

NÁLEZY ARTEFAKTŮ PODOBAJÍCÍCH SE STRUSKÁM ZE SLAVKOVA POD HOSTÝNEM

The discovery of slag-like artefacts from Slavkov pod Hostýnem

Bohdana Zmeškalová, Zdeněk Dolníček

Katedra geologie PŘF UP, tř. Svobody 26, 771 46 Olomouc; e-mail: bohdanazmeskalova@email.cz

(25–14 Valašské Meziříčí)

Key words: slag, pelosiderite, ironmonger's

Abstract

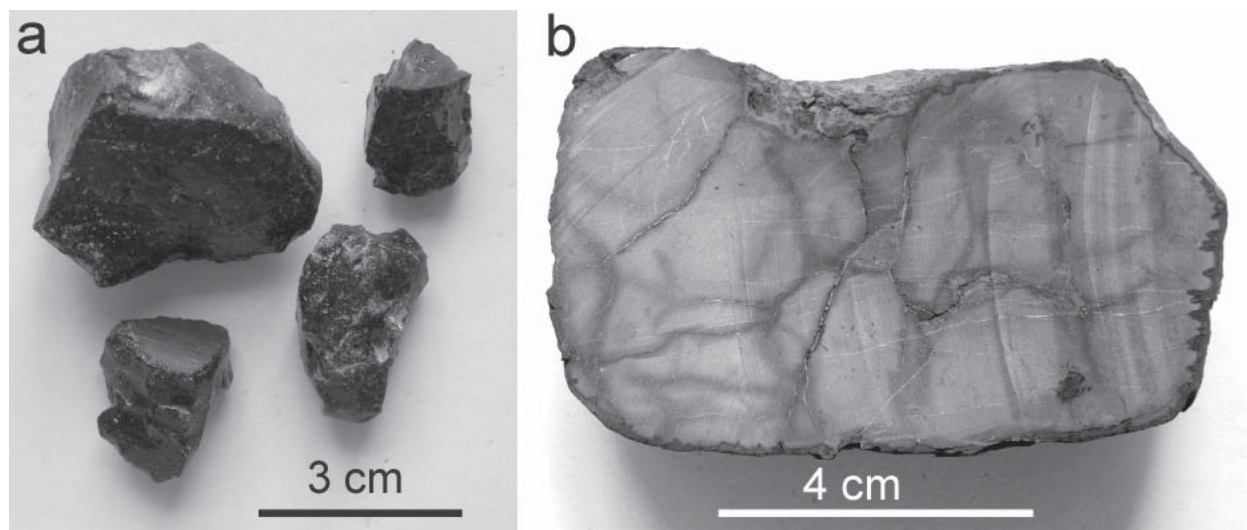
The article is focused on the characterization of slag-like artefacts discovered in Slavkov pod Hostýnem. It deals especially with an analysis of qualitative phase composition, structure and characterization based on accessible physical and chemical methods (magnetic susceptibility, WDX microanalysis, bulk chemical composition). The slag-like material is composed of dominating glass phase containing both the residual unmelted phases (quartz, spinelide) and the newly crystallized phases (mullite, spinelide). In addition, droplets of metal iron containing FeS-inclusions were found. The bulk chemical composition is different from those characterizing the common iron slags, especially due to extraordinary high content of Al_2O_3 (23 wt. %). It is concluded that the studied artefacts probably originated by smelting of local red clay.

Úvod

Během studia artefaktů po historické železářské výrobě v okolí Bystřice pod Hostýnem byla nalezena lokalita Slavkov pod Hostýnem. Obec Slavkov pod Hostýnem leží v jihovýchodní části Hostýnských vrchů v nadmořské výšce 373 m n. m. Z geologického hlediska spadá do Západních Karpat a její podloží je tvořeno flyšovými sedimenty předmagurské jednotky, pokrytými deluviálními sedimenty ukládanými v holocénu a hlinitokamenitými svahovými sedimenty ukládanými v holocénu – pleistocénu (Stráník et al. 1993).

Materiál, metodika a výsledky

Lokalita se nachází jihozápadně od obce Slavkov pod Hostýnem na lesní cestě. GPS souřadnice lokality jsou 49°22.507' N, 17°41.203' E, nadmořská výška 559 m n. m. Zde byly odebrány vzorky „strusek“ (čtyři kusy) a pelosideritů (dva kusy). Předpokládalo se, že „strusky“ spadají do období středověku, kdy se zde vyskytovala středověká tvrz (Kolbinger 2006). V daném místě vycházejí na povrch pestře zbarvené (červené, zelené, šedé) jíly, obsahující i úlomky pelosideritů a glaukonitických pískovců. Jde o horniny náležející k podmenilitovému souvrství (Stráník et al. 1998).



