

Železářská struska z polykulturní archeologické lokality Boršice v podhůří Chřibů

Iron slag from polycultural archaeological site Boršice (Chřiby Mts., Czech Republic)

ZDENĚK DOLNÍČEK^{1)*}, LADISLAV KANDRNÁL²⁾ A JANA ULMANOVÁ¹⁾

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

²⁾Kameňák 145, 696 50 Moravany u Kyjova

DOLNÍČEK Z, KANDRNÁL L, ULMANOVÁ J (2023) Železářská struska z polykulturní archeologické lokality Boršice v podhůří Chřibů. Bull Mineral Petrolog 31(1): 18-24 ISSN 2570-7337

Abstract

A piece of iron slag was found on an archaeological site near Boršice on the SE margin of the Chřiby Mts., Czech Republic, which is known by occurrence of artifacts from the Early Neolithic (5700 - 5000 BC), Bronze and Early Medieval Ages. We present results of laboratory investigation of this slag. It is composed mainly of fayalite laths, which belong to two generations, less occur glass phase, wüstite and leucite, exceptionally also metallic iron. The composition of fayalite displays unified chemical trend and ranges in rather narrow span ($\text{Fe}_{93.7-96.3}\text{DCS}_{1.1-5.8}\text{Fo}_{0.0-5.0}\text{Te}_{0.0-0.2}$). The glass phase contains in addition to common compounds (Si, Fe, Al, alkalis) also elevated contents of P and Ca. The microstructure of the studied slag as well as chemistry of individual phases are very homogeneous across the whole sample. We interpret this slag as an iron smelting slag, originated during production of iron from ores using the direct method. The used ore was in all probability a *limonite* bog ore, whereas the use of local fresh and/or weathered pelosiderites is not probable on the basis of the recorded phase composition and chemical compositions of individual phases.

Key words: Chřiby Mts., iron smelting slag, fayalite, wüstite, leucite, glass, limonite bog ore

Obdrženo 6. 3. 2023; přijato 16. 6. 2023

Úvod

Nález pěnovitých sklovitých strusek se specifickým chemickým složením (Dolníček et al. 2022) podnítil zájem autorů tohoto příspěvku o archeologickou lokalitu Boršice v podhůří Chřibů. Místo nálezů je vzdáleno asi 10 km západně od Uherského Hradiště a nachází se asi 2 km západně od kostela sv. Václava v obci Boršice v polní trati Močidla (obr. 1a). Dané místo je známo jako polykulturní archeologická lokalita, kde již v roce 1969 Robert Snášil povrchovými sběry prokázal a následně popsal nález z doby volutové, bronzové a hradištní (Snášil 1970). Podle nálezů keramiky lze na lokalitě doložit osídlení v mladší době kamenné, mladší době bronzové, ale hlavně ve starší době železné (halštát). Osídlení místa pokračovalo i v raném středověku, a to v 9. - 11. století a vrcholilo ve 13. - 15. století. Nález struskových hmot byly učiněny zhruba 150 m severně od okresní silnice č. 422 spojující Boršice se Stříbrnicemi a 105 m západně od místní komunikace vedoucí na Stříbrnické paseky (N 49°3.77737', E 17°19.43012'). Na tomto místě se nacházela menší oblast hlubokou orbou porušené kulturní vrstvy se zvýšeným obsahem popela o rozměrech cca 10 × 20 m (obr. 1b).

Geologické podloží je na lokalitě tvořeno eluvem spraší v nadloží marinních sedimentů vněkarpatského flyšového pásma. Povrchovým sběrem byla v nejhrubší frakci půdního skeletu potvrzena převaha sprašových cívčárů a úlomků flyšových pískovců. Horninový materiál

nevykazoval ani v jednom případě makroskopicky patrné známky přepálení. V malém množství se vyskytuje i moderní antropogenní znečištění (úlomky cihel, betonu, meliorační keramiky, plasty, asfaltový papír). Vedle relativně běžných nálezů pěnovitých sklovitých strusek byly ojediněle zaznamenány i zlomky historické keramiky a jeden úlomek historické železářské strusky.

V tomto příspěvku přinášíme výsledky materiálového rozboru nalezeného vzorku železářské strusky. Získané výsledky jsou interpretovány směrem k identifikaci technologického procesu, během něhož struska vznikla. V neposlední řadě nález doplňuje mozaiku existujících informací k této zajímavé archeologické lokalitě.

