

Výskum kováčskych trosiek z hradu Ľubovňa

Ľubomír Mihok, Peter Roth, Mária Frölichová

Nálezová situácia

Kováčska dielňa na hrade Ľubovňa je písomne doložená od roku 1564, kedy ju uvádza poľská kronika. Počas výskumu v roku 1971 bola dielňa lokalizovaná na tretie nádvorie hradu v blízkosti hradnej kaplnky. Pri archeologickom výskume v roku 1993 boli získané podklady, ktoré umožnili situovať túto dielňu o jedno nádvorie nižšie do miest, kde dnes stojí palác Ľubomirských. Z objektu dielne bolo vyzdvihnuté množstvo trosky, pochádzajúcej z výroby železných predmetov. Príslušenstvo kováčskej dielne pri výskumoch zistené nebolo.

Počas terénnych prác pri rekonštrukcii hradu boli z ryhy pre vodovodné potrubie a v sonde nájdené kusy trosky. Sondou bola zachytená mohutná hradná priekopa, ktorá sa viaže k prvým etapám výstavby hradu. Už v období neskoréj gotiky došlo k jej zániku v súvislosti s rozširovaním hradu. Je pravdepodobné, že k tomu došlo v priebehu 15. alebo v prvej polovici 16. storočia. Nálezy trosky reprezentovali zrejme náhodnú koncentráciu kováčskeho odpadu, ktorý bol vysypaný do priekopy. K vysypaniu tohto odpadu mohlo dôjsť iba v dobe, keď priekopa ešte existovala, ale už neplnila svoju úlohu, teda v 15. alebo 16. storočí. Existuje aj alternatívna úvaha, že trosky pochádzali z malých redukčných pecok na výrobu železa z rúd, situovaných na tomto mieste.

Popis analyzovaných trosiek a spôsob ich analýzy

Posúdenie pôvodu trosky podľa jej makroskopického tvaru je často veľmi otáznе. Je predpoklad, že troska, ktorá vznikla pri tavbe železa v malej redukčnej peckе, mala by sa vyskytovať vo forme kusov nepravidelného tvaru, ktoré boli vybraté z pecky, alebo boli zlomkami troskového koláča, ktorý sa vytvoril z trosky, vypustenej v tekutom stave z pecky. Trosky z kováčskej výroby železa sa produkovali v menšom množstve a zhromažďovali sa na dne kováčskej nístеje. Typický pre tieto trosky je miskovitý tvar, priemer misky závisel na rozmere kováčskej nístеje. Spolahnúť sa však len na posúdenie tvaru môže byť veľmi zavádzajúce, najmä ak sa jedná o zlomky väčších kusov. Miskovitý tvar môžu mať aj pôvodom pecné trosky.

Posúdenie je nutné rozšíriť o chemické zloženie a štúdium mikroštruktúry trosiek. Pomer Fe_{celk}/FeO je zpravidla vyšší u kováčskych trosiek. V štruktúre kováčskych trosiek sa mimo bežných zložiek (wüstit, fajalit) nachádzajú aj vyššie oxidy železa (z okovín), voľný oxid kremičitý z kremenného piesku, produkty korózie kúskov kovového železa aj produkty ďalších prídavkov. Len komplexné posúdenie nálezov trosiek dáva dostatočnú bázu na určenie ich charakteru a pôvodu.

V prezentovanej práci je urobený komplexný rozbor 9 kusov trosiek. 5 kusov pochádzalo z výskumu v roku 1971 (trosky SL2 až SL6), 3 kusy z výskumu v roku 1993 (trosky SL7 až SL9), troska SL1 pochádzala z výskumu z Podolínce v roku 1992 a bola datovaná do 14. až 15. st. Trosky boli vybraté z väčších súborov.

Všetky analyzované trosky mali tvar miskovitých koláčov rôznej hmotnosti a rozmerov, alebo boli zlomkami miskovitých koláčov. Najväčší kus trosky, SL9 mal hmotnosť 3150 g a rozmery 200x170 mm. Trosky mali šedý až tmavošedý povrch, časté boli hrdzavo sfarbené miesta na povrchu. Na lome boli všetky trosky tmavošedé a pórovité, bola zistená veľká aj jemná pórovitosť. Na povrchu bolo možné nájsť aj otlacky dreveného uhlia, neboli však časté.

Roztavený stav trosky bol dokumentovaný hladkými natavenými plochami.

Troska SL1 z Podolínce je na obr. 1. Z obrázku je zrejmé, že sa jedná o úlomok väčšieho kusu miskovitej trosky. Spodný oblý povrch miskovitého kusu trosky SL2 je na obr.2. Aj tu je viditeľné, že sa jedná o úlomok trosky. Spodný povrch najväčšieho kusu trosky, SL9, je na obr.3. Povrch je relatívne málo členitý a je na ňom viditeľná malá pórovitosť.

