

<https://doi.org/10.46861/bmp.29.059>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

Strusky z redukční tavby pelosideritové železné rudy realizované na hradě Buchlově (jv. Chřiby) v roce 2019: extrémní variabilita fázového složení a chemismu jednotlivých fází

Slags from smelting of pelosiderite iron ore realized at the Buchlov Castle (Chřiby Mts., Czech Republic) in 2019: extreme variability of phase composition and chemistry of individual phases

ZDENĚK DOLNÍČEK^{1)*}, LADISLAV KANDRNÁL²⁾, JANA ULMANOVÁ¹⁾, ESTER VRATISLAVSKÁ³⁾
A PAVEL HOJAČ⁴⁾

¹⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9;
*e-mail: zdenek.dolnicek@nm.cz

²⁾Kameňák 145, 696 50 Moravany u Kyjova

³⁾Vlastivědné muzeum, Palackého 70, 697 01 Kyjov

⁴⁾Komenského 740, 697 01 Kyjov

DOLNÍČEK Z, KANDRNÁL L, ULMANOVÁ J, VRATISLAVSKÁ E, HOJAČ P (2021) Strusky z redukční tavby pelosideritové železné rudy realizované na hradě Buchlově (jv. Chřiby) v roce 2019: extrémní variabilita fázového složení a chemismu jednotlivých fází. Bull Mineral Petrolog 29(1): 59-76 ISSN 2570-7337

Abstract

During experimental smelting of iron in a replica of historical shaft furnace, which was held at the Buchlov Castle in 2019, charcoal and fresh pelosiderite iron ore from the locality Moravany near Kyjov were used. The obtained furnace slag is practically completely formed by glass phase; only rare small domains contain also crystalline phases, whose occurrence is very irregular. A detailed study of chemical composition showed extreme heterogeneity in composition of glass and most crystalline phases. The glass phase contains variable, but often high amounts of Mn, Ca, Mg and sometimes P and/or K. The composition of olivine ranges widely among fayalite, dicalciumsilicate and tephroite ($Fa_{1-91}Fo_{3-28}Te_{2-45}DCS_{1-52}$), as well as those of calcic pyroxene ($Wo_{37-60}Tsch_{1-13}Ka_{8-22}Fs_{4-30}En_{14-36}$). Feldspars showed compositions between orthoclase and anorthite ($Or_{2-82}An_{9-91}Ab_{5-19}Cn_{0-2}Slw_{0-2}$), which are unknown from natural systems. Minor components include wüstite, melilite (åkermanite with 1 - 6 mol. % gehlenite), leucite, kalsilite, locally also apatite and an unnamed phase with composition close to $Ca_2Al_2Si_3O_{11}$. The produced metallic iron is also compositionally heterogeneous and rich in phosphorus. The phase composition of slag differs significantly from those of typical iron slags. The reason can be seen in anomalous chemical composition of used ore, in too high temperatures during smelting (phase relations in metallic iron suggest temperatures around 1500 °C) in combination with rapid cooling of the furnace content after finishing of smelting, and probably also higher viscosity of slag melt. Both phase composition of slag as well as chemical composition of individual slag phases and metallic iron are significantly different from those of local historical artefacts from the period of usage of technology of direct production of iron. These findings do not support the idea that local pelosiderite iron ores were used for production of iron already during this early period.

Key words: archaeometallurgy, experimental iron smelting, slags, phosphorus-rich iron, pelosiderite, Chřiby Mts.

Obdrženo 18. 2. 2021; přijato 3. 5. 2021

Úvod

V roce 2018 se na nádvoří hradu Buchlov (jv. Chřiby, asi 10 km zsz. od Uherského Hradiště) uskutečnil již 12. ročník Buchlovského kování. V rámci této akce byla v replice nadzemní šachtové pece, používané v minulosti pro přímou výrobu železa z rud, provedena redukční tavba, při níž byla jako vstupní surovina použita místní pelosideritová a limonitová železná ruda z nedalekého bývalého těženého ložiska Strážovice u Kyjova. Struska a železo, vzniklé při této tavbě, byly podrobněji charakterizovány z pohledu fázového složení a chemického

složení jednotlivých fází Dolníčkem et al. (2020). Autoři konstatovali značné rozdíly ve fázovém složení strusky (téměř výhradně tvořena jen sklovinou) i chemickém složení jednotlivých fází (sklovina a fayalit se značně zvýšenými obsahy Mn, kovové železo s vysokým obsahem fosforu) v porovnání s historickými železářskými struskami ze širšího okolí vzniklými v období přímé výroby železa. Autoři se na základě získaných poznatků stavějí skepticky k možnosti, že by mohly být místní pelosiderity a z nich zvětráváním vzniklé limonity již v období přímé výroby železa na Uherskohradištsku využívány k výrobě

Tavba železa na Buchlově 2019

Pro tavbu byla použita místní železná ruda, získaná autory tohoto příspěvku na dochované rudní haldičce opuštěného malého ložiska pelosideritů Koryčanská cesta u Moravan, těžného v polovině 19. století pro potřeby hutě ve Strážovicích u Kyjova (Dolníček et al. 2019). Nasbírané nezávětralé konkrce pelosideritu měly šedou, při povrchu místy slabě narezlou barvu a velikost maximálně 20 cm. Ruda byla v předstihu před tavbou vypražena na otevřeném ohni (Barák 1995). Kusy rudy byly naskládány na hromadu, kolem níž byla postavena hranice z bukových polen. Po vyhoření hranice a vychladnutí byla vypražená ruda ručně nadrcena na frakci kolem 2 - 5 mm.

Pro potřeby experimentální tavby byla v předstihu zhotovena replika nadzemní šachtové pece (obr. 1). Pec, dyznový panel i dyzna byly zhotoveny z průmyslové šamotové hlíny. Vzduch byl do pece dmýchán pomocí měchu o objemu cca 100 - 150 l (obr. 1a); dmýchání větru bylo spíše mírné a probíhalo po celou dobu tavby, s krátkými pauzami při přisazování uhlí a rudy. Jako palivo bylo použito komerčně dostupné bukové a dubové dřevěné uhlí. Ruda a dřevěné uhlí byly po vysušení a předehtání pece (3 h) přisazovány v hmotnostním poměru 1:1 v celkem 20 dávkách v 5 - 10-minutových intervalech (celková doba chodu pece s přisazováním rudy a uhlí činila 2.5 hodiny). Celkem bylo do pece vsazeno cca 15 - 20 kg vypražené rudy. Během tavby nebyly do vsázky přidávány žádné další struskotvorné či jiné přísady. Po vsazení vší připravené rudy byl učiněn pokus o odpuštění strusky, který však nebyl úspěšný (žádná kapalná struska neodtekla). Poté bylo pokračováno další 1.5 hodiny v tavbě pouze s přisazením 1 dávky uhlí. Po vyhoření většiny vsazeného obsahu pece byl učiněn další pokus o odpuštění strusky, který byl opět neúspěšný. Následně byl odstraněn dyznový panel (obr. 1b) a z pece byl ještě za žhava vylomen nístějový struskový slítek, který však obsahoval pouze stopy vyredukovaného železa.

Materiál a metodika

Nábrusy ze studovaných strusek a použité rudy byly zhotoveny zalitím odřezků vzorků do epoxidové pryskyřice a naleštěním pomocí diamantových suspenzí. Průměrný práškový vzorek použité rudy byl připraven rozetřením na analytickou jemnost v achátové třecí misce, mírně zvlhčen epoxidovou pryskyřicí a rovněž zalit do téže pryskyřice a naleštěn. Dokumentace nábrusů v odraženém světle byla provedena na odrazovém polarizačním mikroskopu Nikon Eclipse ME600. Následně byly preparáty potaženy uhlíkovým filmem o tloušťce 30 nm a studovány na elektronové mikrosondě Cameca SX-100 v laboratoři Mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze. Na přístroji byly pořízeny snímky ve zpětně odražených elektronech (BSE), provedena identifikace jednotlivých fází pomocí energiově disperzních (EDS) spekter a kvantitativně měřeno chemické složení vybraných fází ve vlnově disperzním (WDS) modu. Analýzy skloviny a jednotlivých „minerálních“ fází byly provedeny jako analýzy bodové, za použití urychlovacího napětí 15 kV, fokusovaného elektronového svazku o průměru cca 0.7 μm a proudu svazku 20 nA. Celkové chemické složení kovových kapek bylo měřeno za stejných podmínek jako jednotlivé bodové analýzy, při analýze však byl snímán signál z co největší plochy dané kapky, aniž by ovšem byla zahrnuta i struska. Analýzy použité rudy byly měřeny z plochy o rozměrech cca 1500 × 1200 μm při 15 kV a

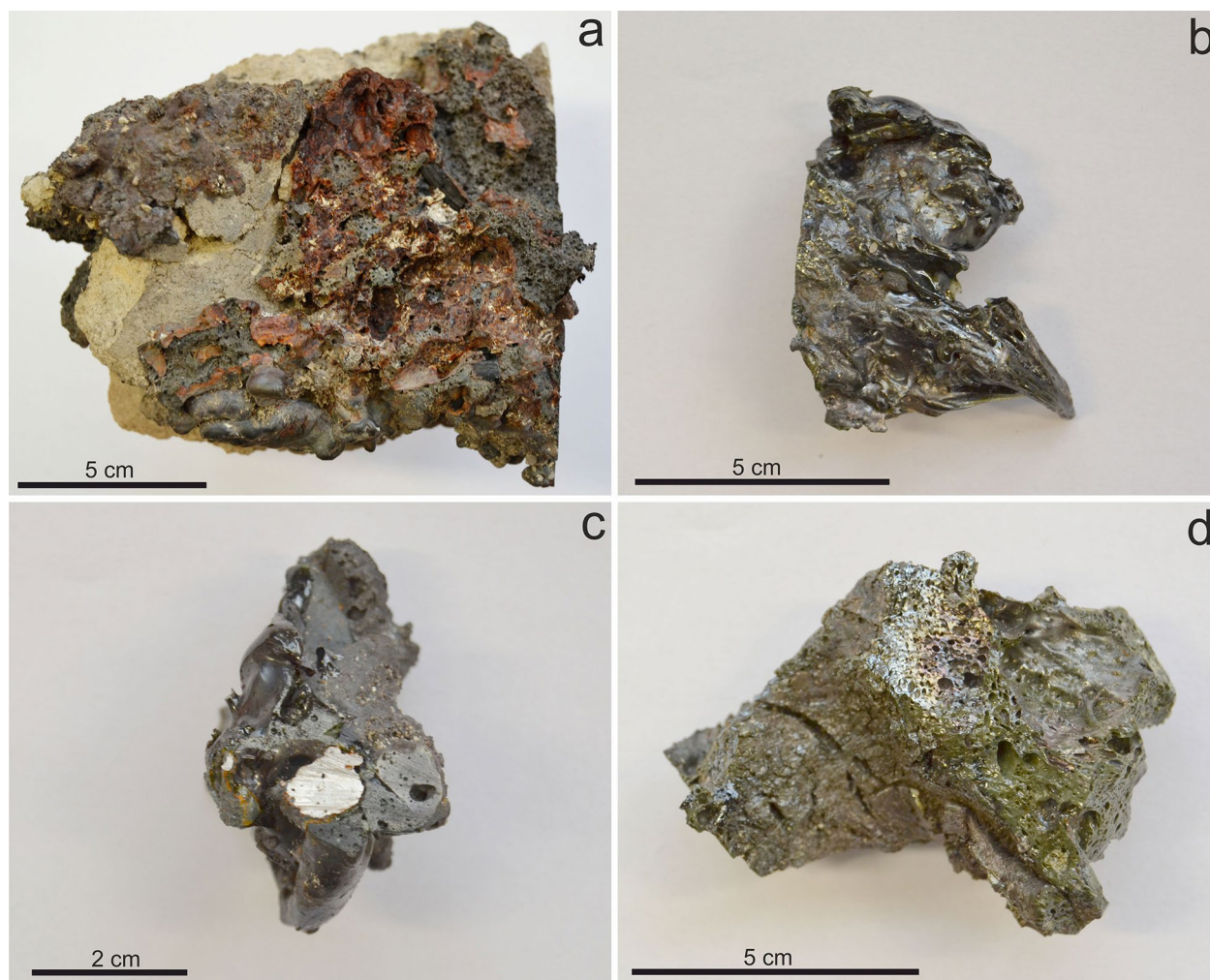
10 nA. Ve všech analýzách skloviny, melilitu, pyroxenu, olivínu a použité železné rudy byly měřeny obsahy Al, Ba, Ca, Cl, Cr, F, Fe, K, Mg, Mn, N, Na, Ni, P, S, Si, Sr, Ti, V, Zn a Zr, ve wüstitu a železe obsahy Al, Ca, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, P, S, Si, Ti, V, Zn a Zr, v apatitu obsahy Al, As, Ba, Ca, Ce, Cl, F, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, S, Si, Sr, Y a Zn a v živcích, leucitu, kalsilitu a v nepojmenované Ca-Al-Si fázi obsahy Al, Ba, Ca, Cs, Cu, Fe, Mg, Mn, N, K, Na, P, Pb, Rb, Si, Sr a Zn. Použité analytické čary a standardy: albit (NaKa), almandin (AlKa, FeKa), apatit (PKa), baryt (BaLa), BN (NKa), celestin (SrLβ, SKa), CePO₄ (CeLa), Co (CoKa), Cr₂O₃ (CrKa), Cs-sklo (CsLa), diopsid (MgKa), halit (ClKa), hematit (FeKa), chalkopyrit (CuKa), klinoklas (AsLβ), LiF (FKa), Ni (NiKa), Rb-Ge sklo (RbLa), rodonit (MnKa), sanidin (KKa, SiKa, AlKa), TiO₂ (TiKa), V (VKa), vanadinit (PbMa), wollastonit (CaKa, SiKa), YVO₄ (YLa) a zinkit (ZnKa). Měřicí časy na píku se pohybovaly mezi 10 a 30 s (pro dusík 150 s), měřicí časy pozadí trvaly polovinu času měření na píku. Načtená data byla přepočítána na hm. % s použitím standardní PAP korekce (Pouchou, Pichoir 1985). Obsahy měřených prvků, které nejsou uvedeny v níže uvedených tabulkách, byly ve všech případech pod mezí stanovitelnosti.