Metodika

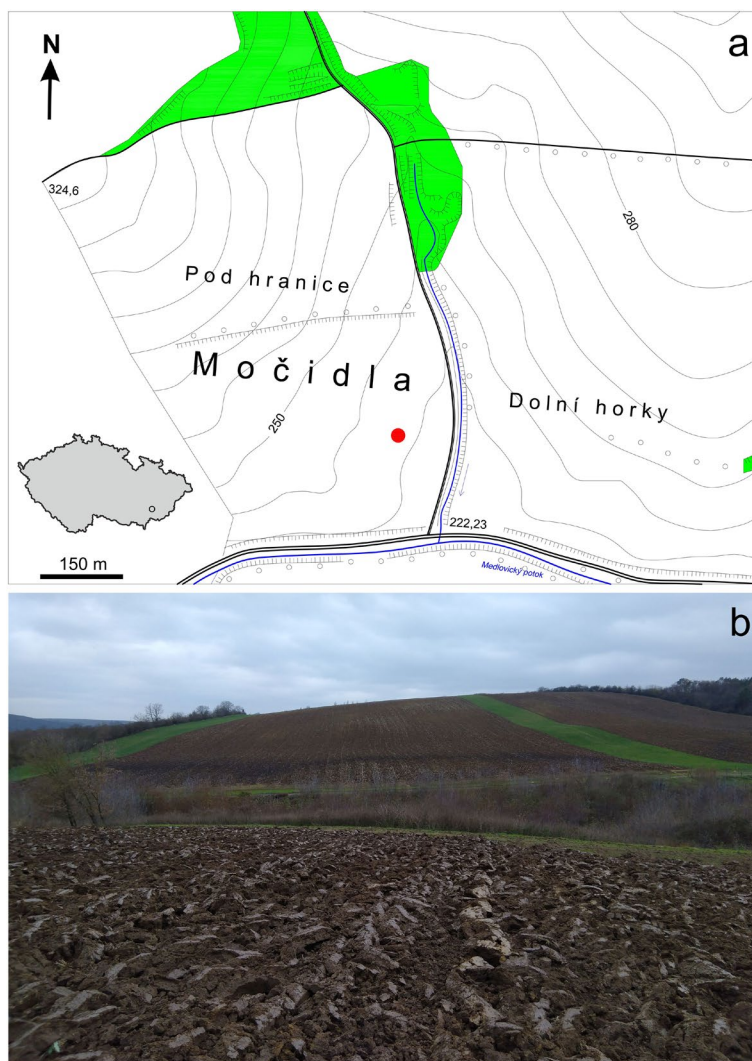
Nábrus ze studovaného vzorku byl zhotoven zalitím tenkého plátku strusky s velikostí řezné plochy cca 1.5 cm² do epoxidové pryskyřice a naleštěním pomocí diamantových suspenzí. Dokumentace nábrusu v odraženém světle byla provedena na odrazovém polarizačním mikroskopu Nikon Eclipse ME600. Následně byl preparát potažen uhlíkovým filmem o tloušťce 30 nm a studován na elektronové mikroskopi Camca 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. Při bodových analýzách bylo použito urychlovací napětí 15 kV, fokusovaný elektronový svazek o průměru cca 0.7 μm (pro krystalické fáze), respektive defokusovaný svazek o průměru 5 μm (pro sklovinu) a proud svazku 20 nA (wüstit, železo), 10 nA (silikátové krystalické fáze), resp. 5 nA (sklovina). V analýzách fayalitu byly měřeny obsahy Al, Ba, Ca, Cl, Cr, F, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Si, Ti, V a Zn, ve sklovině Al, Ba, Ca, Cl, Cr, Cu, F, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Si, Ti, V a Zn, ve wüstitu a železe obsahy Al, Ca, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, P, S, Si, Ti, V a Zn a v leucitu Al, Ba, Ca, Cs, Cu, Fe, Mg, Mn, N, K, Na, P, Pb, Rb, Si, Sr a Zn. Použité analytické čáry a standardy: albit (NaK α), almandin (AlK α , FeK α), apatit (CaK α , PK α), baryt (BaL α), BN (NK α), celestin (SrL β , SK α), Co (CoK α), Cr₂O₃ (CrK α), Cs-sklo (CsL α), diopsid (MgK α), halit (ClK α), hematit (FeK α), chalkopyrit (CuK α), LiF (FK α), Ni (NiK α), Rb-Ge sklo (RbL α), rodonit (MnK α), sanidin (AlK α , KK α , SiK α), TiO₂ (TiK α), V (VK α), vanadinit (PbM α), wollastonit (CaK α , SiK α) a zinkit (ZnK α). Měřicí časy na píku se pohybovaly mezi 10 a 30 s (pro dusík 150 s), měřicí časy každého pozadí trvaly polovinu času měření na píku. Načtená data byla přepočítána na hm. % s použitím standardní PAP korekce (Pouchou, Pichoir 1985). Kyslík byl dopočten ze stechiometrie. Obsahy měřených prvků, které nejsou uvedeny v níže prezentovaných tabulkách, byly ve všech případech pod mezí stanovitelnosti, jejíž hodnoty se pohybovaly nejčastěji v intervalu 0.03 - 0.1 hm. %, u F, N a některých těžších prvků (Zn, Sr, Ba) v intervalu 0.15 - 0.22 hm. %.

