerách mezi fayality (Obr. 2b). WDX analýza prokázala, že analyzované místo pravděpodobně obsahovalo i okolní sklo, čemuž odpovídají zvýšené obsahy SiO_2 , Al_2O_3 a CaO (Tab. 5).

Akcesoricky se ve struskách nahodile vyskytují i drobné kapičky kovu oválného tvaru. V procházejícím světle se jeví jako opakní, v odraženém světle mají jasně bílou barvu. Největší nalezená částice kovu dosahuje ve strusce č. 3 velikosti 0,29 mm.



Obr. 4: Ternární diagram ukazující chemické složení skelných fází. Srovnávací hodnoty z Dřevohostic, ze Slavkova pod Hostýnem a Rajnochovic převzaty ze Zmeškalové (2011), pro Staré Město a Modrou z Křivánka (2009), pro Sudice ze Stránského a Winklera (1998).



Obr. 5: Grafická prezentace chemismu spinelidů (převzato a upraveno z Janíčkové 2013). Vlevo diagram gahnit-hercynit-spinel, vpravo diagram zastupování kationů v oktaedrické pozici (at. %). Přidány hodnoty pro Polešovice (Křivánek 2009), Dřevohostice (Zmeškalová 2010) a spinelid ze strusky č. 5 (tato práce)

Vzorek č. 5			
Wüstit			
analýza	hm. %		apfu
P ₂ O ₅	0,01	P ⁵⁺	0
SiO ₂	2,82	Si ⁴⁺	0,034
TiO ₂	0,58	Ti ⁴⁺	0,005
Al ₂ O ₃	2,94	Al ³⁺	0,042
Cr ₂ O ₃	0,03	Cr ³⁺	0
V ₂ O ₃	0,06	V ³⁺	0,001
BaO	0	Ba ²⁺	0
CaO	0,19	Ca ²⁺	0,002
FeO	84,62	Fe ²⁺	0,853
MgO	0,03	Mg ²⁺	0
MnO	0,11	Mn ²⁺	0,001
NiO	0	Ni ²⁺	0
SrO	0	Sr ²⁺	0
ZnO	0	Zn ²⁺	0
K ₂ O	0,03	K ⁺	0
Na ₂ O	0	Na ⁺	0
Cl	0,02	Cl ⁻	0
F	0	F ⁻	0
Celkem	91,44	catsum	0,938

Vzorek č. 5			
Spinelid			
analýza	hm. %		apfu
SiO ₂	1,85	Si ⁴⁺	0,067
TiO ₂	1,13	Ti ⁴⁺	0,030
Al ₂ O ₃	10,42	Al ³⁺	0,439
Cr ₂ O ₃	0,01	Cr ³⁺	0
Fe ₂ O ₃	50,85	Fe ³⁺	1,367
V ₂ O ₃	0,02	V ³⁺	0,001
CaO	0,23	Ca ²⁺	0,009
CoO	0,08	Co ²⁺	0,002
FeO	36,20	Fe ²⁺	1,082
MgO	0	Mg ²⁺	0
MnO	0,06	Mn ²⁺	0,002
NiO	0,02	Ni ²⁺	0
ZnO	0,05	Zn ²⁺	0,001
Celkem	100,92	catsum	3,000
FeO tot.	79,16		

Vzorek č. 5			
Hematit			
analýza	hm. %		apfu
SiO ₂	9,11	Si ⁴⁺	0,222
TiO ₂	0,35	Ti ⁴⁺	0,006
Al ₂ O ₃	3,42	Al ³⁺	0,098
Cr ₂ O ₃	0	Cr ³⁺	0
Fe ₂ O ₃	86,1	Fe ³⁺	1,580
V ₂ O ₃	0,02	V ³⁺	0
CaO	0,73	Ca ²⁺	0,019
CoO	0,07	Co ²⁺	0,001
MgO	0,02	Mg ²⁺	0,001
MnO	0,09	Mn ²⁺	0,002
NiO	0	Ni ²⁺	0
ZnO	0,08	Zn ²⁺	0,001
Celkem	99,99	catsum	1,930

Tab. 5: WDX analýza wüstitu (hm. %, přepočítáno na vzorec s jedním atomem kyslíku), spinelidu (hm. %, přepočítáno na vzorec se čtyřmi atomy kyslíku) a hematitu (hm. %, přepočítáno na vzorec se třemi atomy kyslíku). Celkové železo z WDX analýzy spinelidu (FeO tot.) bylo rozpočteno na dvojmocné a trojmocné tak, aby suma kationtů byla 3 apfu (atomy ve vzorci)