Z trosiek boli rezaním oddelené vzorky pre klasickú chemickú analýzu, pre prípravu mineralogických nábrusov na pozorovanie štruktúry pod svetelným mikroskopom a pre rentgenovú difrakčnú štruktúrnu analýzu. Kvantitatívna mikroskopická analýza pre určenie podielu jednotlivých štruktúrnych zložiek nebola robená, pretože štruktúry všetkých analyzovaných trosiek mali prevládajúco kremičitanový charakter.

Rozbor výsledkov analýz

Výsledky chemickej analýzy trosiek sú v tabuľke I. Z analýz vyplýva niekoľko závažných zistení. Kováčske trosky mali by mať vyšší pomer Fe_{celk}/FeO , než trosky z redukčných piecok. Tento fakt je potvrdený v dvoch analýzách, v ďalších dvoch analýzách je väčšina železa viazaná v dvojmocnej forme. V ďalších piatich analýzách obsah dvojmocného železa nebol stanovený vzhľadom k vysokému obsahu oxidu kremičitého, čo sa odrazilo v problémoch pri rozpúšťaní vzoriek. Vysoké obsahy oxidu kremičitého svedčia o tom, že trosky mali prevládajúco kremičitanovú štruktúru. Špecifickým pre všetky analyzované trosky bol vysoký obsah oxidu vápenatého. Pre trosky z výroby železa, datované do 15. až 16. st., boli by takéto obsahy oxidu vápenatého atypické a ťažko vysvetliteľné. Zásadité troskotvorné prídavky sa začali používať až v 17. st. vo vysokopecnom procese, na našom území ešte neskôr. Takáto pecná jednotka však na hrade Ľubovňa nemohla existovať z týchto dôvodov:

- počiatky vysokopecnej techniky na území Slovenska sa datujú až od začiatku 18. st.,
- pec väčších rozmerov by bola archeologickým výskumom zachytená,
- vysokopecný proces by zanechal niekoľkonásobne väčšie množstvo trosky.

Pretože všetky indicie svedčia o existencii kováčskej dielne na hrade Ľubovňa a analyzované trosky boli odpadom z tejto výroby, je pravdepodobné, že kováči pridávali vápno do kováčskej nísteje, čím sa dosiahlo stekutenie trosky. Z predošlej práce autora, týkajúcej sa kováčskych trosiek z doby rímskej vyplýva, že kováči používali nístej aj na ohrev polotovarov pred samotnou výrobou predmetov s cieľom odstrániť z nich zbytky zachytenej trosky. Prídavky vápna mohli byť použité práve s cieľom stekutif trosku zachytenú v polotovare a dokonale ju odstrániť.

Najrozmanitejšie štruktúry boli zistené v troske SL1, nájdenej v Podolínci. Rentgenoštruktúrna analýza zistila v tejto troske fajalit $2FeO \cdot SiO_2$, železovápenatý olivín $FeO_x \cdot CaO_{2-x} \cdot SiO_2$, voľný oxid kremičitý SiO_2 , magnetit Fe_3O_4 , kovové železo a vápenatý kremičitan $3CaO \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O$. Wüstit Fe_xO ako samostatná zložka nebol rentgenoštruktúrnou analýzou identifikovaný. Mikroskopickou analýzou bolo zistené, že na väčšine nábrusu prevládala kremičitanová štruktúra, ktorú tvorili fajalit a železovápenatý olivín. Takáto štruktúra je znázornená na obr. 4, kde sú znázornené dve kremičitanovvé zložky, drobné častice kovového železa a produkty ich korózie. Korodovaný väčší kus železa je na obr.5. Zbytky kremeného piesku, používaného kováčmi na rozpustenie okovín, ktoré sa dostali do trosky, sú na obr.6. Charakteristickou pre trosku SL1, ale aj pre niektoré ďalšie z analyzovaných trosiek, bola zvláštna buňkovitá štruktúra, ktorá v iných súbороch trosiek zistená nebola. Takáto buňkovitá štruktúra je na obr.7, na obr.8 sú dve rozdielne formy

buňkovitej štruktúry. V tejto forme sa v štruktúre vyskytovala zložka vápenatého kremičitanu. Táto zložka je vo vode rozpustná, teda počas prípravy vzorky došlo k jej nelepťaniu, ktoré, ako je vidno z obr.8, bolo veľmi nerovnomerné. Wüstit nebol na celom nábruse pri mikroskopickom pozorovaní zistený.