Charakteristika strusky

Nalezený vzorek strusky má rozměry 3 × 3 × 2 cm (obr. 2a). Jde o úlomek většího kusu, na jedné straně vzorku je však zachován „přípečený“ zbytek nepříliš silně přepáleného, středně zrnitého žlutohnědého pískovce, bohatého na křemenná zrna. Na čerstvém lomu má struska černou barvu a matný lesk. Lom je nerovný. Struska má masivní vzhled, obsah bublin je nízký. Bubliny sférického tvaru a rozmanitých velikostí mají až 1 cm v průměru (obr. 2a). Ve vnitřních partiích vzorku jsou bubliny prázdné a jejich vnitřní povrch je černý a skelně lesklý. Na okrajích vzorku jsou bubliny vyplněné jemnou hnědou půdou, v níž byly artefakty na lokalitě uloženy. Na slabě navětralém povrchu strusky jsou místy dobře viditelné průřezy lištovitými fayalitu (spodní část obr. 2a), chybějí však jindy obvyklé povlaky limonitu.

Fázové složení i textura studovaného artefaktu zcela odpovídají železářské strusce. Hlavní fází je fayalit (přítomný ve dvou generacích), méně zastoupenými fázemi jsou sklovina, wüstit a leucit, raritní je pak výskyt kovového železa. Struktura strusky je hemikrystalická. S výjimkou leucitu, jehož výskyt je omezen na několik prostorově omezených domén, nevykazuje studovaný vzorek výraz-



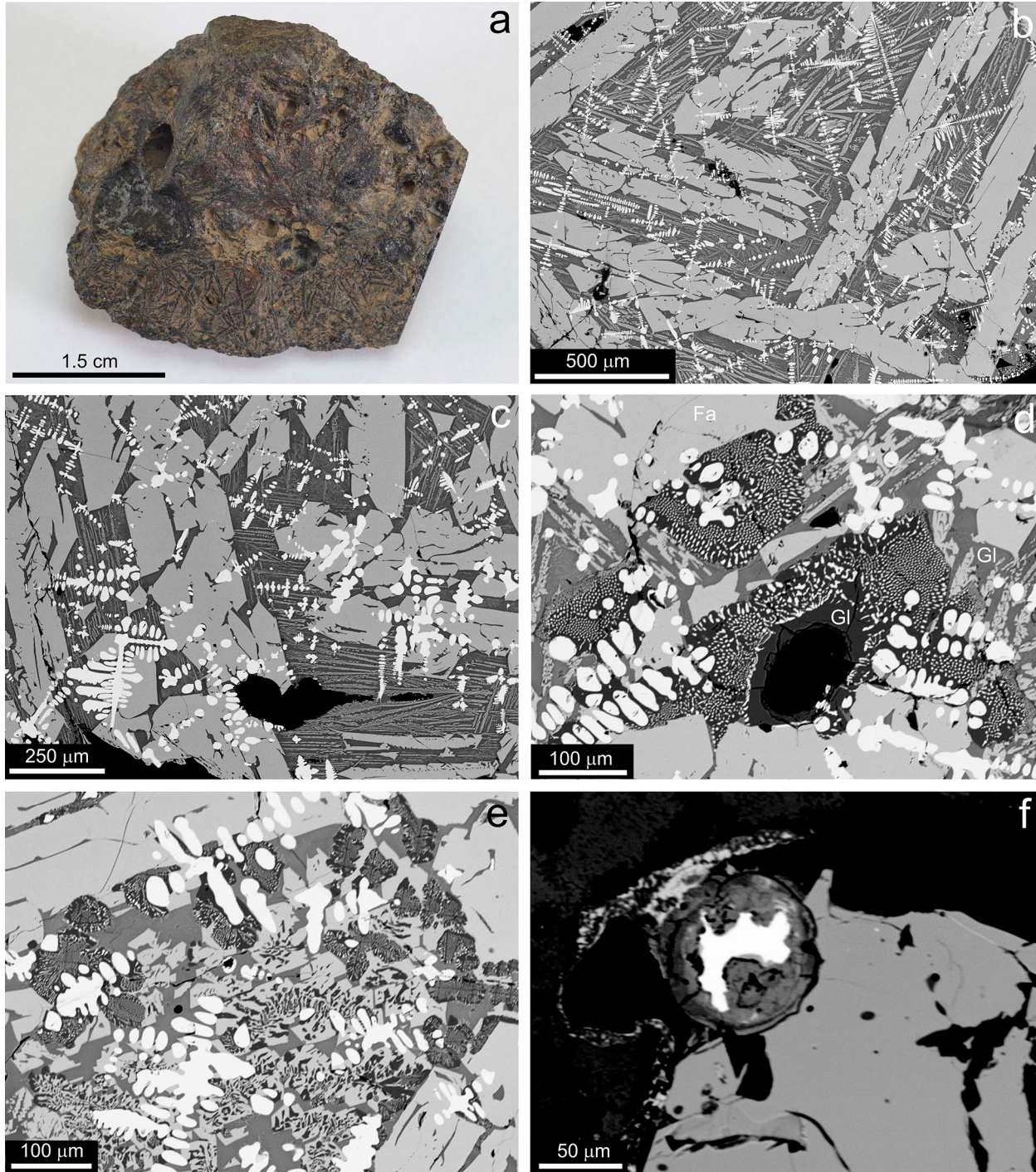
Obr. 1 a - situační mapka místa nálezu studované strusky (červený bod). b - pohled na lokalitu od východu, oblast s nálezy artefaktů má tmavou barvu půdy, stav z listopadu 2020, foto L. Kandrnál.