Charakteristika použité rudy

Vzhledem k tomu, že mineralogickou charakteristikou pelosideritů z lokality Moravy se podrobně zabývali již Dolníček et al. (2019), zaměřili jsme se v rámci této práce hlavně na charakterizaci chemického složení pro tavbu použité vypražené rudy. Makroskopicky mají úlomky vypražené rudy červenohnědou barvu. Již při zběžném vizuálním posouzení lze u různých úlomků konstatovat značné rozdíly v zrnitosti a v obsahu písčité příměsi, což potvrdilo i studium v odrazovém mikroskopu. Celkové chemické složení bylo zjišťováno jednak na rozpráškovaném reprezentativním vzorku rudy, jednak na jednotlivých samostatných úlomcích rudy - v druhém případě s cílem postihnout míru variability v chemismu. Tyto analýzy ukázaly, že variabilita v chemismu jednotlivých úlomků je velice široká (tab. 1, analýzy 1 - 11). Analýzy s nejvyššími obsahy Fe představují pelosiderity s relativně nízkým obsahem siliciklastické příměsi, opačným extrémem je analýza č. 9, reprezentující z pohledu chemismu běžný místní pískovec, nebo analýzy č. 10 a 11, odpovídající fosforitům se siliciklastickou příměsí (srov. Dolníček et al. 2019). Velice široká variabilita v chemismu jednotlivých úlomků rudy je ilustrována také vysokými hodnotami směrodatné odchylky, které jsou u poloviny měřených oxidů dokonce vyšší, než vypočítaný průměrný obsah oxidu (tab. 1, sloupec PRM-2). Rozpráškovaný průměrný vzorek použité rudy ukázal rámcově podobné složení (tab. 1, sloupec PRM-1) jako průměr vypočítaný z analýz jednotlivých úlomků, ovšem při nesrovnatelně menší variabilitě datového souboru.

Charakteristika strusek

Bližší studováno bylo sedm vzorků strusek. Vzorky dosahují velikosti až 10 × 15 cm (obr. 2). Ve všech případech jde o úlomky větších kusů. Na některých vzorcích je zachovaný původní, silně nerovný povrch, vyznačující se intenzivním skelným, někdy i polokovovým leskem. Část vzorků má hladký povrch a krápníkovitý tvar (obr. 2b). Na čerstvém lomu jsou všechny strusky černé, černozelené až špinavě zelené, sklovitého vzhledu. Na povrchu mají strusky někdy připečená křemenná zrna. Všechny vzor-



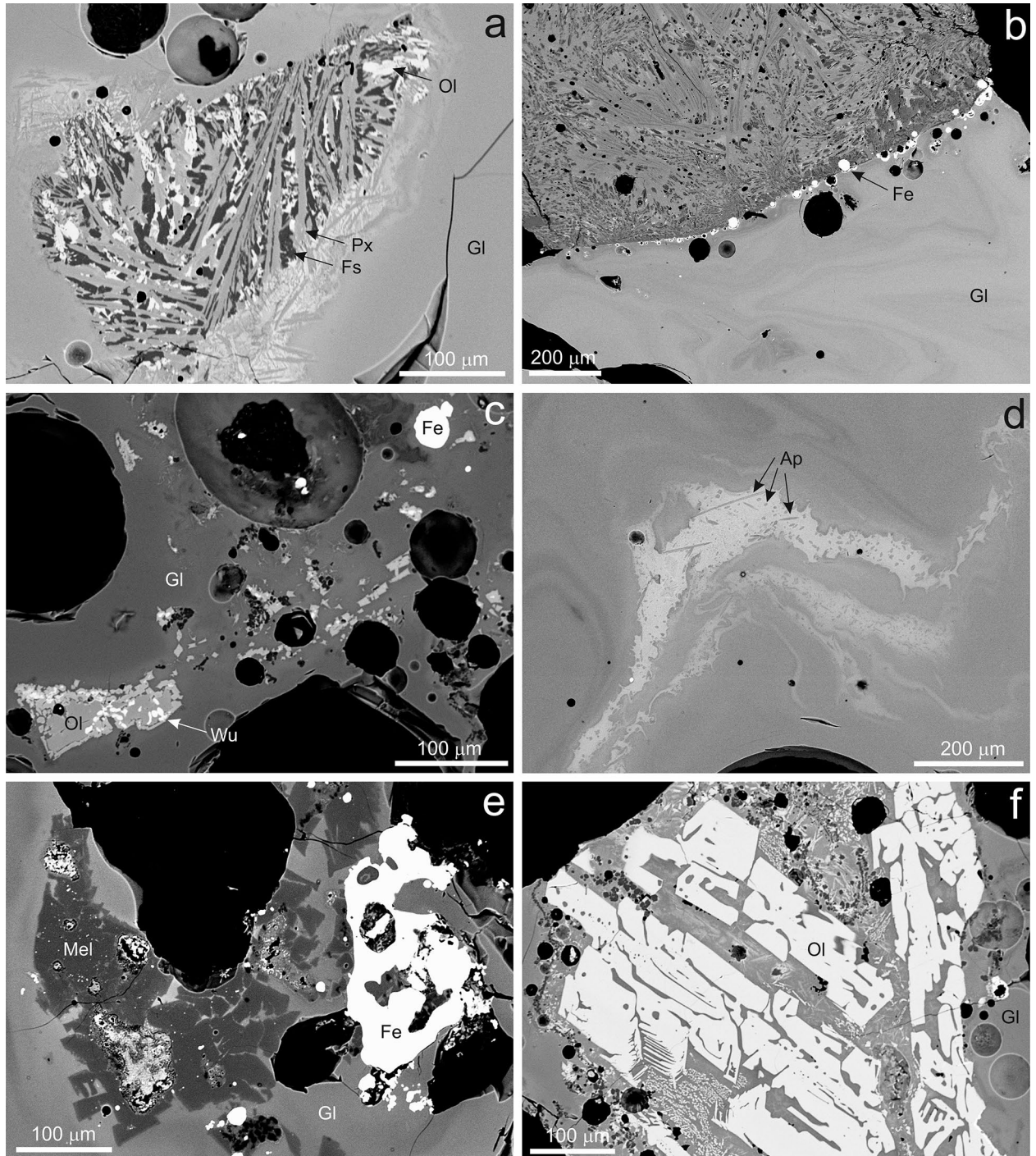
Obr. 2 Makroskopický vzhled studovaných vzorků. a - vzorek STR-9, nístějová struska s vyredukovaným železem (rezavé) a připečeným konstrukčním materiálem pece (béžový). b - vzorek STR-12, sklovitá skelně lesklá krápníkovitá struska. c - vzorek STR-10, struska s kapkou železa na příčném řezu vzorkem. d - vzorek STR-6, zelenavá sklovitá bublinatá struska, místy s polokovovým leskem. Snímky J. Ulmanová.

Tabulka 2 Fázové složení (hemi)krystalických domén ve studovaných struskách a variabilita chemismu jednotlivých fází. n.d. - nestanoveno

Poř.č.	Vzorek	Velikost	Hlavní fáze	Vedlejší a akcesorické fáze
1	STR-10	0.4 mm	pyroxen ($Wo_{37-41}Tsch_{1-4}Ka_{14-15}Fs_{28-30}En_{14-18}$) živce ($Or_{19-82}An_{9-64}Ab_{9-19}Cn_{0-1}$)	olivín ($Fa_{68-71}Fo_{13-16}Te_{11-13}DCS_3$)
2	STR-10	0.6 mm	sklo bohaté Ca a P	apatit
3	STR-10		pyroxen II ($Wo_{48-60}Tsch_{1-3}Ka_{17-22}Fs_{4-7}En_{18-22}$)	pyroxen I ($Wo_{45-47}Tsch_{6-13}Ka_{8-11}Fs_{4-7}En_{25-36}$) olivín ($Fa_{29-35}Fo_{12-23}Te_{23-28}DCS_{18-33}$) živce ($Or_{2-76}An_{17-91}Ab_{5-7}Cn_{0-2}Slw_{0-2}$) nepojmenovaná Ca-Al-Si fáze leucit, místy sklo bohaté Ca a P
4a	STR-9	n.d.	olivín jádro ($Fa_{62-63}Fo_{22-24}Te_{2-3}DCS_{11-13}$)	wüstit, železo, sklo
4b	STR-9	n.d.	olivín okraj ($Fa_{66-69}Fo_3Te_2DCS_{27-29}$) olivín jádro ($Fa_{42-49}Fo_{3-9}Te_2DCS_{45-47}$) kalsilit, železo bez P	olivín okraj ($Fa_{88}Fo_3Te_3DCS_6$) wüstit, sklo bohaté K
4c	STR-9	n.d.	olivín jádro ($Fa_{30-58}Fo_{12-20}Te_2DCS_{19-52}$) olivín okraj ($Fa_{58-69}Fo_{1-9}Te_2DCS_{26-34}$)	sklo, železo
5	STR-11	0.4 mm	melilit, sklo	
6	STR-12	0.1 mm	olivín ($Fa_1Fo_{27-28}Te_{35-45}DCS_{28-37}$)	sklo
7	STR-12	0.1 mm	olivín střed ($Fa_{41-46}Fo_{12-15}Te_2DCS_{38-41}$) olivín okraj ($Fa_{60-66}Fo_{14-19}Te_{6-10}DCS_{11-14}$)	wüstit
8	STR-12	0.5 mm	olivín ($Fa_{89-91}Fo_{4-7}Te_3DCS_{1-2}$)	sklo

ky mají lasturnatý lom a v tenkých třískách někdy zeleně prosvitají. Jsou také silně porézní - porozita je z větší části způsobena hojnými okrouhlými bublinami variabilní velikosti (max. až přes 2 cm), v menší míře i uzavřeními dřevěného uhlí (velikost až 2 cm), které je ve vzorcích zčásti dochované, místy vyhořelé či vydrolené. S výjim-

kou největšího kusu (STR-9), který představuje úlomek nístějové strusky s malým množstvím vyredukovaného kovu a úlomkem vyzdívký pece (obr. 2a), vzorky strusek prakticky nereagují na permanentní feritový magnet. Zcela ojediněle byly zaznamenány i makroskopicky viditelné sférické kapky kovu uložené ve sklovité matrici (obr. 2c).



Obr. 3 Stavba a fázové složení studovaných strusek na BSE snímcích. a - ostře omezená krystalická doména č. 1, tvořená lištovitým pyroxenem (Px), olivínem (Ol) a K-Ca živcem (Fs), uložená ve skle (Gl), které vykazuje na kontaktu s krystalickou doménou devitrifikaci. Vzorek STR-10. b - ostrý kontakt krystalické domény č. 3 s okolním sklem (Gl) vzorku STR-10. Kontakt je lemován drobnými kuličkami kovového železa (Fe). c - neostře omezená doména č. 7, tvořená krystaly olivínu (Ol, světlejší nárůsty jsou bohatší fayalitovou složkou) s uzavřeními wüstitu (Wu), vzorek STR-12. Fe - kovové železo. d - neostře omezená doména č. 2, tvořená jehlicovitými krystaly apatitu (Ap) uloženými ve fosforem bohaté sklovině (světlá), tvořící smouhu ve fosforem chudé sklovině (tmavší). Vzorek STR-10. e - doména č. 5, tvořená krystaly melilitu (Mel) ve sklovině (Gl) v sousedství částice kovového železa (Fe), vzorek STR-11. f - doména č. 8, tvořená dvěmi generacemi olivínu (Ol) ve sklovině (Gl), vzorek STR-12. Všechny snímky Z. Dolníček.

Podrobnější studium nábrusů ukázalo velmi jednoduché fázové složení strusek vzorků STR-6, -7 a -8, které jsou tvořeny jen sklem s ojedinělými drobnými kapkami kovového železa. Vzorky STR-9, -10, -11 a -12 jsou z velké části rovněž tvořeny sklovinou s ojedinělými kapkami železa, lokálně však obsahují i drobné domény s krystalickou či hemikrystalickou strukturou. Tyto domény jsou vůči okolní sklovině většinou ostře omezené (obr. 3a,b), mají ostrohranný tvar a velikost většinou v rozmezí 0.5 cm až 0.1 mm. Ve dvou případech jsou domény dlouze protažené ve směru toku skloviny, přičemž jsou tvořeny jednotlivými rozvrženými krystaly krystalických fází izolovaně uzavřených ve skle (obr. 3c,d). V případě vzorku nístějové strusky STR-9 přesáhla velikost hemikrystalické domény velikost nábrusu, takže její velikost nelze přesně specifikovat. V jediném případě byla v exokontaktu krystalické domény pozorována devitrifikace okolního skla do vzdálenosti 100 μm (obr. 3a). Polovina zjištěných domén (4 ks) obsahuje vedle skla jen jedinou krystalickou fázi, jíž je olivín, apatit, či melilit (tab. 2, obr. 3d-f). Ve dvou případech jsou tyto jednofázové domény představovány jen jediným krystalem. Další doména obsahuje vedle olivínu i malé množství wüstitu (obr. 3c). Zbylé tři domény jsou minimálně třífázové a na jejich složení se podílí olivín, pyroxen, wüstit, živec, leucit, kalsilit, nepojmenovaná Ca-Al-Si fáze, železo a sklovina (obr. 3a,b; tab. 1). Doména č. 4 ze vzorku STR-9 (nístějová struska) ukázala velmi rozdílná složení v různých částech; v tabulce 2 jsou jednotlivé části této domény označeny písmeny a-c. Součástí všech vzorků strusek jsou i neroztavené reliktové zrn křemene a zcela ojediněle i zirkon (STR-6).

Sklovina je zcela převažující fází ve všech studovaných vzorcích strusek. V BSE obraze je charakteristicky patrná její nehomogenní stavba (obr. 3). Časté jsou fluidální textury, vzniklé tečením roztaveného materiálu, dobře viditelné díky rozdílu v chemickém složení jednotlivých proužků skloviny (obr. 3b,d). Kolem korodovaných zrn křemene se charakteristicky vyskytují tmavší (v obraze BSE) lemy, tvořené sklovinou s vyšším obsahem SiO_2 . I při velkém zvětšení je sklovina většinou homogenní, nedevitrifikovaná, lokálně s obsahem mikroskopických kulovitých kapiček vyredukovaného kovu. Devitrifikace

skla byla pozorována pouze ojediněle v exokontaktu holokrystalické domény č. 1, v lemu mocném maximálně 0.1 mm (obr. 3a).