Na rozdiel od vzorky SL1 mala vzorka SL2 z hradu Lubovňa jednoduchšiu štruktúru. Pomerne homogénne boli v kremičitanovej matrici položené menšie dendrity wüstitu. Mimo kremičitanových zložiek a wüstitu sa v štruktúre veľmi často nachádzali zvyšky okovín na báze Fe_xO alebo Fe_3O_4 , obr. 9. Iné zložky v štruktúre zistené neboli.

Vzorka SL3 mala prakticky výlučne kremičitanovú štruktúru, v ktorej sa v menšom množstve vyskytovali korodované zrná kovového železa. Štruktúra bola charakteristická tým, že bola ostro rozdelená na dve časti. V jednej časti boli dokonale vykrištalizované železovápénaté olivíny vo fajalitickej matrici, obr. 10, v druhej bol monofázový sklovitý kremičitan, len miestami vykrištalizovaný. Je zrejme, že obidve časti vznikli postupne a záviseli na zložení trosky a tepelných podmienkach ochladzovania.

Rentgenoštruktúrna analýza vzorky SL4 určila nasledujúce zložky: voľný oxid kremičitý, fajalit $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, zložku veľmi podobnú fajalitu s malým obsahom MgO v zložení - $2(\text{Fe}_{0,94}\text{Mg}_{0,06})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$. Mikroskopickým pozorovaním boli na výbruse zistené dve rozdielne oblasti štruktúr. V jednej časti bolo zistené väčšie množstvo dendritov wüstitu v dvojzložkovej kremičitanovej matrici, v ktorej sa vyskytovali aj drobné zrná vápenatých kremičitanov. Druhú časť tvoril monofázový sklovitý kremičitan.

Vo vzorke SL5 boli rentgenoštruktúrnou analýzou zistené tieto zložky: fajalit $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, príbuzná zložka s malým obsahom MgO $2(\text{Fe}_{0,94}\text{Mg}_{0,06})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ a niekoľko vápenatých kremičitanov - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$; $\text{CaO}\cdot 3(\text{Mg}\cdot\text{Fe})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ a magnetit Fe_3O_4 . Na jednom mieste v štruktúre boli zistené aj dendrity wüstitu, ktoré vzhľadom k malému obsahu rentgenoštruktúrnou analýzou zistené neboli. Mikroskopickou analýzou bolo zistené, že na celej ploche nábrusu prevládali kremičitanové zložky, medzi nimi aj vápenaté kremičitany ako je znázornené na obr. 11. V štruktúre bolo aj mnoho reliktoov okovín na báze Fe_xO a Fe_3O_4 , ktoré boli sústredené na jednom mieste. Vzhľadom k vysokej viskozite trosky nedošlo k rozptylu okovín do celého objemu trosky.

Vo vzorke SL6 podobne ako vo vzorke SL5 prevládali kremičitanové štruktúry, ktoré obsahovali aj zložky vápenatých kremičitanov. Prítomnosť zvyškov okovín bola aj pre túto vzorku typická. Štruktúry vzoriek SL5 a SL6 boli veľmi podobné.

Rentgenoštruktúrna analýza vzorky SL7 zistila prítomnosť nasledujúcich zložiek: voľný oxid kremičitý SiO_2 , fajalit $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, magnetit Fe_3O_4 , goetit $\text{FeO}(\text{OH})$ - výsledok korózie častíc kovového železa a vápenaté kremičitany $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ a $3\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Mikroskopická analýza zistila veľmi heterogénnu štruktúru trosky. Prevládali typické kremičitanové štruktúry s fajalitom, časté boli aj buňkovité štruktúry, ktoré boli tvorené vápenatými kremičitanmi. Mikroskopické pozorovania úplne súhlasili s výsledkami rentgenoštruktúrnej analýzy, boli zistené miesta s koróznymi produktami aj miesta s obsahom zrn kremeňa. Vo fajalite boli zistené aj veľmi jemné dendrity wüstitu, ich množstvo bolo však tak malé, že rentgenoštruktúrnou analýzou neboli registrované.

Vzorka SL8 mala veľmi jednoduchú a homogénnu kremičitanovú štruktúru, v ktorej fajalit tvoril majoritnú zložku a v nej sa nachádzali kryštály železovápénatých olivínov. Podobnú štruktúru mala aj vzorka SL9 s tým rozdielom, že v kremičitanovej matrici sa nachádzalo aj malé množstvo wüstitu, obr. 12 a zvyšky okovín.