né variace, ani co se týká kvantitativního zastoupení hlavních složek, ani pokud jde o jejich texturní uspořádání.

Fayalit je ve studované strusce převažující fází, která je přítomna ve dvou generacích (obr. 2b, c). Starší generace fayalitu (fayalit I) vytváří hrubé lištovité krystaly o délce až kolem 2 mm. Jsou obvykle náhodně prostorově uspořádané, definujíce ofitickou strukturu (obr. 2b, c). Běžně obsahují lineárně protažené uzavřeniny nebo „zálivy“ okolního skla. V BSE obraze jsou fayalitové vyrostlice nezonální. Mladší generace fayalitu (fayalit II) vytváří drobné (maximální velikost 0.5 mm), tence tabulkovité krystaly ve sklovině v mezerách mezi velkými krystaly fayalitu I a wüstitu (obr. 2b, c). Obsahují hojně izometrické inkluze skloviny, zejména v centrálních partiích lišt. Bodové WDS analýzy, provedené na obou generacích dané fáze (tab. 1), ukázaly, že jde o poměrně velmi čistý fayalit s jen malými obsahy dalších složek ($\text{Fa}_{93.7-96.3}^{\text{DCS}}_{1.1-5.8} \text{Fo}_{0.0-5.0} \text{Te}_{0.0-0.2}$). Všechny získané analýzy (pocházející z různých míst v nábrusu) navíc vykazují jednotný kontinuální chemický trend. Od nejstarších jader velkých vyrostlic, přes jejich okraje, směrem k drobným fayalitům druhé generace systematicky klesá obsah forsteritové složky a naopak roste obsah dikalciumsilikátové složky (tab. 1, obr. 3).

Wüstit většinou vytváří typické dendrity, rostlé podle stěn krychle (obr. 2b c). Ve strusce představují spíše vedlejší složku (zaujímá jen cca 5 obj. %). Dendrity wüstitu se koncentrují zejména v mezerách mezi krystaly fayalitu I. Jen výjimečně zarůstají i do středních partií velkých vyrostlíc fayalitu I, mnohem častěji však zarůstají jen do jejich okrajových částí (obr. 2b). Mladší generace fayalitu

dendrity wüstitu již vysloveně obrůstá (obr. 2b, c). Menší část wüstitu vytváří jemnozrnné eutektické srůsty s leucitem (obr. 2d). I v nich je však někdy patrné podle pravidelného rozložení jednotlivých individuí wüstitu sledujících krystalografické směry, že i v tomto případě jde někdy o kostrovitě rostlé „krystaly“ wüstitu uzavřené v leucitové matici (obr. 2e). Pomocí elektronové mikrosondy byly