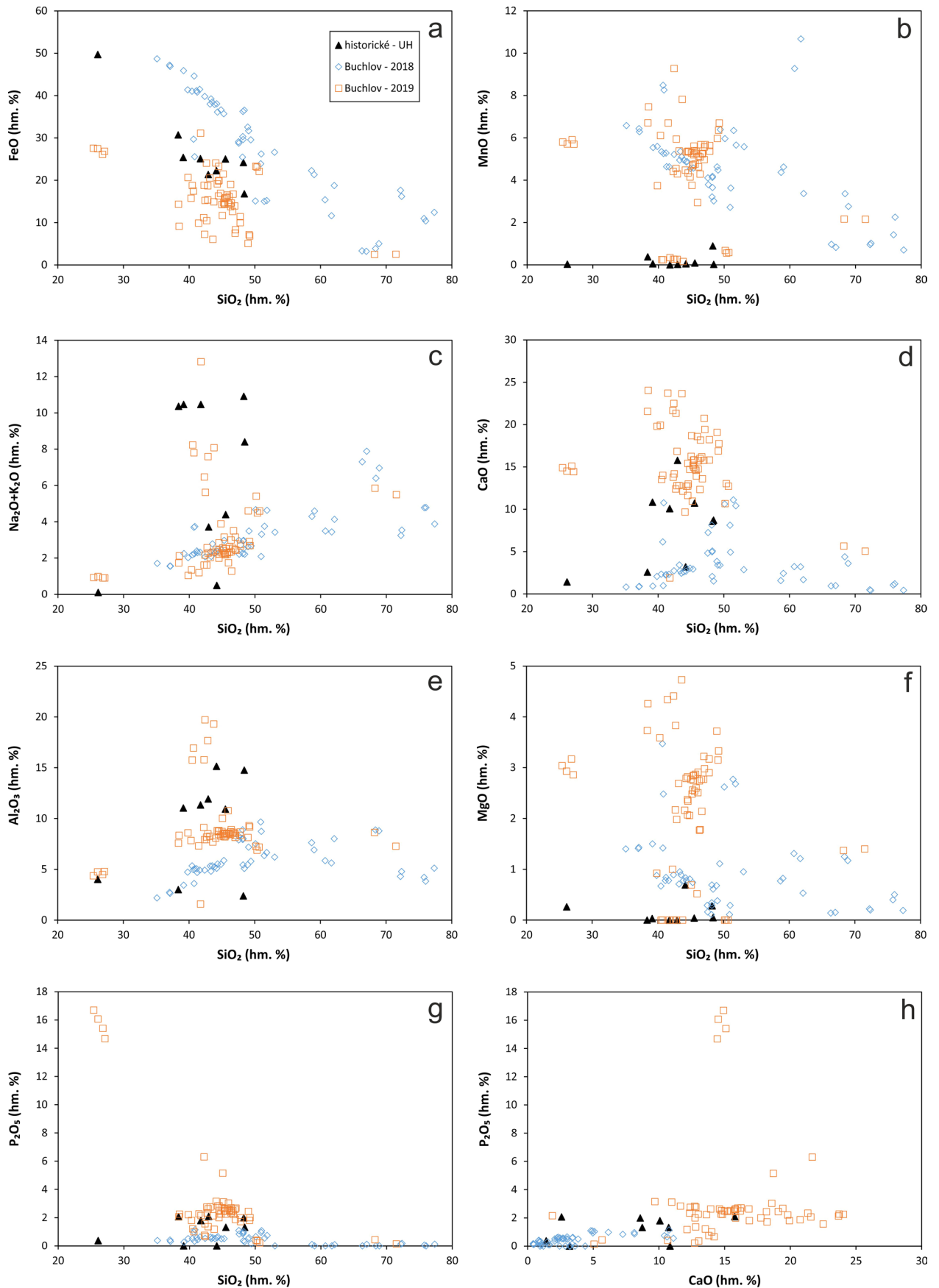
Podrobně bylo studováno chemické složení skloviny. Celkem bylo pořízeno 60 bodových WDS analýz ze všech sedmi studovaných vzorků. Reprezentativní výběr analýz je uveden v tabulce 3 a graficky jsou variace v chemismu skloviny ilustrovány na obrázku 4. Variabilita celého získaného datového souboru je značně široká. Obsahy SiO_2 se pohybují mezi 25.4 a 71.5 hm. % (pomineme-li šest odlehklých hodnot, pohybují se ve výrazně užším intervalu mezi 40 a 50 hm. %), FeO 2.5 - 31.1 hm. %, Al_2O_3 1.6 - 19.7 hm. %, CaO 1.9 - 24.0 hm. %, MgO 0.0 - 4.7 hm. %, MnO 0.2 - 9.3 hm. %, BaO 0.0 - 0.5 hm. %, Na_2O 0.2 - 1.9 hm. %, K_2O 0.6 - 11.1 hm. %, P_2O_5 0.1 - 16.7 hm. %, TiO_2 0.1 - 0.6 hm. %, SO_3 0.0 - 3.5 hm. %. Pozoruhodné jsou zvýšené obsahy fluoru, které se pohybují mezi 0.0 a 1.4 hm. %.

Olivín je jedinou nebo převažující silikátovou krystalickou fází v polovině zjištěných (hemi)krystalických domén (č. 4 a 6 - 8; tab. 2), zatímco v ostatních buď chybí, nebo je přítomen jen v podružném množství. Krystaly olivínu dosahují velikosti až 0.7 mm. Mají tlustě tabulkovitý či izometrický tvar a automorfní až xenomorfní omezení (obr. 3c,f, 5a-d). Kostrovité krystaly jsou vzácné a prakticky výhradně náleží druhé generaci olivínu, místy přítomné v drobných individuích ve sklovině mezerní hmoty některých (hemi)krystalických domén (obr. 3f, 5b). Typickým jevem je též přítomnost inkluzí či „zálivů“ skla v krystalech olivínu (obr. 3f, 5a). Méně často jsou v olivínech uzavřeny drobné inkluze wüstitu, kovového železa či kalsilitu (obr. 5a-d). V BSE obraze lze konstatovat případ od případu odlišnou vnitřní stavbu olivínových krystalů. V polovině (hemi)krystalických domén jsou olivíny nezonální, zatímco v druhé polovině vzorků lze pozorovat jednoduchou zonálnost, kdy v BSE obraze tmavší jádro postupně (difúzně) přechází ve světlejší okraj (obr. 5a,b).

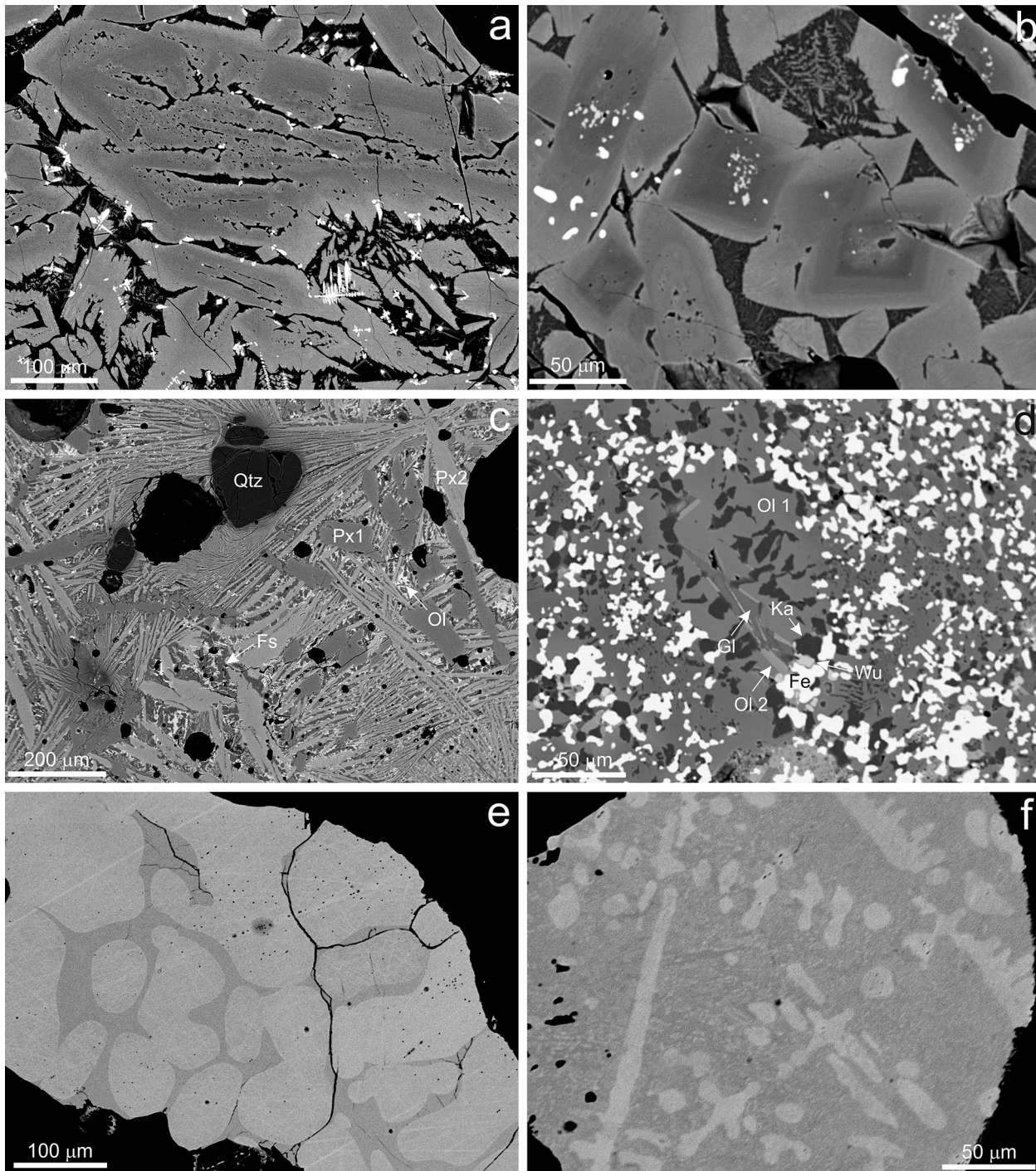
Chemické složení olivínu bylo podrobně studováno prostřednictvím 70 bodových WDS analýz, jejichž reprezentativní výběr je prezentován v tabulce 4. Všechny získané analýzy jsou prezentovány v grafické podobě (obr. 6a-c, 7a). Stechiometrie této fáze je většinou velmi dobrá;

Tabulka 3 Příklady chemického složení skloviny. Obsahy oxidů v hm. %. M - medián z 60 bodových analýz, 1 - 13 jednotlivé bodové analýzy, v.i. - index viskozity dle Bachmana (1982). b.d. - pod mezí stanovitelnosti

An. č.	M	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Vzorek	STR-12	STR-12	STR-8	STR-6	STR-10	STR-9	STR-12	STR-7	STR-9	STR-9	STR-11	STR-10	STR-10	
SO_3	0.09	0.10	0.08	0.06	0.09	0.07	0.43	0.25	0.06	3.48	0.57	0.33	0.26	0.25
P_2O_5	2.33	0.14	0.43	2.69	3.03	3.15	0.66	1.56	6.30	2.15	1.00	1.80	14.68	16.70
TiO_2	0.38	0.25	0.26	0.40	0.57	0.32	0.53	0.41	0.48	1.03	0.53	0.42	0.27	0.25
SiO_2	45.02	71.50	68.26	46.34	45.95	44.08	42.44	42.37	42.24	41.76	40.69	40.31	27.13	25.43
Al_2O_3	8.48	7.27	8.64	8.42	10.78	8.07	19.71	7.92	9.12	1.59	16.94	7.84	4.78	4.36
MgO	2.60	1.40	1.37	2.74	0.52	2.16	b.d.	4.41	1.00	b.d.	b.d.	3.59	2.86	3.04
CaO	14.98	5.05	5.66	15.99	18.58	9.68	14.19	22.49	21.67	1.88	14.00	19.93	14.44	14.90
BaO	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.18	0.16	0.28	b.d.	b.d.	0.52	0.27	0.18	b.d.	0.14
MnO	5.24	2.15	2.16	5.09	2.94	4.48	0.26	9.27	4.41	0.34	0.24	6.11	5.70	5.80
FeO	15.65	2.56	2.52	13.77	14.79	24.10	15.25	7.26	11.19	31.14	17.47	15.77	26.85	27.57
Na_2O	0.52	0.26	0.32	0.52	0.40	0.50	1.33	0.39	0.69	1.75	1.59	0.22	0.22	0.32
K_2O	1.93	5.23	5.53	1.82	1.34	1.93	4.29	1.77	0.92	11.07	6.21	1.12	0.68	0.61
F	0.32	0.17	0.20	0.34	0.20	0.11	0.13	0.62	0.66	b.d.	0.15	0.75	b.d.	0.12
Celkem	97.54	96.08	95.43	98.18	99.37	98.81	99.50	98.72	98.74	96.71	99.66	98.37	97.87	99.49
v.i.	0.75	0.21	0.23	0.73	0.68	0.82	0.57	0.91	0.78	1.07	0.69	0.97	1.59	1.75



Obr. 4 Variace v chemickém složení skloviny strusek z buchlovské tavby 2019 v porovnání se složením skloviny historických železářských strusek Uherskohradištska (Křivánek 2009, 2015) a skloviny strusek z buchlovské tavby v r. 2018, při níž byla použita limonitová ruda vzniklá zvětváním pelosideritů (Dolníček et al. 2020). a - diagram SiO₂ - FeO; b - diagram SiO₂ - MnO; c - diagram SiO₂ - Na₂O+K₂O; d - diagram SiO₂ - CaO; e - diagram SiO₂ - Al₂O₃; f - diagram SiO₂ - MgO; g - diagram SiO₂ - P₂O₅; h - diagram CaO - P₂O₅.