Z chemických, mikroskopických a rentgenoštruktúrnych analýz vyplýva, že všetky trosky

pochádzali z kováčskej výroby železných predmetov. Ich zloženie bolo veľmi rozdielne a odrážalo použitú metódu kováčskej výroby. Do kováčskej trosky sa dostala troska, ktorá bola v kove pred jeho spracovaním a mala charakter trosky z redukčnej piecky na výrobu železa zo železných rúd. Ani jedna z analyzovaných trosiek neobsahovala vysoký podiel wüstitu. To znamená, že aj pecná troska, ktorú obsahovali používané železné polotovary mala prevládajúco kremičitanový charakter. Takáto troska mohla pochádzať zo šachtovej pece, používanaj v 15. a 16. storočí, teda zo slovenskej pece. Nie všetky trosky obsahovali zložky, ktoré sú typické pre kováčske trosky: okoviny a zrná kremeňa. Rozdielna veľkosť kusov trosky svedčí o tom, že trosky z kováčskej nísteje neboli odstraňované pravidelným spôsobom. Niekedy tada troska mohla reprezentovať len pecnú trosku, ktorá sa dostala do tohto procesu z polotovaru. Používanie kremeného piesku mohlo byť závislé aj na tvare a veľkosti obrábaného predmetu a dĺžke ohrevu. Spoločné pre všetky trosky bolo pridávanie vápna do kováčskej nísteje s cieľom zvýšiť tekutosť trosiek.

Záver

V práci je urobený výskum charakteru a pôvodu trosiek zistených na hrade Ľubovňa a v Podolinco. Z výsledkov analýz vyplýva:

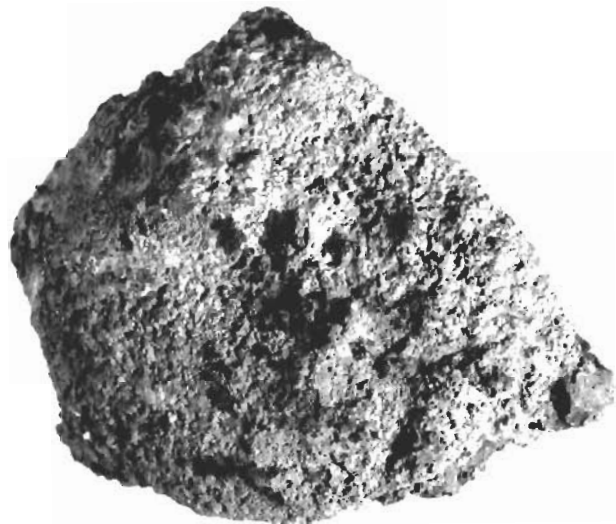
- 1) Všetky analyzované trosky pochádzali z kováčskej výroby železných predmetov. Mali miskovitý tvar, na lome boli tmavošedé a pórovité.
- 2) Štruktúrne zloženie trosiek bolo rozdielne. V štruktúre všetkých trosiek prevládali kremičitanové zložky, fajalit a železovápenaté olivíny. Niektoré trosky obsahovali aj zvyšky okovín, zrná kremeňa, vyššie oxidy železa a splodiny korózie železných častíc, teda zložky odpovedajúce kováčskemu procesu výroby predmetov.
- 3) Do zloženia trosiek sa dostala aj pôvodná pecná troska, zachytená v železných polotovaroch, použitých pre kováčsku výrobu. Z jej zloženia možno usúdiť, že na výrobu železa sa používal dokonalejší redukčný spôsob, pravdepodobne redukcia v tvz. slovenskej šachtovej peci.
- 4) Analyzované trosky obsahovali vyšší podiel oxidu vápenatého v zložení, v štruktúre boli zistené rôzne formy vápenatých kremičitanov, niektoré z nich vytvárali špecifickú buňkovú štruktúru. K troske v kováčskej nísteji pridávali kováči pálené vápno, aby zvýšili jej tekutosť.

Tab. I Výsledky chemickej analýzy trosiek, % hmot.

Číslo vzorky	SiO ₂	Fe	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	FeO
SL1	18,06	46,36	1,22	6,72	0,8	0,20	20,11
SL2	33,60	35,74	1,22	14,56	0,0	0,29	36,49
SL3	48,16	26,24	1,63	11,76	0,0	0,25	nest.
SL4	61,66	15,63	3,67	9,52	1,6	0,16	nest.
SL5	27,36	42,45	1,22	10,64	1,6	0,20	42,67
SL6	48,02	25,10	2,44	23,52	0,0	0,17	nest.
SL7	30,08	40,77	1,22	8,96	0,0	0,19	26,15
SL8	49,06	24,01	2,24	19,60	0,0	0,16	nest.
SL9	32,00	42,12	1,63	6,16	2,8	0,16	nest.