Obr. 1: Vzorky z lokality Slavkov pod Hostýnem: a) detail vzorků „strusek“ – nepravidelné tvary, sklovitě s lasturnatým lomem; b) detail pelosideritu – na okrajích a podél puklin dochází ke zvětrávání (limonitizaci).

Fig. 1: Samples from Slavkov pod Hostýnem: a) “slag” samples – irregular shape, glassy with conchoidal fracture; b) pelosiderite – weathering occurs on the surface and along cracks.

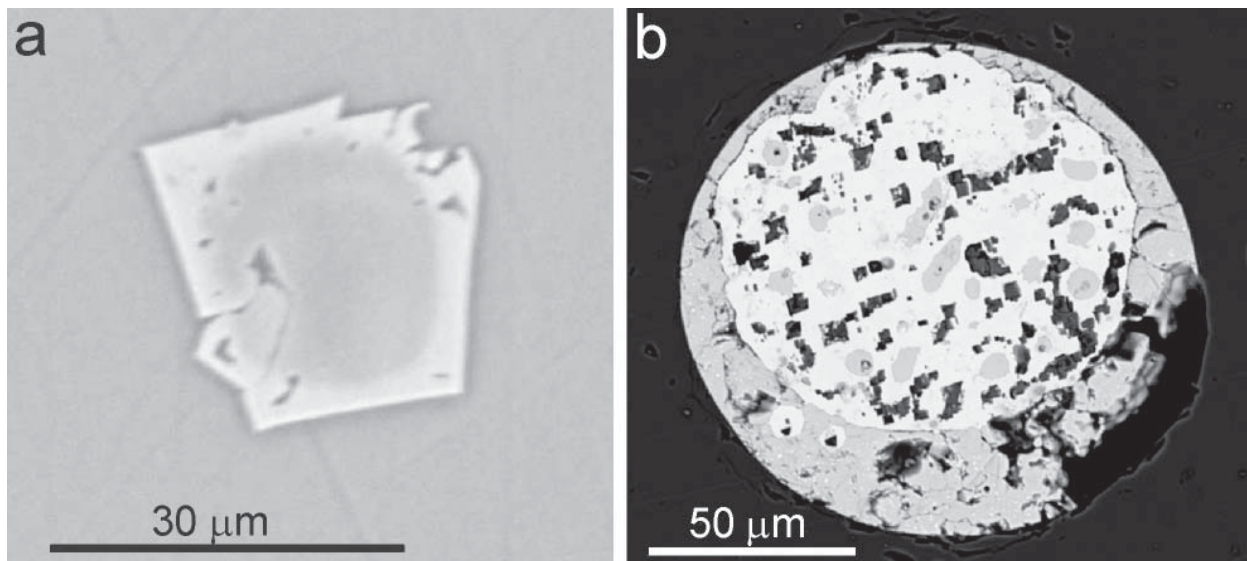
Makroskopicky se „strusky“ ze Slavkova pod Hostýnem vyznačují nepravidelnými tvary, jsou sklovité s lasturnatým lomem a skelným leskem. Na lomných plochách jsou ve hmotě „strusky“ místy patrné póry (bubliny) izometrického (kulovitého) tvaru. „Strusky“ mají makroskopicky černou barvu (obr. 1a), na tenkých hranách špinavě zeleně prosvítají. Pelosiderit je makroskopicky na čerstvém řezu šedý a kompaktní, na okrajích se barva mění zvětráváním na hnědou (obr. 1b).

Z fyzikálních vlastností byla u vzorků stanovena reakce na permanentní magnet (feromagnetičnost) a magnetická susceptibilita (s použitím příručního kapametry KT-6). Oba pelosiderity nereagují na permanentní magnet,

bublin s obdobným poloměrem do víceméně samostatných struktur (řádků, či širších pásů). Sklo v sobě uzavírá další fáze – zejména zrna reliktního křemene, méně často opakní „kovové“ kapky a zcela akcesoricky i spinelid a mullit.

Zrna křemene se vyskytují jednotlivě nebo tvoří shluky. Převažují křemeny, které undulózně zhašejí. Zrna křemene jsou různě omezená, zaoblená zrna převažují nad ostrohrannými. Větší část zrn je od okraje korodována taveninou a silně rozpukána. Největší zrna křemene má rozměry: délka 0,27 mm a šířka 0,19 mm.