Obr. 5 Vnitřní stavba a fázové složení studovaných strusek a vyredukovaného železa na BSE snímcích. a - zonální krystaly olivínu v hemikrystalické doméně 4a v asociaci s dendrity wüstitu (bílé) a sklem v mezerách (nejtmavší). Okraje olivínu jsou bohatší fayalitovou a dikalciumsilikátovou složkou a chudší forsteritovou složkou. Vzorek STR-9. b - zonální krystaly olivínu v hemikrystalické doméně 4c v asociaci s kovovým železem (bílé) a sklem v mezerách (nejtmavší). Okraje olivínu jsou bohatší fayalitovou složkou a chudší forsteritovou složkou, zatímco obsah dikalciumsilikátu kolísá nepravidelně. Vzorek STR-9. c - polyfázová doména č. 3, tvořená hlavně dvěma generacemi lištovitých pyroxenů (Px1, Px2), méně i K-Ca živci (Fs), olivínem (Ol) a neprotaveným reliktem křemene (Qtz). Vzorek STR-10. d - srůsty dvou kompozičních typů olivínu (Ol1 bohatý dikalciumsilikátovou složkou, Ol2 bohatý fayalitovou složkou), kovového železa (Fe), kalsilitu (Ka), K-bohatého skla (Gl) a ojedinelého wüstitu v doméně 4b. Vzorek STR-9. e - objemově převažující izometrická individua nízkofosforového železa obklopená minoritní matricí s vysokým obsahem fosforu v železné kapce ze vzorku STR-11. f - dendritické vyloučeniny nízkofosforového železa uzavřené v objemově dominující fosforem bohatší eutektické směsi železa a schreibersitu v železné kapce ze vzorku STR-8. Všechny snímky Z. Dolníček.

ojediněle zjištěný mírný přebytek prvků v pozici Si (maximum 1.043 *apfu*) a sníženou hodnotu Catsum (minimum 1.804 *apfu*) lze vysvětlit náhodnou příměsí skla v analyzovaném „bodě“. S takovou interpretací jsou v souladu i zvýšené obsahy Al a v řadě případů i malé obsahy Na, K a Ti, které by v olivínu neměly být přítomny. Celý získaný soubor analýz vykazuje neobyčejně široké rozsahy obsahů hlavních složek: 1 - 91 mol. % fayalitu (Fa), 1 - 28 mol. % forsteritu (Fo), 2 - 45 mol. % tefroitu (Te) a 1 - 52 mol. % dikalciumsilikátu (DCS; tab. 2, 4). V různých (hemi)krystalických doménách je chemické složení olivínu rozdílné. V rámci jedné a téže domény může být variabilita chemismu olivínu zcela nepatrná, a to i u velkých krystalů (např. v doménách č. 1 a 8 nepřesahují rozdíly v obsazích jednotlivých složek 3 mol. %), jindy velmi výrazná (např. u silně zonálních krystalů z domény č. 4b až 46 mol. %). U zonálních krystalů lze zpravidla konstatovat nárůst obsahu fayalitové komponenty a pokles obsahu forsteritové komponenty během krystalizace, zatímco obsahy tefroitové komponenty se chovají konzervativně (tab. 2). Ke všem uvedeným generalizacím lze však najít v datovém souboru výjimky (tab. 2). Obsahy dikalciumsilikátové složky od středu k okrajům olivínu ve dvou případech rostou, ve dvou naopak klesají (tab. 2). Klasifikačně odpovídá největší část analýz fayalitu, méně často

dikalciumsilikátu, v jednom případě i tefroitu (obr. 7a). Ve všech diagramech (obr. 6a-c, 7a) jsou patrné existence disktrétních skupin analýz s podobným složením, odrážejících složení olivínu v konkrétní růstové zóně, krystalické doméně nebo její dílčí partii.

Pyroxen byl zjištěn pouze v doménách č. 1 a 3, v nichž však tvoří vždy hlavní složku. V doméně č. 3 je přítomen ve dvou generacích. Méně častý starší pyroxen I vytváří krátce až dlouze sloupečkovité krystaly o velikosti až 0.25 mm s automorfním až hypautomorfním omezením. V BSE obraze jsou tmavší než pyroxen II a nevykazují žádnou kompoziční zonálnost. Mladší pyroxen II vytváří hojně, subparalelně či růžicovitě uspořádané dlouze lištovitě průřezy o délce až 0.6 mm a šířce do 50 μm . V BSE obraze je nezonální a světlejší než pyroxen I. Nikdy nebylo pozorováno, že by pyroxen II narůstal v podobě vnější zóny na krystaly pyroxenu I, vždycky je přítomen jen v samostatných individuích. Této mladší generaci je morfolo-gicky podobný vývin pyroxenu v doméně č. 1.

Chemické složení pyroxenů bylo ověřeno na základě 25 WDS analýz (tab. 5). Celý datový soubor se vyznačuje poměrně značnou variabilitou, v rámci jednotlivých vzorků či generací lze však konstatovat podstatně užší rozsahy složení (obr. 6d-f, obr. 7b,c). Ve všech případech jde o pyroxeny s vysokým obsahem vápníku (při přepo-

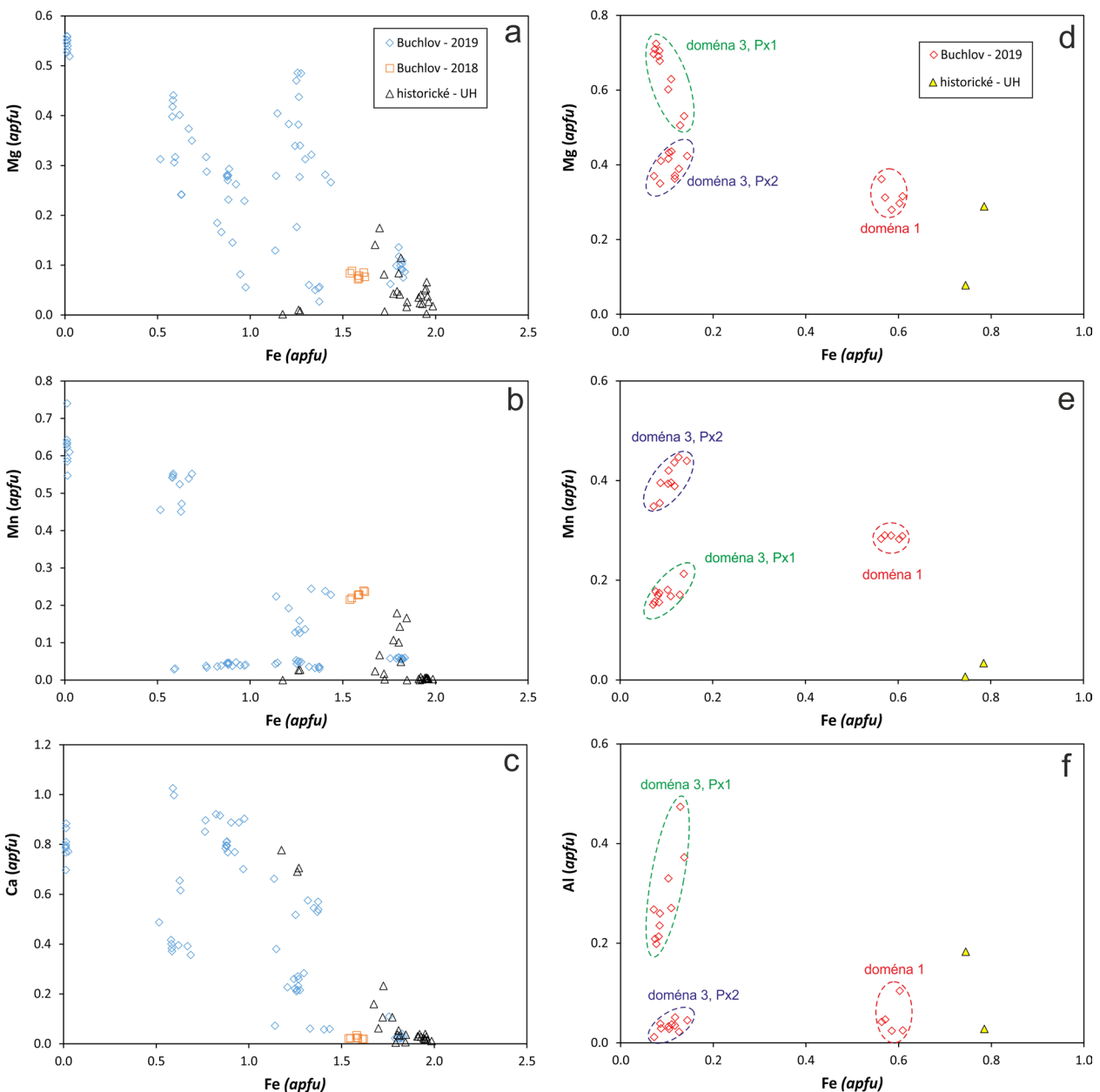
Tabulka 4 Příklady chemického složení olivínu ze studovaných strusek. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty *apfu* jsou vypočítány na základě 4 atomů kyslíku. Obsahy koncových členů v mol. %. b.d. - pod mezí stanovitelnosti

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Vzorek	STR-12	STR-12	STR-9	STR-10	STR-9	STR-12	STR-9	STR-9	STR-9	STR-9	STR-10	STR-12	STR-12	STR-12
P ₂ O ₅	b.d.	b.d.	0.56	0.69	b.d.	b.d.	b.d.	0.18	0.67	1.13	1.85	b.d.	b.d.	b.d.
SiO ₂	29.60	30.84	28.96	31.23	31.23	30.69	32.67	32.04	32.52	33.23	30.48	34.82	35.30	34.49
TiO ₂	b.d.	b.d.	0.06	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.17	0.05	b.d.	0.09
Al ₂ O ₃	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.27	b.d.	0.15	b.d.
Cr ₂ O ₃	0.15	0.14	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
MgO	1.49	2.02	1.24	6.75	1.25	6.53	10.28	2.75	4.06	6.92	9.50	12.53	12.89	12.08
CaO	1.12	0.62	3.02	1.77	16.66	8.23	6.73	19.61	28.17	32.28	11.13	28.53	26.37	22.25
MnO	1.97	2.07	2.03	9.02	1.31	4.98	2.04	1.61	1.39	1.14	20.94	22.34	24.43	29.86
FeO	64.71	65.07	62.21	49.75	48.93	48.27	48.65	43.12	32.21	23.78	22.48	0.62	0.56	0.51
Na ₂ O	b.d.	b.d.	0.41	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.17	0.25	0.25	b.d.	b.d.	b.d.
K ₂ O	b.d.	b.d.	0.08	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.06	b.d.	0.08	b.d.	0.07	b.d.
Celkem	99.04	100.76	98.57	99.21	99.38	98.70	100.37	99.31	99.25	98.73	97.15	98.89	99.77	99.28
P ⁵⁺	b.d.	b.d.	0.016	0.019	b.d.	b.d.	b.d.	0.005	0.017	0.028	0.049	b.d.	b.d.	b.d.
Si ⁴⁺	0.998	1.014	0.978	0.998	1.006	0.986	1.003	1.009	0.993	0.986	0.949	1.006	1.012	1.009
Ansum	0.998	1.014	0.994	1.017	1.006	0.986	1.003	1.014	1.010	1.014	0.997	1.006	1.012	1.009
Ti ⁴⁺	b.d.	b.d.	0.002	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.004	0.001	b.d.	0.002
Al ³⁺	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.010	b.d.	0.005	b.d.
Cr ³⁺	0.004	0.004	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Mg ²⁺	0.075	0.099	0.062	0.322	0.060	0.313	0.470	0.129	0.185	0.306	0.441	0.540	0.551	0.527
Ca ²⁺	0.040	0.022	0.109	0.061	0.575	0.283	0.221	0.662	0.922	1.026	0.371	0.883	0.810	0.698
Mn ²⁺	0.056	0.058	0.058	0.244	0.036	0.136	0.053	0.043	0.036	0.029	0.552	0.547	0.593	0.740
Fe ²⁺	1.825	1.789	1.757	1.330	1.318	1.297	1.249	1.136	0.822	0.590	0.585	0.015	0.013	0.012
Na ⁺	b.d.	b.d.	0.027	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.010	0.014	0.015	b.d.	b.d.	b.d.
K ⁺	b.d.	b.d.	0.003	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.002	b.d.	0.003	b.d.	0.003	b.d.
Catsum	2.001	1.971	2.018	1.957	1.988	2.028	1.994	1.970	1.977	1.965	1.981	1.986	1.975	1.979
Fa	91.4	90.9	88.4	68.0	66.3	63.9	62.6	57.7	41.9	30.2	30.0	0.8	0.7	0.6
Fo	3.8	5.0	3.1	16.4	3.0	15.4	23.6	6.6	9.4	15.7	22.6	27.2	28.0	26.7
DCS	2.0	1.1	5.5	3.1	28.9	14.0	11.1	33.6	46.9	52.6	19.0	44.5	41.2	35.3
Te	2.8	2.9	2.9	12.5	1.8	6.7	2.7	2.2	1.8	1.5	28.3	27.5	30.2	37.4

čtu na základ šesti atomů kyslíku se obsahy Ca pohybují mezi 0.73 a 1.19 *apfu*. Z vedlejších komponent lze zmínit zejména v řadě analýz zvýšené obsahy fosforu (až 0.041 *apfu*), titanu (max. 0.031 *apfu*) a velmi nízké obsahy alkálií (max. 0.023 *apfu* Na+K). Při přepočtu analýz na obsahy základních komponent¹⁾ vycházejí obsahy 37 - 60 mol. % wollastonitu (Wo), 1 - 13 mol. % „tschermakitu“ (*Tsch*), 8 - 22 mol. % kanoitu (Ka), 4 - 30 mol. % klinoferosilitu (*Fs*) a 14 - 36 mol. % klinoenstatitu (*En*; tab. 2, 5). Starší

¹⁾ Přepočet je kalkulován pro obsahy Ca+Mg+Fe+Mn+^{vi}Al = 2. Pro kanoit je uvažován ideální vzorec $Mn_2Si_2O_6$ (srov. též www.webmineral.com); pro ideální složení $MgMnSi_2O_6$ uváděné Morimoto et al. (1988) není u části analýz přítomno dostatečné množství Mg, navíc by pro toto složení vycházela extrémní nesstechiometrie empirického vzorce. „Tschermakitová“ komponenta vyjadřuje podíl Al-složky vyjádřené „tschermakitovou“ substitucí $^{iv}Si^{4+} + ^{vi}Me^{2+} = ^{iv}Al^{3+} + ^{vi}Al^{3+}$.

pyroxen I je bohatší „tschermakitovou“ a klinoenstatitovou složkou a chudší wollastonitovou a kanoitovou složkou než pyroxen II (tab. 2, 5). Obsahy klinoferosilitové komponenty jsou v obou generacích shodné. V rámci každé generace varírují obsahy jednotlivých komponent v rozsahu maximálně 12 mol. % (tab. 2). Pyroxen z domény č. 1 má specifické složení, výrazněji bohatší klinoferosilitovou složkou a chudší wollastonitovou komponentou a charakterizované jen minimální variabilitou v obsazích jednotlivých složek (do 4 mol. %; tab. 2). Vzhledem k nezanedbatelným obsahům Mn byl pro vizualizaci chemického složení pyroxenů použit místo Fe-Mg-Ca diagramu (Morimoto et al. 1988) pseudoternární diagram (Fe+Mn)-Mg-Ca, v němž padá většina získaných analýz do pole vápníkem bohatých (Wo-rich) pyroxenů, méně často i do pole augitu a do pole pyroxenů řady diopsid-hedenbergit



Obr. 6 Variace v chemickém složení olivínu a pyroxenu ze strusek z buchlovské tavby 2019 v porovnání se složením těchto fází z historických železářských strusek Uherskohradištska (Křivánek 2009, 2015) a ze strusek z buchlovské tavby v r. 2018, při níž byla použita limonitová ruda vzniklá zvětráváním pelosideritů (Dolníček et al. 2020). a - diagram Fe - Mg pro olivíny; b - diagram Fe - Mn pro olivíny; c - diagram Fe - Ca pro olivíny; d - diagram Fe - Mg pro pyroxeny; e - diagram Fe - Mn pro pyroxeny; f - diagram Fe - Al pro pyroxeny.