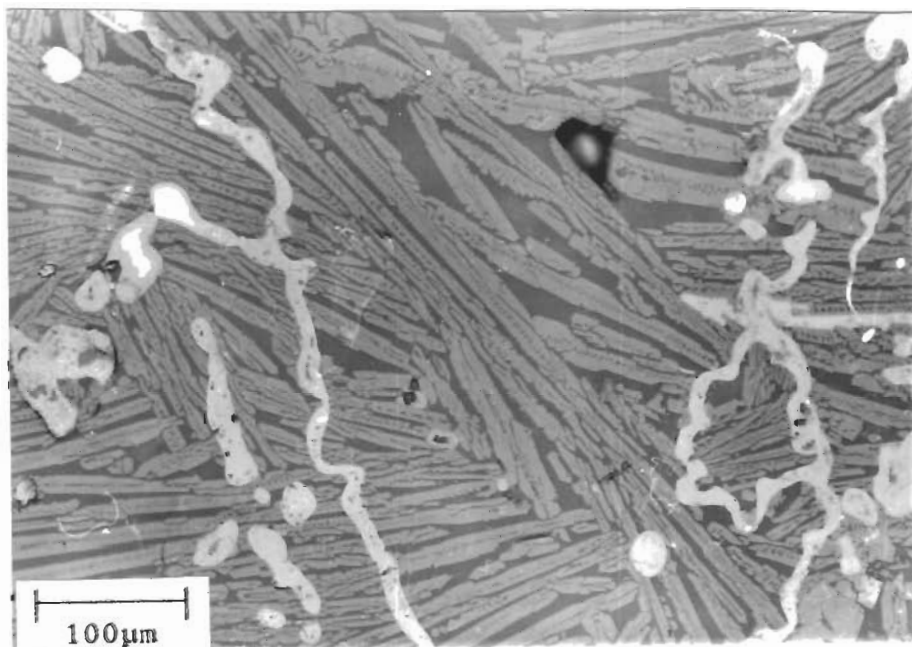
Obr. 1 Troska SL1, nájdená v Podolínci.



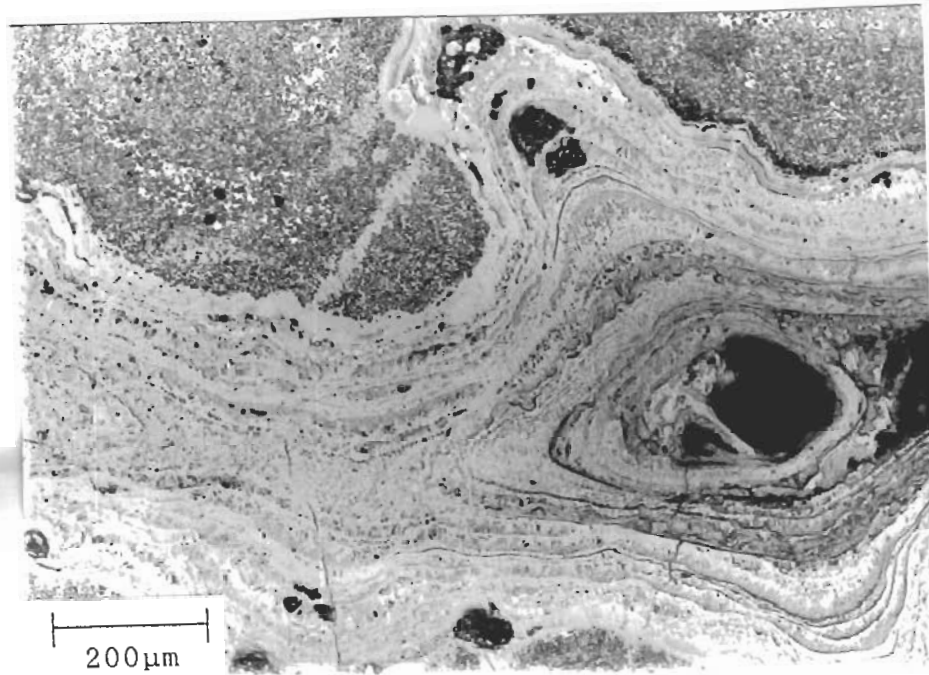
Obr. 2 Spodný oblý povrch trosky SL2.