Další fázi jsou spinelidy, nalezené ve skle v podobě dvou izolovaných individuí o velikosti do 30 μm . Jedno zrna bylo oválné, druhé automorfní. V obraze odražených



Obr. 2: Fotografie v odražených elektronech ze „strusky“ ze Slavkova pod Host. a) automorfní, kompozičně zonální krystal spinelidu ve skle; b) kapka železa (bílé) s lemem a inkluzemi tvořenými sulfidem železa (šedé) a kostrovitými inkluzemi neidentifikované Fe-P fáze (černé). Foto (a) – R. Škoda, foto (b) – M. Dosbaba.

Fig. 2: The BSE images of “slag” from Slavkov pod Hostýnem. a) euhedral compositionally zonal crystal of spinelide in the glass; b) droplet of metallic iron (white) with a rim and inclusions formed by pyrrhotite (grey), and skeletal inclusions of unidentified Fe-P phase (black). Photo (a) – R. Škoda, photo (b) – M. Dosbaba.

a jejich magnetická susceptibilita je vyšší než u „strusek“ (do $1,63 \cdot 10^{-3}$ SI). Vzorky „strusky“ rovněž nereagují na permanentní magnet, a jejich magnetická susceptibilita je nižší než u pelosideritů (do $0,75 \cdot 10^{-3}$ SI).

Pro stanovení fázového složení jednotlivých vzorků byly použity obvyklé metody výzkumu: optická mikroskopie leštěných výbrusů v procházejícím a odraženém polarizovaném světle a příp. i následná identifikace nalezených fází na elektronové mikrosondě.

Objemově zcela dominantní složkou „strusky“ ze Slavkova pod Hostýnem je sklo, které je ve výbruse vždy dokonale opticky izotropní. V procházejícím světle je sklo bezbarvé, někdy i nahnědlé, častým jevem je střídání barevných odstínů. Reprezentativní mikrosondové analýzy jsou uvedeny v tab. 1. Sklo má vysoký obsah SiO_2 (56–58 hm. %) a Al_2O_3 (kolem 22 hm. %). Obsah Fe_2O_3 je kolem 9 hm. %, obsahy MgO , CaO a K_2O kolísají kolem 3 hm. %. Ve skle jsou přítomné okrouhlé póry, které svým epizodickým, řetízkovitým uspořádáním zvýrazňují proudovitý tok skloviny. Velikost bublin je velice variabilní (~1 mm až <1 μm), charakteristickým rysem je však koncentrace

elektronů je patrná zonální stavba automorfního krystalku (obr. 2a). Tmavší oválné jádro má podle provedených WDX analýz nižší obsahy Cr a Fe než světlejší mladší automorfní nárůst (tab. 2). V obou případech ve složení spinelidu převažuje spinelová komponenta. Druhé, oválné zrna, je rovněž zonální, chromem bohatší byl střed zrna, zatímco na okraji je větší podíl Mg a Al. V obou analýzách však značně převažuje chromitová komponenta (tab. 2).

Mullit vytváří ve skle místy lištovitá individua s charakteristickým šikmým zhašením, nízkými indexy lomu a nízkým dvojlomem. Krystalky bývají automorfně až hypautomorfně omezené, dosahují délky až 120 μm a někdy jsou fluidálně uspořádané. Chemické složení bylo ověřeno mikrosondou (tab. 2), za zmínku stojí zejména zvýšený obsah železa (téměř 0,5 atomu Fe^{3+} pfu).

Místy se ve skle objevují drobné (do 150 μm) sférické opakní kapky „kovu“, které mají v odraženém světle i v BSE (obr. 2b) nehomogenní stavbu. Převažující matrice je tvořena kovovým železem, které má v odraženém světle bílou barvu. Železo obsahuje malou příměs niklu (0,22–0,35 hm. %) a zinku (0,09–0,42 hm. %). Obsahy

	1	2	3	4	5
P ₂ O ₅	0,14	0,24	0,23	0,12	0,07
SiO ₂	56,04	58,03	57,31	14,02	56,95
TiO ₂	0,98	0,92	0,96	0,19	0,81
Al ₂ O ₃	22,24	21,64	23,59	4,03	17,74
Cr ₂ O ₃	0,02	0,00	0,02	0,00	0,02
Fe ₂ O ₃ ^{tot}	9,06	8,92	8,92	41,92	8,02
MnO	0,22	0,14	0,12	2,69	0,06
MgO	3,02	2,37	2,57	4,15	1,71
CaO	4,13	3,22	2,90	4,96	0,38
Na ₂ O	0,68	0,76	0,76	0,10	0,57
K ₂ O	2,74	3,03	3,06	0,52	3,60
LOI			-0,5	27,3	9,9
TOT/C			0,10	7,98	0,41
TOT/S	0,03		<0,01	0,01	0,01
Celkem	99,30	99,27	99,95	100,01	99,89

LOI – ztráta žháním (loss on ignition)

Tab. 1: Chemické složení vzorků ze Slavkova pod Hostýnem. Analýzy 1 a 2 - reprezentativní bodové WDX analýzy skelné fáze (Cameca SX-100, MU Brno); anal. 3 - celkový chemismus „strusky“ (ACME); anal. 4 - pelosiderit (ACME); anal. 5 - červený jíł (Kropáč 2005).