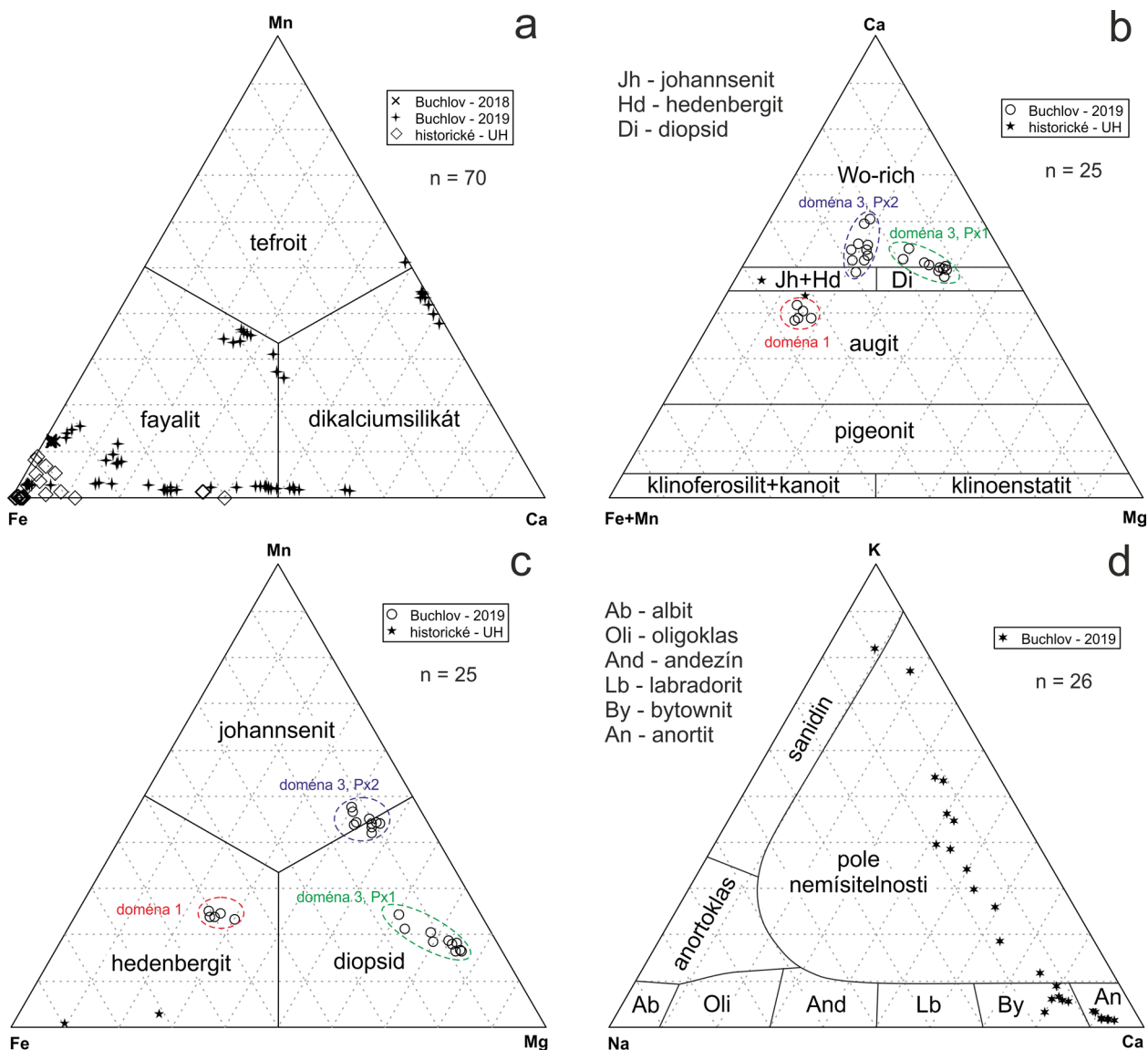
-johannsenit (obr. 7b). V diagramu Fe-Mn-Mg padá větší analýzy do pole diopsidu, méně často i hedenbergitu a johannsenitu (obr. 7c).

Melilit byl zjištěn jen v jediné hemikrystalické doméně (č. 5), v níž je jako převládající fáze v asociaci s kovovým železem a sklem. Melilit vytváří izometrické, automorfně až hypautomorfně omezené krystaly o velikosti až 130 μm . V BSE obraze nevykazují zonálnost. Místa obsahují náhodně rozmístěné inkluze skla a ojediněle i drobné okrouhlé kapky železa. Chemické složení bylo studováno prostřednictvím 11 bodových WDS analýz (tab. 5). Analýzy odpovídají silně substituovanému ákermanitu s 1 - 6 mol. % gehlenitové molekuly. Křemík je vedle obvyklého hliníku (0.044 až 0.129 *apfu* při přepočtu na bázi sedmi atomů kyslíku) zčásti zastupován i fosforem (0.004 až 0.107 *apfu*). Vápník je v malé míře zastupován sodíkem a draslíkem (v součtu 0.063 až 0.126 *apfu*). Hořčík (0.31 až 0.60 *apfu*) je zastupován Al (0.19 až 0.30 *apfu*), Mn (0.10 až 0.22 *apfu*) a Fe (0.03 až 0.12 *apfu*). Pozoruhodné jsou

zvýšené obsahy fluoru mezi 0.036 a 0.103 *apfu* (tab. 5).

Živce jsou přítomny v mezerní hmotě mezi lištami pyroxenů v doménách č. 1 a 3. Svým tvarem se přizpůsobují starším pyroxenům. V BSE obraze nevykazují výraznou zonalitu. Jak však ukázaly bodové analýzy (tab. 6), jejich chemické složení místo od místa v obou doménách široce kolísá. Obsah ortoklasové (Or) složky kolísá mezi 2 a 82 mol. %, anortitové (An) složky 9 - 91 mol. %, albitové (Ab) složky 5 - 19 mol. %, celsianové (Cn) složky 0 - 2 mol. % a slawsonitové (Slw) složky 0 - 2 mol. % (tab. 2,6). Klasifikačně odpovídají přechodným členům mezi ortoklasem a anortitem (obr. 7d), což jsou složení z přírodních systémů neznámá. Vedle obvyklých komponent byly ve všech analýzách zjištěny i zvýšené obsahy Fe (0.009 - 0.097 *apfu*), Mn (0.006 - 0.026 *apfu*) a v řadě případů i P (max. 0.094 *apfu*).

Leucit substituuje živce v mezerní hmotě mezi krystaly pyroxenů v doméně č. 3. Příklady chemického složení jsou uvedeny v tabulce 6. Chemické složení víceméně



Obr. 7 Klasifikace olivínu, pyroxenu a živců ze studovaných strusek a jejich porovnání se složením těchto fází z historických železářských strusek Uherskohradištska (Křivánek 2009, 2015) a ze strusek z buchlovské tavby v r. 2018, při níž byla použita limonitová ruda vzniklá zvětráváním pelosideritů (Dolníček et al. 2020). a - projekce chemického složení olivínů v diagramu fayalit-tefroit-dikalcijsilikát. b - projekce chemického složení pyroxenů v modifikovaném diagramu podle Morimota et al. (1988). c - projekce chemického složení pyroxenů v diagramu Fe - Mg - Mn pro vápenaté pyroxeny. d - projekce chemického složení živců v diagramu Na - K - Ca (Deer et al. 1963).

odpovídá teoretickému, jen menší část draslíku je zastupována Na (0.048 - 0.067 *apfu*), Ca (0.003 - 0.039 *apfu*), Ba (0.002 - 0.010 *apfu*), Sr (max. 0.003 *apfu*), Fe (0.005 - 0.009 *apfu*) a Mn (0.007 - 0.012 *apfu*).

Kalsilit se vyskytl v asociaci s olivínem, kovovým železem, wüstitem a draslíkem bohatým sklem v doméně č. 4b. Vytváří xenomorfně omezená izometrická až mírně protažená zrna o velikosti až 30 μm , uzavíraná v olivínu. Příklady chemického složení jsou uvedeny v tabulce 6. Chemismus, ověřený sedmi bodovými analýzami, stechiometricky dobře odpovídá ideálnímu vzorci (tab. 6). Menší část hliníku je substituována železem (0.048 až 0.103 *apfu*) a malá část draslíku je zastupována Na (0.010 - 0.016 *apfu*) a ve čtyřech případech i malým množstvím Ca (max. 0.010 *apfu*).

Nepojmenovaná **Ca-Al-Si fáze** zastupuje spolu s Ca-Al-P bohatým sklem živce a/nebo leucit v některých partiích mezerní hmoty mezi krystaly pyroxenů v doméně č. 3. Čtyři WDS analýzy ukázaly složení blízké ideálnímu vzorci $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{11}$ (tab. 7), jde tedy chemicky o bezvodý analog přehřítu. Vápník je v dané fázi částečně substituován Na (0.088 - 0.234 *apfu*), K (0.028 - 0.118 *apfu*), Ba (0.005 - 0.008 *apfu*), Fe (0.018 - 0.050 *apfu*) a Mn (0.030 - 0.062 *apfu*). Křemík je poměrně významně zastupován fosforem (0.07 - 0.50 *apfu*).

Apatit byl zjištěn jako jediná krystalická fáze v hemi-krystalické doméně č. 2. Často duté, automorfně omezené jehlicovité krystaly apatitu dosahují délky až 50 μm a jsou uzavírány ve fosforem velmi bohaté (15.4 - 16.7 hm. % P_2O_5) smouze skloviny (obr. 3d). Pět bodových analýz

Tabulka 5 Příklady chemického složení pyroxenů (Px) a melilitu (Mel) ze studovaných strusek. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty *apfu* jsou vypočítány na základě 6 (pyroxeny), resp. 7 (melilit) atomů kyslíku. Obsahy koncových členů v mol. %. Px I, Px II - dvě generace pyroxenů z domény č. 3, Px - pyroxeny z domény č. 1. b.d. - pod mezí stanovitelnosti, n.a. - neanalyzováno

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Minerál	Px I	Px I	Px I	Px II	Px II	Px II	Px	Px	Px	Mel	Mel	Mel	Mel	Mel
Vzorek	STR-10	STR-10	STR-10	STR-10	STR-10	STR-10	STR-10	STR-10	STR-10	STR-11	STR-11	STR-11	STR-11	STR-11
P_2O_5	0.34	0.44	1.06	b.d.	b.d.	0.25	b.d.	0.44	1.02	b.d.	2.69	0.22	0.14	0.13
SiO_2	45.48	49.26	44.77	50.95	51.11	49.99	49.37	48.97	47.29	41.45	37.54	40.89	40.60	42.05
TiO_2	1.08	0.65	1.01	0.09	0.15	0.19	0.09	0.10	0.39	b.d.	0.10	0.05	b.d.	b.d.
Al_2O_3	10.59	4.78	8.16	0.25	0.63	0.98	0.51	0.89	2.20	4.58	7.07	6.93	7.42	4.76
V_2O_3	0.05	0.06	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
MnO	5.31	5.29	6.49	10.50	11.99	13.20	8.47	8.36	8.28	2.53	5.45	2.70	2.81	2.58
FeO	4.06	2.59	4.25	2.21	2.68	4.38	17.34	16.84	17.89	1.47	2.58	1.09	1.15	2.09
MgO	8.94	12.24	9.19	6.34	7.08	7.23	4.65	6.07	4.95	8.66	4.39	8.09	7.45	8.37
CaO	23.08	22.96	22.68	28.50	25.80	22.88	18.98	17.88	16.95	38.40	38.06	38.41	38.55	37.98
Na_2O	b.d.	b.d.	0.15	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.69	0.38	0.44	0.29	0.57
K_2O	0.05	0.04	0.05	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.04	0.45	0.79	1.21	0.74	0.73	0.72
F	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.39	0.69	0.34	0.35	0.38
Celkem	98.98	98.31	97.81	98.84	99.44	99.10	99.41	99.59	99.42	98.96	100.16	99.90	99.49	99.63
P^{5+}	0.011	0.014	0.035	b.d.	b.d.	0.008	b.d.	0.015	0.035	b.d.	0.107	0.009	0.005	0.005
Si^{4+}	1.726	1.865	1.733	1.995	1.989	1.965	1.992	1.959	1.904	1.940	1.768	1.884	1.881	1.951
$^{\text{iv}}\text{Al}^{3+}$	0.263	0.121	0.232	0.005	0.011	0.027	0.008	0.026	0.061	0.060	0.125	0.107	0.114	0.044
Subtot.	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
$^{\text{vi}}\text{Al}^{3+}$	0.211	0.092	0.141	0.007	0.018	0.018	0.016	0.016	0.043	0.192	0.267	0.270	0.291	0.216
Ti^{4+}	0.031	0.019	0.029	0.003	0.004	0.006	0.003	0.003	0.012	b.d.	0.004	0.002	b.d.	b.d.
V^{3+}	0.002	0.002	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Mn^{2+}	0.171	0.170	0.213	0.348	0.395	0.439	0.289	0.283	0.282	0.100	0.217	0.105	0.110	0.101
Fe^{2+}	0.129	0.082	0.138	0.072	0.087	0.144	0.585	0.563	0.602	0.058	0.102	0.042	0.045	0.081
Mg^{2+}	0.506	0.691	0.530	0.370	0.411	0.424	0.280	0.362	0.297	0.604	0.308	0.556	0.514	0.579
Subtot.	1.049	1.055	1.051	0.800	0.916	1.031	1.173	1.227	1.237	0.954	0.898	0.974	0.961	0.977
Ca^{2+}	0.939	0.931	0.941	1.196	1.076	0.964	0.820	0.766	0.731	1.925	1.920	1.897	1.913	1.888
Na^+	b.d.	b.d.	0.011	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.063	0.035	0.039	0.026	0.051
K^+	0.002	0.002	0.002	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.002	0.023	0.047	0.073	0.044	0.043	0.043
Subtot.	0.941	0.933	0.955	1.196	1.076	0.964	0.820	0.768	0.754	2.035	2.028	1.980	1.983	1.982
Catsum	3.990	3.989	4.006	3.996	3.992	3.995	3.993	3.996	3.991	4.989	4.925	4.954	4.943	4.959
F	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.058	0.103	0.050	0.051	0.056
Wo	47	47	47	60	54	48	41	38	37					
Tsch	13	6	9	1	2	1	1	1	4					
Ka	9	8	11	17	20	22	14	14	14					
Fs	6	4	7	4	4	7	29	28	30					
En	25	35	27	19	21	21	14	18	15					

apatitu (tab. 8) ukázalo, že fosfor je zastupován křemíkem (0.094 - 0.327 *apfu*) a v menší míře i sírou (0.006 - 0.010 *apfu*). Vápník je zčásti nahrazován Fe (0.19 - 0.36 *apfu*), Mn (0.09 - 0.13 *apfu*) a Al (0.01 - 0.08 *apfu*). Vzhledem k velmi malé šířce jehlic (max. ~5 μm) nelze vyloučit, že zvýšené obsahy Al a Si mohou minimálně zčásti pocházet i z okolního skla, zachyceného elektronovým paprskem v analyzovaném bodě. Obsah fluoru se pohybuje mezi 0.63 a 0.84 *apfu*, ve všech případech jde tedy klasifikačně o fluorapatit.