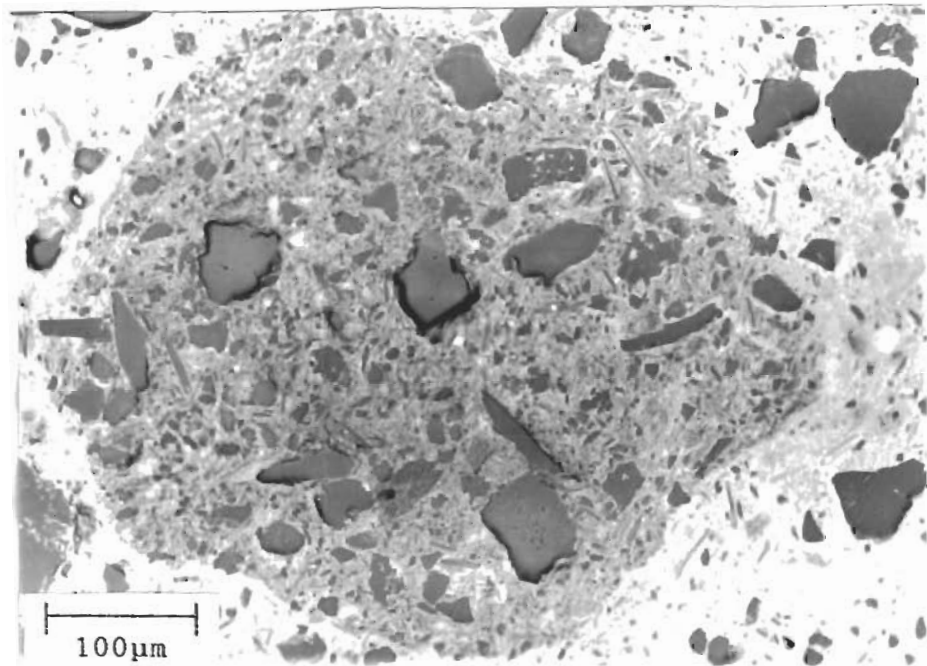
Obr. 3 Spodný oblý povrch najväčšej analyzovanej trosky, SL9.



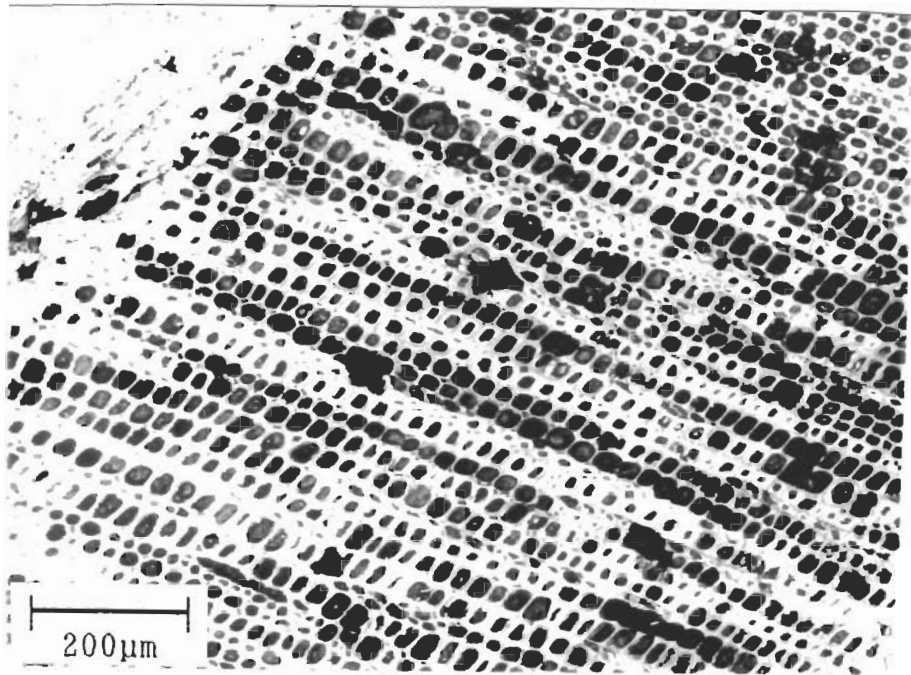
Obr. 4 Kremičitanová štruktúra trosky SL1 s časticami kovového železa a ich koróznymi splodinami.



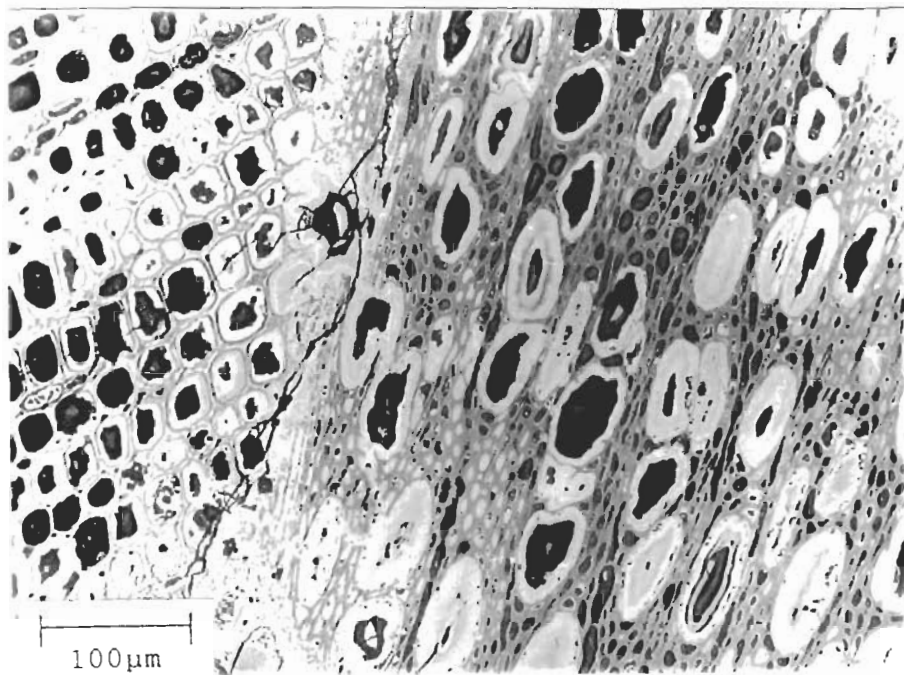
Obr. 5 Splodina korózie väčšej častice v štruktúre trosky SL1.