Obr. 2 Vzhled, vnitřní stavba a fázové složení studované strusky. a - makroskopický vzhled studovaného vzorku strusky. b, c - velké lišty fayalitu I (světle šedé), v mezerách mezi nimi jemně lištovitý fayalit II (světle šedý), dendrity wüstitu (bílé) a sklovina (tmavě šedá). d - doména tvořená eutektickými srůsty leucitu (černý) a wüstitu (bílý) v sousedství fayalitu (Fa) a skla (Gl) dvou kompozičních typů. „Normální“ sklo (tmavě šedá mezerní hmota) je mezi krystaly fayalitů, zatímco silně draselné sklo (černé) lemuje bublinu ve střední části snímku. e - doména s leucity (černé) obsahujícími dendritický wüstit (bílé) a s inkluzemi leucitů (černé) v krystalech fayalitu (světle šedé). Tmavě šedá je sklovina. f - částečně zkorodovaná sférická kapka kovového železa (bílé) uzavřená ve fayalitu (šedý). Makrofoto (a) J. Ulmanová, BSE snímky (b-f) Z. Dolníček.

studovány pouze majoritní, rozměrově větší wüstity ve sklovité matrici strusky (tab. 2). Analýzy ukázaly průběžně zvýšené obsahy Al (0.012 - 0.018 *apfu*; báze přepočtu 1 atom kyslíku), méně Ti (0.007 - 0.015 *apfu*) a Si (0.004 - 0.005 *apfu*), ve stopách pak i V, Co a Ca (≤ 0.002 *apfu* každého z uvedených prvků).

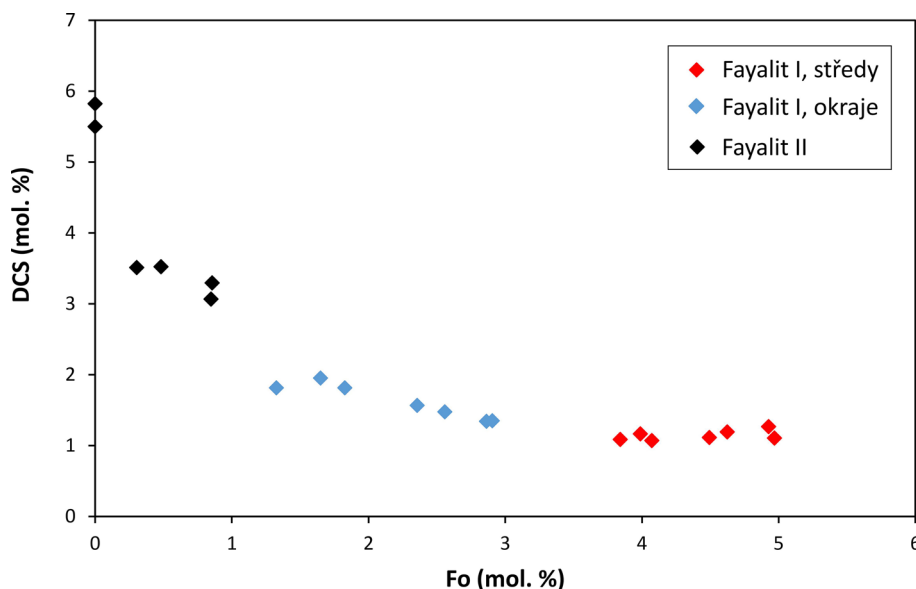
Sklovina je ve studované strusce po fayalitu druhou nejzastoupenější fází. V BSE obraze je patrná homogenní stavba většiny skloviny (obr. 2b-e). I při velkém zvětšení je sklovina vždy nedevitifikovaná. Značnou homogenitu složení majoritní skloviny potvrdily i bodové analýzy z různých míst v rámci vzorku, které ukázaly vedle obvyklých složek (Si, Al, Fe, alkálie) i zvýšené obsahy CaO (16.1 - 16.8 hm. %) a P₂O₅ (4.2 - 4.8 hm. %). Obsahy síry jsou nízké (kolem 0.2 hm. % SO₃). Analytické sumy

jsou vždy blízké 100 hm. % (tab. 3, analýzy 1 - 4). Odlišné složení ukázala „nejmladší“ sklovina lemující póry v blízkosti agregátů leucitu (obr. 2d): má výrazně vyšší podíl K₂O (kolem 7 - 9 hm. %) a mnohem méně CaO (jen kolem 7 hm. %), zatímco obsahy ostatních složek dosahují hodnot rámcově srovnatelných s majoritní sklovinou. I v tomto případě jsou analytické sumy blízké 100 % (tab. 3, analýzy 5 - 7).