Wüstit je akcesorickou komponentou domén č. 4a, 4b a 7 (tab. 2). Pouze ve vzorku 4a vytváří charakteristické dendrity rostlé podle stěn krychle, o velikosti až 70 μm , uzavírané ve fayalitu a skle (obr. 5a). V druhých dvou doménách vytváří drobné (velikost do 5 μm) okrouhlé či nepravidelné inkluze uzavírané ve fayalitu či na hranici kovového železa a kalsilitu (obr. 5d). V BSE obraze je nezonální. Šest bodových WDS analýz ukázalo příměsi Si, Al, Cr, Ti a Ca nepřesahující 0.007 *apfu* a menší příměsi Mg a Mn do 0.003 *apfu* (tab. 9).

Kovové **železo** je většinou přítomno v podobě dokonale kulatých nebo alespoň oválných kapek (o průměru max. 5 μm , většinou však méně než 1 μm), v malém množství náhodně uzavíraných ve strusce (obr. 3b,c). Jak v odrazovém mikroskopu, tak na BSE snímcích je patrná kompozičně nehomogenní vnitřní stavba kovu. Jak

ukázaly mikrosondové analýzy (tab. 10), hlavním prvkem, který je příčinou pozorované texturní nehomogenity, je fosfor. Pro všechny kapky kovu je charakteristická přítomnost okrouhlých až polygonálních individuí nízkofosforového železa (s obsahem P mezi 0.4 a 2.0 hm. %), které jsou někdy krystalograficky zákonitě uspořádané (obr. 5f) a uzavřené v homogenní či jemně zrnité matici se zvýšeným obsahem fosforu (6.2 - 10.9 hm. % P). Kvantitativní zastoupení obou složek je proměnlivé, v různých kapkách se podíl fosforem bohaté matrice pohybuje mezi cca 20 a 70 obj. % (obr. 5e,f). Značně proměnlivý je v důsledku toho i celkový obsah fosforu v jednotlivých kapkách, který kolísá mezi 1.5 a 6.6 hm. %. Ve fosforem nejbohatší kapece (obr. 5f) byla ve zřetelně zrnité, fosforem bohaté matici vzácně zjištěna i v BSE obraze poněkud tmavší, velmi drobná (do 10 μm velké) zrna nepravidelného tvaru ještě bohatší fosforem (maximum 14.5 hm. % P; tab. 10), která složením odpovídají téměř čistému schreibersitu (Fe_3P , ideálně 15.6 hm. % P). Vedle Fe a P byly mikrosondovými analýzami (tab. 9) zaznamenány ve většině analýz ještě příměsi Co (max. 0.11 hm. %) a zcela ojediněle i Ni (max. 0.07 hm. %). Asi v polovině analýz byly zaznamenány i měřitelné obsahy síry [obvykle mezi 0.03 a 0.21 hm. %, v pěti analýzách (pocházejících z jedné kapky) i vyšší, mezi 0.47 a 0.55 hm. %]. S výjimkou pěti analýz lze konstatovat uspokojivé analytické sumy mezi 99.4 a 100.5 hm. %,

Tabulka 6 Příklady chemického složení živců (*Fs*), leucitu (*Le*) a kalsilitu (*Ka*) ze studovaných strusek. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty *apfu* jsou vypočítány na základ 8 (živce), 6 (leucit), resp. 4 (kalsilit) atomů kyslíku. Obsahy koncových členů v mol. %. b.d. - pod mezí stanovitelnosti

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fáze	Fs	Fs	Fs	Fs	Fs	Fs	Fs	Fs	Le	Le	Le	Ka	Ka	Ka
Vzorek	STR-10	STR-10	STR-10	STR-10	STR-10	STR-10	STR-10	STR-10	STR-10	STR-10	STR-10	STR-9	STR-9	STR-9
P ₂ O ₅	0.17	0.12	0.07	b.d.	0.28	0.11	2.32	0.08	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
SiO ₂	45.66	48.01	53.84	57.13	56.42	57.35	53.38	60.67	54.19	54.99	54.78	37.75	38.69	37.99
Al ₂ O ₃	33.42	30.60	26.53	24.38	23.84	23.12	24.11	19.11	23.88	23.46	22.87	30.18	29.63	30.76
CaO	18.11	14.84	11.81	8.11	8.29	6.93	3.38	1.71	0.09	0.07	0.09	0.05	b.d.	b.d.
SrO	b.d.	0.63	b.d.	0.15	b.d.	0.14	b.d.	0.10	0.10	b.d.	0.10	b.d.	0.11	b.d.
BaO	0.14	0.62	0.22	0.29	0.45	0.36	0.66	0.21	0.47	0.15	0.26	0.10	b.d.	b.d.
MnO	0.39	0.34	0.36	0.15	0.43	0.29	0.44	0.14	0.25	0.25	0.25	0.15	b.d.	b.d.
FeO	0.56	0.27	1.39	1.03	2.10	1.64	0.23	0.71	0.20	0.18	0.17	2.16	2.41	2.27
Na ₂ O	0.77	1.49	1.65	2.09	1.45	1.18	0.56	1.05	0.76	0.91	0.88	0.33	0.20	0.32
K ₂ O	0.32	1.95	4.40	6.53	7.43	8.74	12.50	13.80	19.64	19.35	19.77	29.10	28.68	28.99
Celkem	99.54	98.87	100.27	99.86	100.69	99.86	97.58	97.58	99.58	99.36	99.17	99.83	99.72	100.35
P ⁵⁺	0.007	0.005	0.003	b.d.	0.011	0.004	0.094	0.003	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Si ⁴⁺	2.124	2.258	2.485	2.635	2.610	2.671	2.553	2.892	1.976	1.997	2.003	1.008	1.029	1.006
Al ³⁺	1.832	1.696	1.443	1.326	1.300	1.269	1.359	1.074	1.026	1.004	0.986	0.950	0.929	0.960
Ca ²⁺	0.903	0.748	0.584	0.401	0.411	0.346	0.173	0.087	0.004	0.003	0.004	0.001	b.d.	b.d.
Sr ²⁺	b.d.	0.017	b.d.	0.004	b.d.	0.004	b.d.	0.003	0.002	b.d.	0.002	b.d.	0.002	b.d.
Ba ²⁺	0.003	0.011	0.004	0.005	0.008	0.007	0.012	0.004	0.007	0.002	0.004	0.001	b.d.	b.d.
Mn ²⁺	0.015	0.014	0.014	0.006	0.017	0.011	0.018	0.006	0.008	0.008	0.008	0.003	b.d.	b.d.
Fe ²⁺	0.022	0.011	0.054	0.040	0.081	0.064	0.009	0.028	0.006	0.005	0.005	0.048	0.054	0.050
Na ⁺	0.069	0.136	0.148	0.187	0.130	0.107	0.052	0.097	0.054	0.064	0.062	0.017	0.010	0.016
K ⁺	0.019	0.117	0.259	0.384	0.439	0.519	0.763	0.839	0.913	0.897	0.922	0.992	0.974	0.979
Catsum	4.994	5.013	4.993	4.988	5.007	5.001	5.034	5.034	3.995	3.981	3.996	3.021	2.998	3.012
Or	1.9	11.4	26.0	39.2	44.4	52.9	76.3	81.5						
An	90.8	72.7	58.7	40.8	41.6	35.2	17.3	8.5						
Ab	7.0	13.2	14.8	19.0	13.2	10.9	5.2	9.4						
Cn	0.3	1.1	0.4	0.5	0.8	0.7	1.2	0.4						
Slw	0	1.7	0	0.4	0	0.4	0	0.3						

Tabulka 7 Chemické složení nepojmenované Ca-Al-Si fáze ze vzorku STR-10. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základ 11 atomů kyslíku.

An. č.	1	2	3	4
P ₂ O ₅	9.05	6.06	5.94	1.25
SiO ₂	38.00	39.99	40.20	43.55
Al ₂ O ₃	25.60	25.83	25.62	25.25
CaO	23.26	21.85	22.39	25.30
BaO	0.19	0.31	0.26	0.23
MnO	0.74	0.86	1.11	0.53
FeO	0.74	0.79	0.91	0.33
Na ₂ O	1.60	1.82	1.59	0.68
K ₂ O	1.42	1.29	1.20	0.32
Celkem	100.60	98.80	99.22	97.44
P ⁵⁺	0.498	0.340	0.333	0.071
Si ⁴⁺	2.472	2.650	2.658	2.936
Al ³⁺	1.963	2.018	1.997	2.006
Ca ²⁺	1.621	1.552	1.586	1.827
Ba ²⁺	0.005	0.008	0.007	0.006
Mn ²⁺	0.041	0.048	0.062	0.030
Fe ²⁺	0.040	0.044	0.050	0.019
Na ⁺	0.202	0.234	0.204	0.089
K ⁺	0.118	0.109	0.101	0.028
Catsum	6.959	7.002	6.998	7.012

Tabulka 8 Příklady chemického složení apatitu (Ap) a fosfátu Fe (Fe-P) ze studovaných strusek. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základ 12.5 (apatit), respektive 8 (fosfát Fe) atomů kyslíku. b.d. - pod mezí stanovitelnosti, n.a. - neanalyzováno

An. č.	1	2	3	4	5	6
Fáze	Ap	Ap	Ap	Ap	Fe-P	Fe-P
Vzorek	STR-8	STR-8	STR-8	STR-8	STR-10	STR-10
SO ₃	0.10	0.09	0.09	0.15	n.a.	n.a.
P ₂ O ₅	39.24	39.33	40.95	37.56	37.86	37.41
SiO ₂	2.44	2.60	1.12	3.52	0.65	1.00
Al ₂ O ₃	0.45	0.43	0.14	0.49	b.d.	b.d.
CaO	51.08	50.65	51.82	48.72	0.38	0.43
MnO	1.43	1.42	1.26	1.69	b.d.	0.15
FeO	3.00	3.11	2.75	3.80	60.79	60.80
K ₂ O	0.12	0.11	0.04	0.17	n.a.	n.a.
F	2.58	2.50	2.80	2.50	n.a.	n.a.
Celkem	100.44	100.24	100.97	98.60	100.68	99.79
S ⁶⁺	0.006	0.006	0.006	0.010	n.a.	n.a.
P ⁵⁺	2.821	2.826	2.924	2.753	1.933	1.911
Si ⁴⁺	0.207	0.221	0.094	0.305	0.039	0.060
Ansum	3.034	3.052	3.024	3.068	1.972	1.971
Al ³⁺	0.045	0.043	0.014	0.050	b.d.	b.d.
Ca ²⁺	4.647	4.605	4.683	4.520	0.025	0.028
Mn ²⁺	0.103	0.102	0.090	0.124	b.d.	0.008
Fe ²⁺	0.213	0.221	0.194	0.275	3.065	3.067
K ⁺	0.013	0.012	0.004	0.019	n.a.	n.a.
Catsum	5.021	4.983	4.985	4.987	3.090	3.103
F ⁻	0.693	0.671	0.747	0.685	n.a.	n.a.

kteří vylučují možnost přítomnosti výrazněji zvýšených koncentrací uhlíku v kovu.

Odlíšný charakter má výskyt kovového železa v domněně 4b ze vzorku nístějové strusky. Zde je železo přítomno v podobě drobných hojných izolovaných inkluzí nepravidelného tvaru o velikosti maximálně 20 μm, uzavřených v silikátové matici (obr. 5d). V tomto případě kov neobsahuje žádný fosfor ani síru, obsahy Co jsou však zcela srovnatelné (max. 0.1 hm. %) s výše popsanými P-bohatými kovovými kapkami. Zvýšené jsou naopak v kovu obsahy Ca, jehož obsah se pohybuje mezi 0.10 a 0.61 hm. %. Zvýšené obsahy Ca nejsou doprovázeny zvýšenými koncentracemi žádných dalších měřených „lithofilních“ prvků (Si, Al, Mg, Mn). Analytické sumy se pohybují mezi 99.7 a 100.3 hm. % (tab. 10).

Okolo jedné větší železné kapky ve vzorku STR-10 byl zjištěn neprůběžný lem mocný maximálně 60 μm, tvořený hlavně izometrickými a lištovitě protaženými individui oxidu železa, jejichž stechiometrie odpovídá wüstitu. Mezery mezi zrny oxidu Fe jsou vyplněny fosfátem železa, jehož chemické složení přibližně odpovídá vzorci Fe₃(PO₄)₂ (viz tab. 8).