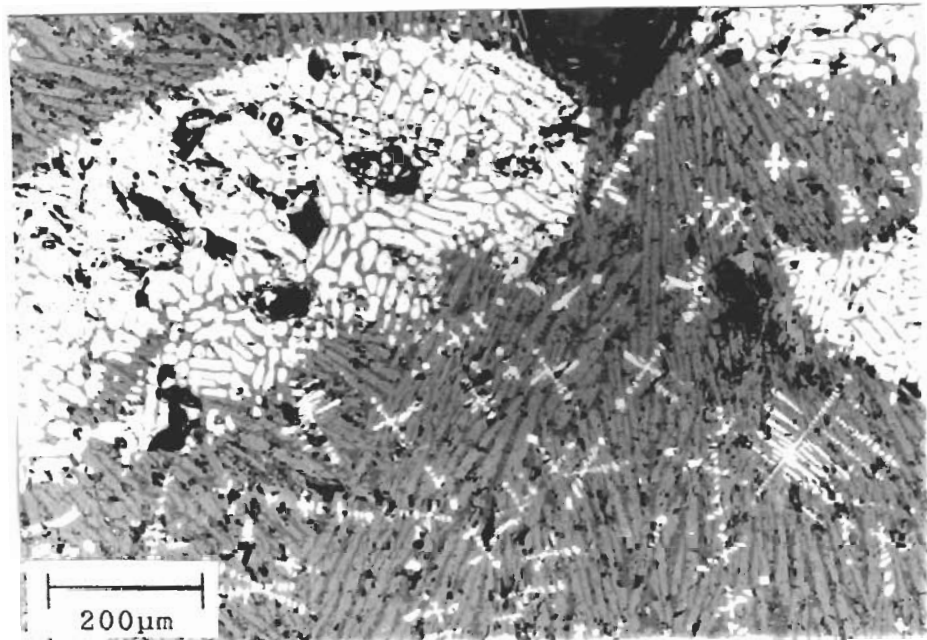
Obr. 6 Zbytky kremenného piesku v štruktúre trosky SL1.



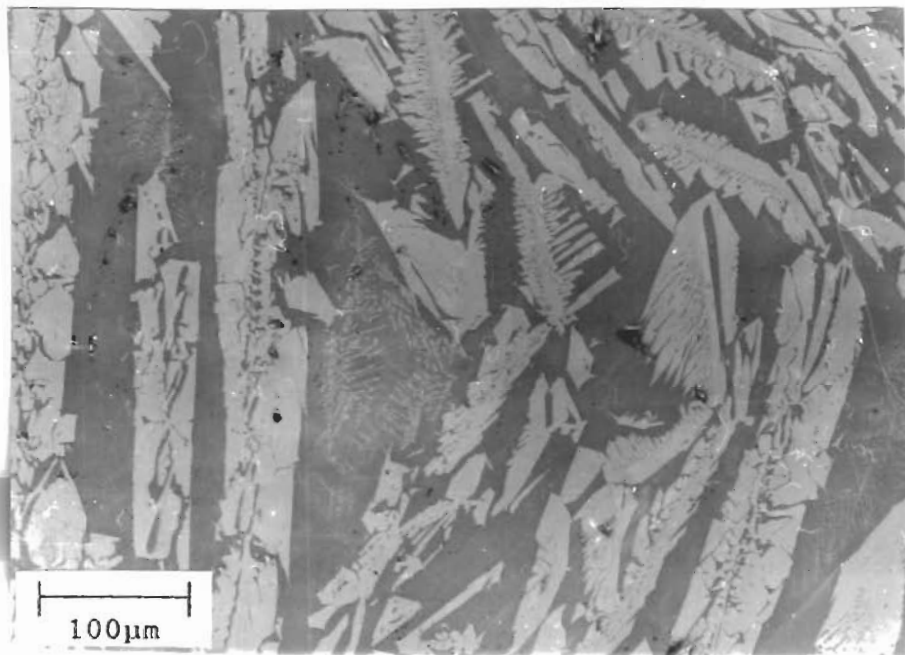
Obr. 7 Buňková forma vápenatých kremičitanov v štruktúre trosky SL1.