Vzorek č. 3			
Mullit			
	hm. %		apfu
P ₂ O ₅	0	P ⁵⁺	0
SiO ₂	36,81	Si ⁴⁺	2,609
TiO ₂	0	Ti ⁴⁺	0
Al ₂ O ₃	61,71	Al ³⁺	5,155
Cr ₂ O ₃	0,01	Cr ³⁺	0,001
V ₂ O ₃	0,01	V ³⁺	0,001
BaO	0,02	Ba ²⁺	0,001
CaO	0,04	Ca ²⁺	0,003
FeO	0,24	Fe ²⁺	0,013
MgO	0,02	Mg ²⁺	0,002
MnO	0	Mn ²⁺	0
NiO	0,02	Ni ²⁺	0,001
SrO	0	Sr ²⁺	0
ZnO	0,08	Zn ²⁺	0,004
K ₂ O	0	K ⁺	0
Na ₂ O	0,02	Na ⁺	0,003
Cl	0,01	Cl ⁻	0,001
F	0,09	F ⁻	0,020
Celkem:	99,08	catsum	7,814

Vzorek č. 3			
Al ₂ SiO ₅			
	hm. %		apfu
P ₂ O ₅	0,12	P ⁵⁺	0,003
SiO ₂	54,11	Si ⁴⁺	1,510
TiO ₂	0,94	Ti ⁴⁺	0,020
Al ₂ O ₃	34,3	Al ³⁺	1,128
Cr ₂ O ₃	0,02	Cr ³⁺	0
V ₂ O ₃	0,11	V ³⁺	0,002
BaO	0,11	Ba ²⁺	0,001
CaO	0,34	Ca ²⁺	0,010
FeO	6,59	Fe ²⁺	0,154
MgO	0,38	Mg ²⁺	0,016
MnO	0	Mn ²⁺	0
NiO	0	Ni ²⁺	0
SrO	0	Sr ²⁺	0
ZnO	0,04	Zn ²⁺	0,001
K ₂ O	1,95	K ⁺	0,069
Na ₂ O	0,51	Na ⁺	0,028
Cl	0	Cl ⁻	0
F	0,07	F ⁻	0,006
Celkem:	99,59	catsum	2,948

Tab. 6: Výsledky WDX analýzy mullitu (hm. %, přepočítáno na vzorec se třinácti atomy kyslíku) a zataveného minerálu ze skupiny Al₂SiO₅ (hm. %, přepočítáno na pět atomů kyslíku)

DISKUZE

Chemické složení olivínů odpovídá olivínům strusek vzniklých během přímé výroby železa (Stránský *et al.* 1992, Pleiner 2000, Geisler – Malý 2006, Křivánek 2009, Zmeškalová 2010), nejvíce se těmto hodnotám blíží železářská struska ze Sudic (Stránský – Winkler 1998), srov. obr. 3.

Zrna fayalitu mohou nabývat různých tvarů v závislosti na rychlosti tuhnutí struskové taveniny. Při rychlém ochlazení (např. při odpichu strusky) se vytvářejí dendrity nebo lišty, při pomalejším chlazení (u nístějových strusek) pak automorfně omezené tvary. Struska č. 1 obsahuje tenké lišty fayalitu, což dokazuje její rychlé ochlazení, jež je v souladu s jejím vznikem (jde o odpichovou strusku). Naproti tomu ve strusce č. 4, jež vznikla utužením uvnitř pece, se vyskytují převážně automorfně vyvinuté olivíny, které dokazují, že struska chladla pomalu a měla tak dobré podmínky pro vývin krystalů.

Skelná fáze vzniká ve strusce při rychlém ochlazení. Pokud je ve strusce obsaženo malé množství skla, lze soudit na dobré krystalizační podmínky s dostatkem času na tvorbu krystalických fází. Největší rozdíly ve složení skla jsou u SiO_2 , FeO , Al_2O_3 , CaO , K_2O . Vysoké obsahy Al_2O_3 a CaO mohou poukazovat na kontaminaci strusky konstrukčním materiálem pece, anebo by zvýšený obsah CaO mohl pocházet z použité limonitické rudy z Mokré, která může uzavírat detrit vápenců (Fojt 2008). Obsahy Fe , zjištěné ve skle strusek č. 1, 2 a 5, jsou blízké skelným fázím, které popisují Stránský a Winkler (1998), v železářské strusce ze Sudic a Křivánek (2009), v železářské strusce ze Starého Města a z obce Modrá (Obr. 4). Nejvíce se skelná fáze odlišuje u strusky č. 3 svým nízkým obsahem FeO . Podobné složení skelné fáze uvádí i Zmeškalová (2011) u sklovité strusky z Dřevohostic, ze Slavkova pod Hostýnem a u strusky z Rajnochovic (Obr. 4).