Diskuse

Fázové složení strusek spolu s chemickým složením jednotlivých fází strusek velmi dobře reflektuje chemické složení použité železné rudy. Zvýšené obsahy Ca, Mg a Mn jsou pro pelosiderity z lokality Moravany velmi charakteristické - jejich hlavní složkou je siderit až Mn-bohatý siderit se zvýšenými obsahy Ca a Mg a vedle toho konkréce běžně obsahují i mladší kalcitové žilky (Dolníček et al. 2019). Zvýšené obsahy Al ve strusce odrážejí vyšší příměs detritické příměsi a/nebo hostitelské horniny, již jsou jílovce. Vedle karbonátů a detritické příměsi byl v akcesorickém množství v pelosideritech identifikován i pyrit, v němž byly zjištěny příměsi Ni, Co, Pb, Mn a Hg (Dolníček et al. 2019). Siderofilní prvky (Co a vzácněji i

Tabulka 9 Příklady chemického složení wüstitu ze vzorku STR-9. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základ 1 atomu kyslíku. b.d. - pod mezí stanovitelnosti

An. č.	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	0.40	0.47	0.29	0.30	0.26	0.17
TiO ₂	0.12	0.08	0.11	0.15	0.20	0.62
Al ₂ O ₃	0.34	0.24	0.23	0.23	0.45	0.14
Cr ₂ O ₃	b.d.	b.d.	0.07	0.05	0.14	0.47
FeO	98.77	98.10	98.69	98.52	98.04	98.56
MnO	0.22	0.19	0.34	0.23	0.24	0.14
MgO	0.14	0.07	0.06	0.18	0.19	0.06
CaO	0.37	0.46	0.47	0.39	0.41	0.13
Celkem	100.36	99.61	100.26	100.05	99.93	100.29
Si ⁴⁺	0.005	0.006	0.003	0.004	0.003	0.002
Ti ⁴⁺	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.005
Al ³⁺	0.005	0.003	0.003	0.003	0.006	0.002
Cr ³⁺	b.d.	b.d.	0.001	0.001	0.002	0.007
Fe ²⁺	0.972	0.973	0.975	0.974	0.967	0.968
Mn ²⁺	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.001
Mg ²⁺	0.002	0.001	0.001	0.003	0.003	0.001
Ca ²⁺	0.005	0.006	0.006	0.005	0.005	0.002
Catsum	0.992	0.992	0.994	0.993	0.991	0.988

Ni) byly detekovány jako příměsi ve vyredukovaném železe. Vysoký obsah fosforu a také fluoru ve struskových fázích či vyredukovaném kovu nelze vztahovat k vlastní hmotě moravských pelosideritů, v nichž nebyly žádné fáze s obsahem P a/nebo F zjištěny (Dolníček et al. 2019), citované autory však na rudní haldě moravského dolu nalezi v asociaci s pelosiderity i fosforitovou konkreci tvořenou karbonát-fluorapatitem s detritickou příměsí. I z analýz jednotlivých úlomků použité rudy (tab. 1) je zcela zřejmé, že i fosforitové konkrece se dostaly do rudní vsázky, použité pro předmětnou buchlovskou tavbu železa.

Při porovnání se studií Dolníčka et al. (2020), jejímž předmětem bylo studium strusek a železa po přímé výrobě železa ve shodném typu pece z Mn-obohacené limonitové rudy, vzniklé větráním pelosideritů, můžeme konstatovat řadu shodných znaků. Nejnápadnějšími společnými znaky jsou sklovitý charakter strusek, minimální obsah krystalických struskových fází, značná heterogenita ve složení různých vzorků strusek a zvýšený obsah Mn ve sklovině i krystalických fázích. Kovová fáze má v obou případech srovnatelně zvýšený obsah fosforu. Naproti tomu lze konstatovat pestřejší fázové složení a vyšší obsah Ca a Mg ve struskách vzniklých při zpracování čerstvých (nezvětralých) pelosideritů (tato práce). Nepochybně je to způsobeno přítomností karbonátů v nevětralých rudách, vyznačujících se zvýšenými až vysokými obsahy obou prvků (viz Dolníček et al. 2019), které se během zvětrávání rozkládají a uvolněný Ca a Mg jsou, na rozdíl od Fe a Mn, odnášeny zvětrávacími roztoky pryč. Je zajímavé, že stejně se nechovala také síra, doložená v pelosideritech ve formě pyritu (Dolníček et al. 2019), která je rovněž obvykle vysoce mobilní v podmínkách supergeneze. Sklovina ze strusek z limonitů však obsahuje srovnatelné množství síry jako strusky z čerstvých pelosideritů; v kovovém železe vyredukovaném z limonitů byly navíc zjištěny i inkluze pyrotinu (Dolníček et al. 2020). Konzervativní chování síry během supergeneze by bylo možno vysvětlit buď sorpčními schopnostmi oxyhydroxidů železa (např. Bigham, Nordstrom 2000) jakožto hlavní složky limonitu, nebo její imobilizací ve zvětrávající rudě v podobě barytu (této možnosti by mohla nasvědčovat zřetelná korelace mezi zvýšenými obsahy S a zvýšenými obsahy Ba v některých analýzách skloviny, zjištěná v obou diskutovaných datových souborech). V případě vazby síry na Ba-sulfát ovšem nelze zcela vyloučit ani jeho primární původ v okolních flyšových horninách, případně je proti-

najících karbonátových žilkách (srov. Novotný 2011; Uhlíř et al. 2011; Vlasáková 2015), i když ve vzorcích pelosideritů a fosforitů z lokality Koryčanská cesta, použitých k předmětné tavbě železa, nebyl baryt zjištěn ani ve stopovém množství (Dolníček et al. 2019). Vzhledem k běžné přítomnosti kalcitu v nevětralých pelosideritech je logické, že pouhým vyžháním rudy před tavbou nemohlo dojít k odstranění přítomné síry (oxidací pyritu vzniklý SO_2 je totiž v přítomnosti volného CaO, vzniklého termickým rozkladem kalcitu, fixován v podobě CaSO_4 ; Dong et al. 2003), to by muselo následovat i loužení vyžhané rudy ve vodě (srov. v minulosti používaná technologie úpravy beskydských pelosideritů; Roth, Matějka 1953).

Námi studované strusky jsou tvořeny převážně sklem, stejně jako v případě strusek vzniklých při předchozí tavbě chříbských limonitů vzniklých větráním pelosideritů (Dolníček et al. 2020). Naproti tomu typické železářské strusky mají hemikrystalickou či krystalickou strukturu a jejich hlavními složkami jsou fayalit a wüstit, kdežto sklo, pokud je vůbec přítomno, bývá jen vedlejší komponentou (Bachman 1982; Pleiner 2000; Zmeškalová 2010; Svoboda 2014; Křivánek 2015). Možné příčiny skutečnosti, proč strusková tavenina nevykrytalizovala, podrobně diskutovali již Dolníček et al. (2020). V našem případě se lze s jejich závěry, vzhledem ke značné podobnosti klíčových hodnotících parametrů, v zásadě ztotožnit. Z chemického složení skloviny vypočítané hodnoty indexu viskozity (v.i.; tab. 2) pro většinu analýz nevybočují z obvyklého intervalu uváděného pro historické strusky (0.5 - 1.0; Bachman 1982). Na druhou stranu je třeba poznamenat, že vedle chemismu je viskozita nepřímo úměrná i teplotě strusky a také fakt, že se strusku během tavby nepodařilo odpičnout, naznačuje její vyšší viskozitu. Druhým možným vysvětlením mohl být nevhodný teplotní režim při tavbě, jmenovitě kombinace příliš vysoké teploty a následného prudkého ochlazení. K odhadu dosažené teploty je možné využít například chemického složení silikátové taveniny (strusky), pokud ho lze aproximovat experimentálně proměřeným systémem, v našem případě je však její chemismus příliš složitý. Vhodným kandidátem pro posouzení teplotního režimu je však vyredukovaná kovová fáze. Dokonale kulovitý tvar kovových kapek uzavíraných ve sklovité strusce (obr. 3a, 6a), stejně jako dendritické formy vyloučenin nízkofosforového železa v kapkách, uložených v jemnozrnné, fosforem bohatší eutektické směsi železa a schreibersitu (obr. 5f), jasně ukazují, že kov

Tabulka 10 Příklady chemického složení kovového železa ze studovaných strusek. Obsahy prvků v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základě 1 atomu na vzorcovou jednotku. b.d. - pod mezí stanovitelnosti

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Vzorek	STR-9	STR-9	STR-9	STR-9	STR-10	STR-6	STR-12	STR-7	STR-8	STR-12	STR-11	STR-11	STR-10	STR-10
Fe	100.14	99.49	98.97	99.35	99.17	99.45	98.51	98.16	94.28	90.51	88.34	88.43	86.33	85.85
Co	0.08	0.08	0.10	b.d.	0.08	0.07	0.09	0.08	0.08	0.07	0.06	0.06	0.08	0.06
Ca	0.10	0.49	0.59	0.61	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
S	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.18	0.16	0.55	0.53	0.08	0.06
P	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.41	0.83	1.60	1.95	6.21	9.10	10.87	10.96	13.38	14.52
Celkem	100.32	100.06	99.66	99.96	99.66	100.35	100.20	100.19	100.75	99.84	99.82	99.98	99.87	100.49
Fe	0.998	0.992	0.991	0.992	0.992	0.985	0.971	0.965	0.891	0.844	0.811	0.810	0.780	0.765
Co	0.001	0.001	0.001	b.d.	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Ca	0.001	0.007	0.008	0.008	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
S	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.003	0.003	0.009	0.008	0.001	0.001
P	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.007	0.015	0.028	0.035	0.106	0.153	0.180	0.181	0.218	0.233

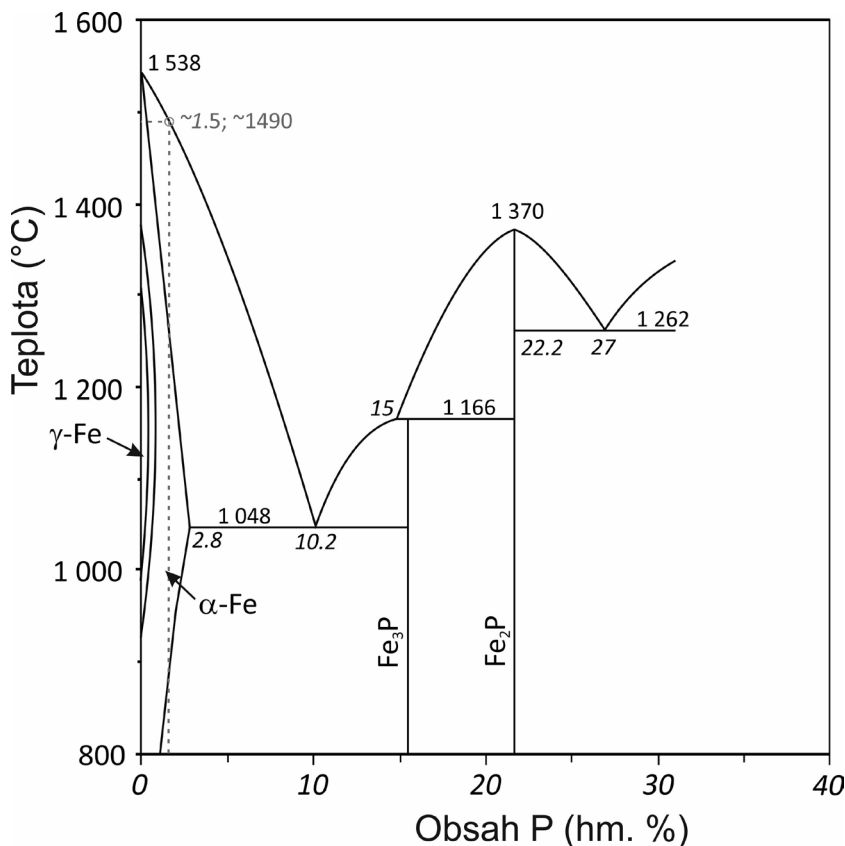
byl původně v tekutém stavu. Chemické složení kovové fáze můžeme, podobně jako v případě vzorků studovaných Dolníčkem et al. (2020), velmi dobře aproximovat systémem Fe-P. Stanovenému minimálnímu zjištěnému obsahu P v celé kovové kapce (cca 1.5 hm. %) odpovídá ve fázovém diagramu Okamota (1990) nejvyšší teplota začátku krystalizace kovové taveniny při cca 1490 °C (obr. 8). Naproti tomu nepravidelné a členité tvary částic bezfosforového železa přítomného v nístějové strusce vzorku STR-9 poukazují na to, že kov pravděpodobně nebyl v kapalném stavu, a že tedy teplota v nístěji nepřekročila bod tání čistého železa (1538 °C; obr. 8). Na základě texturní charakteristiky a chemického složení kovové fáze můžeme tedy teplotu v peci v daném případě poměrně přesně lokalizovat k hodnotě cca 1500 °C. V železářských pecích pro přímou redukci je v nístěji obvykle dosahováno teplot 900 - 1300 °C (Pleiner 1969, 2000; Stránský et al. 2000), výjimečně i přes 1400 °C (Pleiner 2000). Je tedy zřejmé, že v našem případě byla teplota v peci skutečně vyšší, než je obvyklé. Vzhledem k tomu, že po ukončení tavby byla pec ihned otevřena a nístějový slítek byl vylomen ven, je pravděpodobné, že vyšší pecní teplota v kombinaci s následným prudkým zchlazením obsahu pece mohly přispět k zachování skelného stavu strusky. Třetí možná příčina, proč nedošlo ke krystalizaci, může být zapříčiněna specifickým chemickým složením strusky. Dolníček et al. (2020) uvažují, že jako inhibitor krystalizace mohly působit zvýšené obsahy Mn. Jeho obsahy jsou v porovnání s typickými krystalickými železářskými struskami i v našem případě několikanásobně vyšší a jsou obdobné jako obsahy ve sklovině strusek studovaných Dolníčkem et al. (2020; viz obr. 4b). Na druhou stranu je třeba poznamenat, že jsou známy i krysta-

lické strusky s ještě vyšším obsahem Mn (K. Malý, osobní sdělení 2021). Je zajímavé, že ani zvýšené obsahy Ca v tavenině (obr. 4d) nepřispěly ke zlepšení krystalizační schopnosti strusky. Naproti tomu se zdá, že pozitivně na krystalizační schopnost strusky působily zvýšené koncentrace Mg, neboť všechny zjištěné krystalické fáze, schopné vázat do své struktury Mg, mají obsahy Mg značně zvýšené. To se týká i různých koexistujících fází (pyroxeny, olivíny) přítomných v prostorově omezených polyfázových (hemi)krystalických doménách, takže můžeme předpokládat zvýšený obsah Mg v „protolitu“ těchto domén jako celku a ne uplatnění procesu významnějšího selektivního „vychytávání“ Mg rostoucí krystalickou fází z velkého objemu okolní taveniny. Velmi pravděpodobně tyto ostře omezené (hemi)krystalické domény představují termicky metamorfované úlomky rudy původně bohaté Mg-karbonáty (Mg-bohatý siderit, dolomit?). V souladu s touto interpretací je i morfologie přítomných krystalů fayalitu, kdy přítomnost izometrických až tlustě tabulkovitých individuí nasvědčuje pomalé krystalizaci při malých rychlostech chladnutí taveniny (většinou 40 °C/h a méně; Donaldson 1976).