Leucit je ve strusce přítomen v několika izolovaných shlucích izometrických zrn o velikosti až kolem 0.1 mm. Tyto shluky dosahují velikosti až kolem 1 mm a často mají poblíž svého středu bublinu lemovanou silně draselným sklem (obr. 2d). Nelze tedy vyloučit možnost, že tato bublina je reliktem volného prostoru zbylého po vyhoření částice dřevěného uhlí jako hlavního zdroje K ve „starých“

Tabulka 1 Příklady chemického složení fayalitu ze studované strusky (hm. %), hodnoty *apfu* vypočítané na bázi čtyř atomů kyslíku a obsahy koncových členů (mol. %). o - okraj vyrostlice, j - jádro vyrostlice, bdl - obsah pod mezí stanovitelnosti

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Generace	2	2	2	2	2	2	1-o	1-o	1-o	1-o/j	1-o/j	1-j	1-j	1-j
SiO ₂	29.35	29.35	29.44	29.37	29.57	30.08	29.33	30.06	29.97	29.70	29.83	30.25	29.23	29.98
TiO ₂	0.12	0.15	0.08	0.10	0.06	0.12	0.05	0.05	0.05	0.07	bdl	bdl	bdl	bdl
MgO	bdl	bdl	0.12	0.19	0.34	0.34	0.65	0.53	0.73	0.94	1.16	1.55	1.77	2.00
CaO	3.18	3.01	1.93	1.93	1.82	1.71	1.07	1.01	1.01	0.87	0.75	0.61	0.61	0.62
MnO	bdl	0.09	bdl	bdl	bdl	bdl	0.07	bdl	0.08	bdl	0.11	bdl	0.07	bdl
FeO	65.38	65.73	67.60	67.01	67.62	67.75	67.61	68.28	68.08	68.23	67.82	67.95	66.51	67.41
K ₂ O	0.10	0.07	bdl	0.04	0.04	0.07	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Celkem	98.13	98.40	99.17	98.64	99.45	100.07	98.78	99.93	99.92	99.81	99.67	100.36	98.19	100.01
Si ⁴⁺	1.003	1.001	1.000	1.001	1.000	1.008	0.999	1.009	1.006	0.999	1.003	1.006	0.996	0.999
Ti ⁴⁺	0.003	0.004	0.002	0.003	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001	0.002	bdl	bdl	bdl	bdl
Mg ²⁺	bdl	bdl	0.006	0.010	0.017	0.017	0.033	0.027	0.037	0.047	0.058	0.077	0.090	0.099
Ca ²⁺	0.116	0.110	0.070	0.071	0.066	0.061	0.039	0.036	0.036	0.031	0.027	0.022	0.022	0.022
Mn ²⁺	bdl	0.003	bdl	bdl	bdl	bdl	0.002	bdl	0.002	bdl	0.003	bdl	0.002	bdl
Fe ²⁺	1.869	1.875	1.920	1.911	1.913	1.898	1.926	1.917	1.911	1.920	1.906	1.890	1.895	1.879
K ⁺	0.004	0.003	bdl	0.002	0.002	0.003	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Mesum	1.993	1.995	1.998	1.995	1.999	1.983	2.001	1.981	1.987	2.000	1.995	1.988	2.009	2.001
Fa	93.4	93.8	96.0	95.5	95.6	94.9	96.3	95.8	95.5	96.0	95.3	94.5	94.7	94.0
Fo	0.0	0.0	0.3	0.5	0.9	0.8	1.6	1.3	1.8	2.4	2.9	3.8	4.5	5.0
Te	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.2	0.0	0.1	0.0
DCS	5.8	5.5	3.5	3.5	3.3	3.1	2.0	1.8	1.8	1.6	1.4	1.1	1.1	1.1
Celkem	99.3	99.4	99.8	99.6	99.8	98.8	100.0	99.0	99.3	99.9	99.7	99.4	100.4	100.1



Obr. 3 Variace v obsazích forsteritové (Fo) a dikalciumsilikátové (DCS) složky ve fayalitu ze studované strusky.