Spinelidy u železářských strusek obsahují především magnetitovou složku (Obr. 5). Gahnitová a spinelová složka není přítomna podobně jako u železářských strusek z Dřevohostic (Zmeškalová 2010) a Polešovic (Křivánek 2009). Spinelidy ze strusek získaných při tavně stříbrných rud (Havlíčkův Brod, Příbram, Arialla a Wiesloch) se odlišují svým vyšším zastoupením gahnitové a spinelové složky, jež se mohou pohybovat až kolem dvaceti mol. % (Janičková 2013).

ZÁVĚR

Složení analyzovaných železářských strusek pocházejících z experimentální tavně je u jednotlivých vzorků silně nehomogenní, i když byly shodné výchozí suroviny, postup výroby i typ hutnické pece. Z výše uvedeného vyplývá, že běžně konstatovaná značná variabilita ve fázovém složení, textuře, fyzikálních vlastnostech strusek a chemickém složení jednotlivých fází historických železářských strusek nemusí nutně znamenat, že jde o strusky z různých výrobních zařízení, o strusky různého stáří či o strusky z různých taveb.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři děkují dr. P. Gadasovi (Masarykova univerzita Brno) za spolupráci na mikrosondě. Práce byla finančně podpořena projektem IGA UP PrF 2012 004.

Poděkování patří i všem pracovníkům Technického muzea v Brně, kteří se podíleli na odběru vzorků strusek. Recenzentům (M. Barák, D. Talla a J. Hošek) autoři děkují za konstruktivní připomínky, které přispěly k vylepšení rukopisu.

LITERATURA

Ettler, V. – Červinka R. – Johan Z. 2009: Mineralogy of medieval slags from lead and silver smelting (Bohutín, Příbram district, Czech republic): towards estimation of historical smelting condition. *Archaeometry* 51, 987–1007.

Fojt, B. 2008: Mineralogická charakteristika lokality „Studniční žleb“ v katastru těžebního území velkolomu Mokrá. Nepublikovaná zpráva. Ústav geologických věd PŘF MU Brno.

Geisler, M. – Malý, K. 2006: Výsledek výzkumné sezóny 2004 a doklady železářské produkce ze středověkého městečka ve Žďáru nad Sázavou. *Archeologia technica* 17, 107–110. Brno.

Janičková, K. 2013: Mineralogie a chemismus strusek po tavně stříbrných rud z vybraných lokalit v havlíčkovobrodském rudním revíru. Diplomová práce, Univerzita Palackého Olomouc.

Křivánek, J. 2009: Inventarizace výskytů historických železářských strusek v oblasti Chřibů. Bakalářská práce, Univerzita Palackého Olomouc.

Stránský, K. – Winkler, Z. – 1998: Analýza železářských strusek z archeologických lokalit na Moravě (část III.). Vojenský technický ústav ochrany Brno.

Stránský, K. sen. – Blažíková, J. – Winkler, Z. – Stránský K. jun. 1992: Složení železářských strusek z hutnických lokalit na Českomoravské vrchovině a v okolí Blanska. *Archeologia technica* 7, 31–35. Brno.

Piatak, N. M. – Seal, R. R. – Hammarstrom, J. M. 2004: Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and precious-metal smelting at abandoned mine sites. *Applied Geochemistry* 19, 1039–1064. Reston USA.

Pleiner, R. 2000: Iron in Archeology, The European Bloomery Smelters. Praha: Archeologický ústav AV ČR Praha.

Zmeškalová, B. 2010: Mineralogické studium artefaktů po železářské výrobě v okolí Bystřice pod Hostýnem. Diplomová práce, Univerzita Palackého Olomouc.

Výsledky taveb 2012 k dispozici na internetové adrese Staré hutě u Adamova. [cit. 28. října 2015]. Dostupné z WWW: < <http://www.starahut.com/node/6> >