Pozoruhodné jsou mikrosoudou měřitelné obsahy Ca v kovovém železe z nístějové strusky STR-9, dosahující až 0.61 hm. % (tab. 10). Jejich přítomnost neumíme uspokojivě vysvětlit. Za prvé může jít o submikroskopické inkluze cizí Ca-fáze uzavřené v železe, případně odmišlené při chladnutí kovu. Oldhamit (CaS) je nepravděpodobný (v peci byla příliš nízká teplota na jeho vznik, také chybí síra jež byla při analýzách rovněž měřena), karbid vápníku také (příliš nízká teplota na jeho vznik, kyslíkaté fáze rovněž (absence Al, Si a dalších prvků)). Druhou možností je redukce Ca na kovový vápník, zde je problémem opět

příliš nízká teplota v peci (Adolf 2013; Krét 2013; Mu et al. 2018). Faktem zůstává, že kovová fáze v tomto jediném vzorku vykazuje do značné míry anomální složení (vedle obsahu Ca zejména úplnou absencí P). Obsahy Co jsou však shodné s ostatními kovovými částicemi pocházejícími z dané tavby, takže pravděpodobně nelze uvažovat ani o možnosti, že jde o nějakou kontaminaci moderním kovem (kovového vápníku či slitin vápníku se v současnosti někdy používá k odstranění stop kyslíku z roztavených ocelí; Adolf 2013).

Lem okolo jedné kovové kapky, tvořený fosfátem Fe a wüstitem, je dokladem částečného odfosfoření vyredukovaného kovu působením FeO (Adolf 2013). FeO nezbytný pro tento proces nepocházel z okolní silikátové strusky, vzhledem k jeho všeobecné vzácnosti ve studovaných struskách, a také nízkým obsahům dalších „struskových“ prvků (Al, Si, Ca, alkálie) v chemismu fází tvořících lem. Je naopak pravděpodobné, že FeO vznikl sekundárně, částečnou oxidací této železné kapky. Oxidační charakter atmosféry v peci je pouze v blízkém okolí zaústění dyzny (Krét 2013), takže je zřejmé, že se daná kapka v době ukončení tavby nacházela



Obr. 8 Fázový diagram systému Fe-P (upraveno podle Okamota 1990) s ilustrací odvození teplot diskutovaných v textu (světle šedou barvou).

v dosahu oxidační atmosféry, tedy dmýchaného vzduchu.

Z pohledu výtěžnosti finálního „výrobku“, tedy vyredukovaného kovu, je třeba hodnotit tuto experimentální tavbu jako jednoznačně neúspěšnou, neboť níštějový struskový slítek obsahoval pouze stopy vyredukovaného železa. Příčinu je třeba hledat v nízké kovnatosti použité rudy (tab. 1; srov. též Dolníček et al. 2020). Na to ukazuje i relativně častá přítomnost neroztavených reliktů křemene ve studovaných struskách a přítomnost jen velmi malého množství wüstitu. Zde je potřeba si uvědomit, že každé jedno hmotnostní procento SiO_2 , přítomné v rudě, váže během hutnického procesu 2.4 hm. % FeO do struktury hlavní silikátové struskové fáze (fayalitu), z níž již není v podmínkách přímé redukce bez použití dalších přísad možno železo vyredukovat. Jinými slovy při obsahu SiO_2 v rudě 30 hm. % a více již nelze přímou redukcí žádné železo vyrobit (viz též Barák 1995). Klíčový je tedy pečlivý výběr rudy a její předběžná úprava, tak, aby bylo odstraněno co nejvíce znečišťujících příměsí. V našem případě byly obsahy balastních složek tak vysoké, že „nepomohly“ ani nadstandardně vysoké obsahy Ca a Mg v rudě, které při redukční tavně nahrazují Fe ve struktuře vznikajících struskových silikátů a přispívají tak ke zvýšení výtěžku kovu (Hošek 2003).

Porovnání nově získaných poznatků s historickými železářskými struskami z období 5. stol. př. n. l. až 15. století, kdy se na našem území železo vyrábělo přímou metodou, zpracovaných z oblasti Uherskohradištska Křivánkem (2009, 2015) plně potvrzuje závěry, které jsme nastínili již v předchozím článku (Dolníček et al. 2020). Z pohledu fázového složení strusek lze konstatovat většinou zásadní rozdíl, neboť železářské strusky mají typicky obvyklé fayalit-wüstitové složení a jen minoritní zastoupení skloviny a případně i dalších fází (leucitu, pyroxenu). Značné rozdíly lze konstatovat i v chemickém složení jednotlivých struskových fází. Fayalit, pyroxeny i sklovina jsou ve srovnávaných železářských struskách výrazně chudší manganem (obr. 4b,6,7), sklovina většinou i hořčíkem (obr. 4f). Historické strusky jsou také výrazně chudší vápníkem, takže se v nich vůbec nevyskytuje dikalciumsilikát, melilit a Ca-bohaté živce. Chybí v nich také apatit, K-živec a kalsilit. Sklovina těchto železářských strusek bývá naopak výrazněji nabohacena nekompatibilními prvky - hliníkem, alkáliemi a fosforem (obr. 4c,e,g). Kovová fáze je tvořena většinou čistým železem, ojediněle byly zaznamenány i kapky „lityny“. Fosfor nebyl v části vzorků v kovové fázi analyzován; v těchto případech však absence mikroskopicky patrných texturních nehomogenit, stejně jako analytické sumy blízké 100 % vylučují jeho přítomnost ve vyšších koncentracích. Z uvedeného vyplývá, že využití místních pelosideritových železných rud (a z nich zvětrávaním vzniklých limonitů) nelze v dané oblasti na základě provedených rozborů v období, kdy se železo vyrábělo přímou metodou, potvrdit.

I ve srovnání s železářskými struskami z jiných oblastí či z dalších experimentálních taveb (např. Zmeškalová 2010; Svoboda 2014) lze konstatovat přítomnost výše zmíněných významných rozdílů. Výjimečně širokou, možno říci až extrémní variabilitu ve fázovém složení strusek a chemismu olivínů, pyroxenů a živců lze jednoznačně vztáhnout ke specifickému chemickému složení a kompoziční heterogenitě vstupní rudní suroviny. V důsledku vysokého obsahu Ca se složení některých domén blíží až složení novodobých vysokopecních strusek (přítomnost melilitu, dikalciumsilikátu a dalších Ca-silikátů; srov. Gregorová 1999).

Závěr

Pro experimentální tavbu železa v replice šachtové nadzemní pece, realizované v roce 2019 na hradě Buchlově, byla použita nezávětralá pelosideritová železná ruda z lokality Moravany u Kyjova. Vzniklá pecní struska je tvořena prakticky jen sklovinou, jen ojedinělé malé domény obsahují i krystalické fáze, jejichž zastoupení je místo od místa velmi variabilní. Detailní studium chemického složení ukázalo také extrémní heterogenitu ve složení skla i silikátových fází. Sklovina obsahuje variabilní, často i značně zvýšené obsahy Mn, Ca, Mg a někdy i P či K. Složení olivínu široce kolísá mezi fayalitem, dikalciumsilikátem a tefroitem ($\text{Fa}_{1-91}\text{Fo}_{3-28}\text{Te}_{2-45}\text{DCS}_{1-52}$). Složení vápenatých pyroxenů je rovněž značně variabilní ($\text{Wo}_{37-60}\text{Tsch}_{1-13}\text{Ka}_{8-22}\text{Fs}_{4-30}\text{En}_{14-36}$). Živce vykazují složení mezi ortoklasem a anortitem ($\text{Or}_{2-82}\text{An}_{9-91}\text{Ab}_{5-19}\text{Cn}_{0-2}\text{Slw}_{0-2}$), v přírodních systémech neznámé. Málo zastoupenými komponentami jsou wüstit, melilit (ákermanit s 1 - 6 mol. % gehlenitové komponenty), leucit, kalsilit, lokálně i apatit a nepojmenovaná fáze $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{11}$. Vyredukované železo je rovněž heterogenní, bohaté fosforem. Fázové složení strusky se výrazně liší od typických železářských strusek. Příčinu je možné spatřovat jednak v anomálním chemickém složení vsázky, v příliš vysoké teplotě při tavně (fázové vztahy v kovovém železe nasvědčují teplotám kolem 1500 °C) v kombinaci s rychlým ochlazením obsahu pece po ukončení tavně a pravděpodobně i vyšší viskozitě strusky. Jak fázové složení strusky, tak chemické složení struskových fází i vyredukovaného kovu se výrazně liší od charakteristik historických železářských strusek Uherskohradištska z období přímé výroby železa. Uvedená zjištění tedy nepodporují domněnku, že by místní pelosideritové železné rudy mohly být již v této době využívány k výrobě železa.

Poděkování

Práce na dané problematice byly finančně podpořeny Ministerstvem kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2019-2023/1.III.c, 00023272). K. Malému (Muzeum Vysočiny Jihlava) a J. Kapustovi (Univerzita Palackého Olomouc) jsme zavázáni za recenzní připomínky, které pomohly vylepšit původní verzi rukopisu.

Literatura

- ADOLF Z (2013) Teorie procesů při výrobě železa a oceli, část II – teorie ocelářských pochodů. VŠB – TU Ostrava
- BACHMANN HG (1982) The identification of slags from archaeological sites. Occasional publication No. 6, Institute of Archeology, London
- BARÁK M (1995) Experimentální výroba železa v peci z doby Velké Moravy. MS, diplomová práce, VUT Brno
- BIGHAM JM, NORDSTROM DK (2000) Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters, in sulfate minerals: crystallography, geochemistry and environmental significance. Rev Mineral Geochem 40: 303-350
- DEER WA, HOWIE RA, ZUSSMAN J (1963) Rock-forming minerals: Feldspars, vol. 4A. Geological Society of London
- DOLNÍČEK Z, KANDRNÁL L, ULMANOVÁ J, VRATISLAVSKÁ E, HOJAČ P (2019) Historická těžba pelosideritů na lokalitě Koryčanská cesta u Moravan, jižní Chřiby. Bull Mineral Petrolog 27: 304-316

- DOLNÍČEK Z, KANDRNÁL L, ULMANOVÁ J, VRATISLAVSKÁ E, HOJÁČ P (2020) Strusky a železo z experimentální tavy železa realizované na hradě Buchlově (jv. Chřiby) v roce 2018. *Bull Mineral Petrolog* 28(1): 58-68
- DONALDSON CH (1976) An experimental investigation of olivine morphology. *Contrib Mineral Petrol* 57: 187-195
- DONG XW, WANG H, LIU H, QIN JR (2003) Study on SO₂ emission under various atmospheres during coal combustion. *Acta Sci Circumst* 23: 322-326
- GREGEROVÁ M (1999) Petrografie technických hmot. MU Brno
- HOŠEK J (2003) Metalografie ve službách archeologie. Archeologický ústav AV ČR Praha a Technická univerzita v Liberci
- KRÉT J (2013) Základy teorie a technologie výroby železa a oceli, část železářství. VŠB – TU Ostrava
- KŘIVÁNEK J (2009) Inventarizace výskytů historických železářských strusek v oblasti Chřibů. MS, bakalářská práce, PŘF UP Olomouc
- KŘIVÁNEK J (2015) Mineralogické studium artefaktů po železářské výrobě z vybraných lokalit v okolí Starého Města u Uherského Hradiště. MS, diplomová práce, PŘF UP Olomouc
- MORIMOTO N, FABRIES J, FERGUSON AK, GINZBURG IV, ROSS M, SEIFERT FA, ZUSSMAN J (1989) Nomenclature of pyroxenes. *Can Mineral* 27: 143-156
- MU H, ZHANG T, FRUEHAN RJ, WEBLER BA (2018) Reduction of CaO and MgO slag components by Al in liquid Fe. *Metallurg Material Transact B* 49(4): 1665-1674
- NOVOTNÝ P (2011) Celestin z okolí statku Zikmundov u Buchlovic. *Zpr Vlast Muz Olom* 301: 92-97
- OKAMOTO H (1990) The Fe-P (iron-phosphorus) system. *Bull Alloy Phase Diagr* 11(4): 404-412
- PLEINER R (1969) Experimental smelting of steel in early Medieval furnaces. *Pam Archeol* 60: 458-487
- PLEINER R (2000) Iron in archeology: The European bloomery smelters. Archeologický ústav AV ČR, Praha
- POUCHOU JL, PICOIR F (1985) "PAP" (φpZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: ARMSTRONG JT (ed.) *Microbeam Analysis*: 104-106. San Francisco Press, San Francisco
- ROTH Z, MATĚJKA A (1953) Pelosiderity Moravskoslezských Beskyd. *Geotechnica* 16: 1-112
- STRÁNSKÝ K, SOUCHOPOVÁ V, MERTA J (2000) Rekonstrukce pochodů přímé výroby železa z rud. *Archeol techn* 11: 12-21
- SVOBODA R (2014) Charakterizace železářských strusek z pokusné tavy realizované Technickým muzeem v Brně v r. 2012. MS, bakalářská práce, PŘF UP Olomouc
- UHLÍŘ D, DOLNÍČEK Z, KOLBINGER D (2011) Rekognoskace a šlichová prospekce terénních pozůstatků po možné těžbě nerostných surovin na Hostýně (Hostýnské vrchy). *Acta Mus Moraviae, Sci geol* 96(1): 47-60
- VLASÁKOVÁ J (2015) Hydrotermální mineralizace v západní části Chřibů. MS, bakalářská práce, PŘF UP Olomouc
- ZMEŠKALOVÁ B. (2010) Mineralogické studium artefaktů po železářské výrobě v okolí Bystřice pod Hostýnem. MS, diplomová práce, PŘF UP Olomouc