Tabulka 2 Příklady chemického složení wüstitu ze studované strusky (hm. %) a hodnoty apfu vypočítané na bázi jednoho atomu kyslíku. bdl - obsah pod mezí stanovitelnosti

An. č.	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	0.37	0.40	0.43	0.40	0.46	0.43	0.34
TiO ₂	0.82	1.06	1.71	1.01	1.00	1.22	1.17
Al ₂ O ₃	0.94	1.00	1.34	1.23	1.16	0.99	0.83
V ₂ O ₃	0.08	bdl	0.05	0.06	0.10	0.09	0.09
FeO	96.20	96.15	95.94	96.01	95.58	96.39	96.15
CoO	0.07	0.07	0.08	0.08	0.10	0.07	bdl
CaO	0.02	0.07	0.16	0.07	0.04	0.03	0.04
Celkem	98.50	98.75	99.71	98.86	98.44	99.22	98.62
Si ⁴⁺	0.004	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004
Ti ⁴⁺	0.007	0.009	0.015	0.009	0.009	0.011	0.010
Al ³⁺	0.013	0.014	0.018	0.017	0.016	0.014	0.012
V ³⁺	0.001	bdl	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001
Fe ²⁺	0.955	0.949	0.929	0.945	0.944	0.946	0.952
Co ²⁺	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	bdl
Ca ²⁺	0.000	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001
Celkem	0.981	0.979	0.971	0.978	0.977	0.977	0.979

Tabulka 3 Příklady chemického složení skloviny (N - majoritní „normální“ sklovina, K - silně draselná sklovina v sousedství agregátů leucitu) ze studované strusky (hm. %)

An. č.	1	2	3	4	5	6	7
Typ	N	N	N	N	K	K	K
SO ₃	0.22	0.22	0.18	0.25	0.12	0.08	0.08
P ₂ O ₅	4.75	4.51	4.23	4.29	2.36	2.55	2.50
SiO ₂	33.62	34.30	33.34	33.21	37.70	36.93	36.70
TiO ₂	0.63	0.44	0.41	0.38	0.35	0.57	0.57
Al ₂ O ₃	17.62	16.14	14.93	14.09	15.94	15.76	18.72
FeO	20.39	22.19	24.14	25.50	25.50	28.06	21.82
CaO	16.67	16.08	16.82	16.61	7.56	7.01	6.82
BaO	0.20	0.30	0.24	0.21	0.18	0.19	0.18
Na ₂ O	3.54	3.22	3.35	3.06	2.21	2.05	2.51
K ₂ O	1.91	2.82	1.49	1.59	6.69	7.02	9.31
Celkem	99.55	100.22	99.13	99.19	98.61	100.22	99.21

Tabulka 4 Příklady chemického složení leucitu ze studované strusky (hm. %) a hodnoty apfu vypočítané na bázi šesti atomů kyslíku

An. č.	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	54.52	54.94	54.45	54.30	53.23	54.36	55.18
Al ₂ O ₃	24.76	23.68	24.56	24.51	24.07	23.99	24.08
FeO	1.90	1.77	1.22	1.26	1.29	0.54	0.47
BaO	0.19	0.19	0.11	0.12	0.26	0.10	0.09
Na ₂ O	1.04	1.55	0.96	1.84	1.09	0.93	1.10
K ₂ O	19.32	18.44	19.27	18.13	19.48	19.56	19.51
Celkem	101.73	100.57	100.57	100.16	99.42	99.48	100.43
Si ⁴⁺	1.949	1.979	1.961	1.958	1.951	1.977	1.984
Al ³⁺	1.043	1.005	1.043	1.042	1.040	1.028	1.021
Subtot.	2.993	2.984	3.003	3.000	2.991	3.005	3.005
Fe ²⁺	0.057	0.053	0.037	0.038	0.040	0.016	0.014
Ba ²⁺	0.003	0.003	0.002	0.002	0.004	0.001	0.001
Na ⁺	0.072	0.108	0.067	0.129	0.077	0.066	0.077
K ⁺	0.881	0.847	0.885	0.834	0.911	0.907	0.895
Subtot.	1.013	1.012	0.991	1.002	1.032	0.991	0.987
Catsum	4.006	3.996	3.994	4.002	4.023	3.996	3.992