Tab. 1: Chemical composition of samples from Slavkov pod Hostýnem. Analyses 1 and 2 - representative spot WDX analyses of glass phase (Cameca SX-100, MU Brno); anal. 3 - bulk „slag“ (ACME); anal. 4 - pelosiderite (ACME); anal. 5 - red clay (Kropáč 2005).

Mn, V, Cr a Si jsou pod mezí stanovitelnosti, fosfor nebyl analyzován. Uvnitř kapky jsou přítomny oválné inkluze a také na okrajích železná kapka byla zjištěna lem tvořený stejnou fází, která má v odraženém světle krémovou barvu. WDX analýza prokázala, že inkluze i lem tvoří stechiometrický monosulfid železa (FeS) s malou příměsí kobaltu (ca 0,05 hm. %) a zejména mědi (1,1–3,2 hm. %). Ve středu železná kapka byla zjištěna i tmavá, kostrovitě vyvinutá fáze (obr. 2b), s vysokým obsahem železa a fosforu (vzhledem k nerovnému povrchu dané fáze nebylo možno provést kvantitativní analýzu).

Celkové chemické složení „strusky“ ze Slavkova pod Hostýnem bylo stanoveno v laboratořích ACME, Vancouver, Kanada (tab. 1). Vzhledem k tomu, že daný vzorek je tvořen prakticky výhradně jen skelnou fází, chemismus celkového vzorku se prakticky neliší od mikrosondových analýz skelné fáze (tab. 1). Za zmínku stojí velmi nízký obsah síry (<0,01 hm. %).

Diskuze a závěr

Už při prvním pohledu na „strusky“ ze Slavkova pod Hostýnem je patrné, že se od železářských strusek vznikajících při primární výrobě železa z rud či při následném kovářském zpracování železa značně liší. To potvrdilo i následné studium chemického složení. Obsah oxidů železa je kolem 9 hm. %, což je velmi nízká hodnota oproti železářským struskám z oxidačních pecí, kde jsou obvyklé obsahy oxidů železa řádově v desítkách hm. %. Naopak obsah oxidu křemičitého (57 hm. %) by odpovídal struskám vznikajícím v redukčních pecích. Obsah oxidu hlinitého (22 hm. %) je však tak vysoký, že neodpovídá ani oxidačním, ani redukčním železářským struskám. Při redukci železa

	oválný spinelid		automorfní spinelid		mullit	
	střed	okraj	střed	okraj	24 / 1 .	25 / 1 .
SiO ₂	0,06	0,09	0,12	3,67	25,73	25,34
TiO ₂	0,11	0,14	0,15	0,16	0,58	0,64
Al ₂ O ₃	18,18	22,63	58,27	51,99	63,18	63,27
Cr ₂ O ₃	50,27	44,39	7,73	10,02	0,93	0,92
V ₂ O ₃	0,07	0,19				
FeO ^{tot}	23,54	23,67	14,73	16,97	7,52	7,44
MnO	0,30	0,30	0,13	0,13	0,02	0,00
MgO	7,53	8,12	17,80	15,06	0,33	0,31
CaO	0,03	0,05	0,02	0,23	0,08	0,13
NiO	0,12	0,09	0,05	0,10	0,00	0,00
ZnO	0,02	0,05	0,02	0,00	0,00	0,00
BaO			0,01	0,01	0,05	0,07
Na ₂ O			0,00	0,06	0,07	0,05
Celkem	100,23	99,71	99,04	98,73	98,49	98,17
Si				0,10	1,91	1,89
Ti					0,03	0,04
Al	0,69	0,85	1,81	1,65	5,52	5,55
Cr	1,29	1,12	0,16	0,21	0,05	0,05
V		0,01				
Fe ³⁺	0,01	0,02	0,02		0,47	0,46
Fe ²⁺	0,63	0,61	0,30	0,38		
Mn	0,01	0,01				
Mg	0,36	0,39	0,70	0,60	0,04	0,03
Ca				0,01	0,01	0,01
Na					0,01	0,01
Celkem	3,00	3,00	3,00	2,97	8,04	8,05

Tab. 2: WDX mikroanalýzy spinelidů a mullitu ze „strusky“ ze Slavkova (Cameca SX-100, MU Brno). Empirické vzorce spinelidů přepočteny na bázi 4 atomů kyslíku a 3 kationtů na vzorcovou jednotku, vzorce mullitů přepočteny na 13 atomů kyslíku.