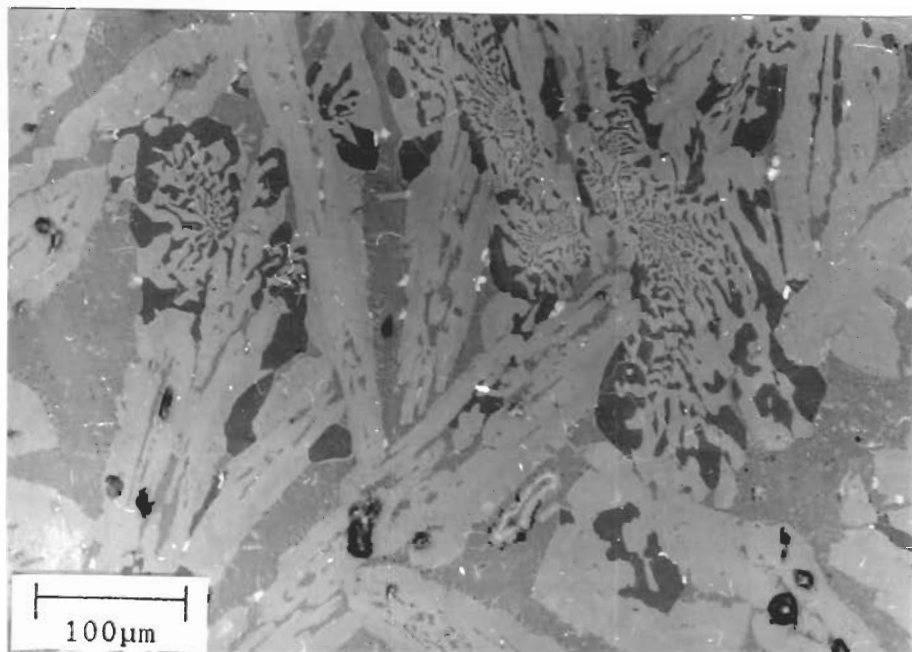
Obr. 8 Buňková forma vápenatých kremičitanov v štruktúre trosky SL1.



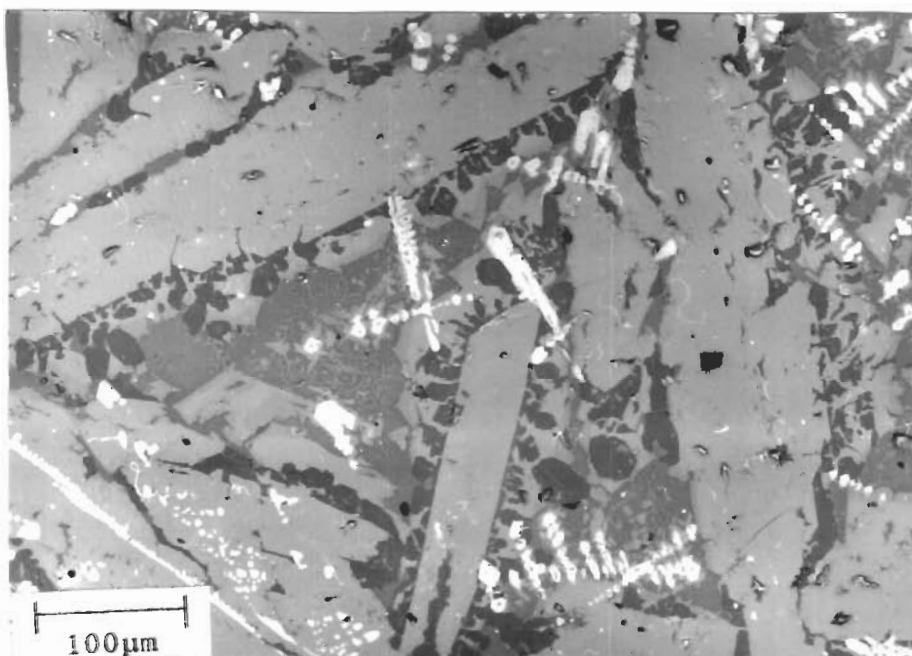
Obr. 9 Zbytky okovín v štruktúre trosky SL2.



Obr. 10 Kremičitanovvá štruktúra trosky SL3, typická krystalickými tvarmi železnovápenatých olivínov.



Obr. 11 Rôzne druhy kremičitanových zložiek v štruktúre trosky SL5.



Obr. 12 Rôzne druhy kremičitanových zložiek a dendrity wüstitu v štruktúre trosky SL9.