Tab. 2: WDX microanalyses of spinelides and mullite from „slag“ from Slavkov (Cameca SX-100, MU Brno). The empirical formulas of spinelides have been recalculated on the basis of 4 atoms of oxygen and 3 cations per formula unit, formulas of mullite are based on 13 atoms of oxygen.

v peci dochází k redistribuci jednotlivých prvků tvořících původní vsázku pece (ruda + palivo + event. struskotvorná přísada) mezi vznikající kovovou fází a strusku. Zatímco železo a částečně i fosfor vstupují do kovové fáze, ostatní prvky (Si, Al, Ti, Mn, Ca, Mg, S) se koncentrují ve strusce (Pleiner 1958). Pokud by „strusky“ ze Slavkova pod Hostýnem pocházely z místní železné rudy (pelosideritu), musely by obsahy oxidů zmíněných prvků nabývat přibližně srovnatelných hodnot. Silikátová analýza (tab. 2) však ukázala, že tomu tak není, proto musely „strusky“ ze Slavkova pod Hostýnem vzniknout jiným způsobem než při redukci železa z místní rudy.

Rovněž fázové složení „strusek“ ze Slavkova pod Hostýnem (sklo, křemen, Al-Cr-Mg-Fe spinelid, mullit, železo, sulfid železa) neodpovídá železářským struskám vznikajícím v železářských pecích jak při přímé tak i nepřímé výrobě železa z rud (srov. Gregerová 1999). Zatímco křemen a starší jádra spinelidů lze považovat za relikty původních minerálů, které se dochovaly díky nedostatečnému protavení, mullit a mladší nárůsty na spinelidech jsou zjevně novotvořené fáze, vznikající přímou krystalizací z taveniny.

„Strusky“ ze Slavkova pod Hostýnem pravděpodobně nejsou železářskými struskami. Existující data však mohou poskytnout alternativní vysvětlení původu studovaných artefaktů. Obsahy oxidů křemíku, železa a hliníku ve slavkovské „strusce“ jsou velmi dobře srovnatelné s obsahy v místním jílu – viz tab. 1. Nabízí se tedy interpretace geneze slavkovských „strusek“ jako přetaveného místního jílu. Červená barva jílu, vznikajících zvětráváním jílovců podmenilitového souvrství, evokuje představu o určitém (vyšším) obsahu železa – staří hutníci se proto mohli pokusit vyrobit železo i z tohoto jílu v domnění, že se jedná rovněž o železnou rudu. Že to byl pokus neúspěšný, přesvědčivě ukazují stejné obsahy železa v jílu i ve „strusce“.

Poděkování

Autoři děkují D. Kolbingerovi (Hulín) a K. Kropáčovi (Gymnázium Kojetín) za konzultace a asistenci při odběru vzorků, a M. Dosbabovi a R. Škodovi (MU Brno) za vyhotovení mikrosondových analýz a BSE fotografií.

Literatura

- Gregerová, M. (1999): Petrografie technických hmot. – PpF MU Brno.
- Kolbinger, D. (2006): Dávnověké osídlení Hostýnských vrchů IVA (pokračování). – Archeologie Moravy a Slezska, 6, 16–93. Hulín.
- Kropáč, K. (2005): Petroarcheologický výzkum stavebního kamene zříceniny hradu Obrány v Hostýnských vrších. – MS, dipl. práce, PpF UP Olomouc.
- Pleiner, R. (1958): Základy slovanského železářského hutnictví v Českých zemích. – Česká akademie věd. Praha.
- Stráník, Z. – Menčík, E. – Eliáš, M. – Adámek, J. (1993): Flyšové pásmo Západních Karpat, autochtonní mesozoikum a paleogén na Moravě a ve Slezsku. – Geologie Moravy a Slezska, Moravské zemské muzeum a Sekce geol. věd PpF MU, Brno.
- Stráník, Z. – Tyráček, J. – Dvořák, J. (1998): Geologická mapa ČR 1 : 50 000, list 25–14 Valašské Meziříčí. – ČGÚ Praha.