železářských struskách. Leucit v těchto objektech charakteristicky srůstá s wüstitem, jenž v něm vytváří četné okrouhlé či mírně protažené inkluze o velikosti maximálně 2 μm. V některých případech wüstit v leucitu vytváří i dendrity rostlé podle stěn krychle (obr. 2e). V jednom ze shluků leucitových zrn byly zjištěny i relativně hojně drobné inkluze leucitu zarostlé ve fayalitu (obr. 2e). Zajímavé je chemické složení leucitu, které se vyznačuje deficitem K a Si a zvýšeným obsahem Al a Fe oproti ideální stechiometrii (tab. 4). Z toho důvodu nelze předpokládat, že by Fe mohlo ve struktuře leucitu zastupovat Al. Zjištěné posuny ve složení se zdají být pro většinu získaných analýz formálně ekvivalentní „plagioklasové“ heterovalentní substituci:

Plagioklas: Na⁺ + Si⁴⁺ = Ca²⁺ + Al³⁺

Leucit tato práce: K⁺ + Si⁴⁺ = Fe²⁺ + Al³⁺

Z dalších příměsí v leucitu stojí za zmínku zvýšený obsah Na (0.07 - 0.13 apfu; báze přepočtu šest atomů O) a v malé míře také Ba (0.001 - 0.004 apfu; tab. 4).

Železo bylo ve strusce zjištěno jen v jediné, z větší části již zkorodované sférické inkluzi o původním průměru asi 80 μm, uzavřené ve fayalitu (obr. 2f). Tři bodové WDS analýzy (tab. 5) provedené v dochovaném reliktu železa ukázaly vedle dominantního Fe i malé příměsi P (0.18 - 0.21 hm. %), a nižší a vzájemně srovnatelné obsahy Co, Ni a Cu (každého kolem 0.1 hm. %). Analytické sumy se pohybují mezi 98.6 a 99.2 hm. % (tab. 5).

Diskuse

Vzorek strusky studovaný v této práci představuje v oblasti studované lokality zcela ojedinělý nález, a to i přes opakované rekognoskace lokality. Vzhledem k tomu, že byl získán povrchovým sběrem, nemůžeme vyloučit ani možnost jeho náhodného importu do prostoru lokality. Nezbyvá tedy než doufat, že budoucí archeologické výzkumy (spojené s kopnými pracemi) snad dořeší i otázku eventuálního dalšího výskytu železářských strusek na lokalitě.

Provedené analytické práce ukázaly velmi jednoduché fázové složení studované strusky, tvořené zejména fayalitem a Fe-bohatým sklem, v menší míře i wüstitem a leucitem. Uvedené fázové složení jasně ukazuje, že nejde o moderní strusku vzniklou při nepřímé výrobě železa z rud, které jsou obecně chudé Fe a bohaté na sklovinu a silikáty Ca a případně i Mg (Gregorová 1996). Nalezený artefakt ani nesouvisí s pravděpodobnými sklářskými struskami nalezenými na lokalitě (Dolníček et al. 2022). Na druhé straně můžeme konstatovat, že charakteristiky studované strusky velmi dobře odpovídají historickým železářským struskám z dané oblasti (Křivánek 2009, 2015). Zjištěné složení by odpovídalo buď hutnické (redukční) strusce z přímé vý-

roby železa nebo kovářské (oxidační) strusce.

Hutnické (redukční) strusky z přímé výroby železa jsou odpadním produktem hutnické výroby železa z rud (Bachmann 1982; Barák 1995; Pleiner 2000). Vytvářejí často i větší kusy, utužené buď v peci (nístějové strusky) nebo mimo pec (odpichové strusky). Zpravidla mají nižší obsahy wüstitu, nemají zřetelnou „brekciovitou“ mikrostrukturu v rámci většího vzorku a někdy mohou obsahovat neprotavené reliktů použité rudy či částice vyredukovaného železa. Jejich fázové složení, celkový chemismus i chemismus jednotlivých fází odrážejí složení použité rudy.

Naproti tomu kovářské (oxidační) strusky vznikají při kovářském zpracování hotového železa (Bachmann 1982; Pleiner 2000; Hošek 2003). Vznikají v kovářské výhni otavováním oxidačních produktů (okují) z povrchu nahřívajícího železa za přítomnosti taviva, jímž je nejčastěji křemenný písek. Celotvary kovářských strusek proto mají často typický sférický a plankonvexní tvar kopírující dno kovářské výhně. Na řezu mají charakteristicky „brekciovitou“ stavbu, složenou z domén s variabilním fázovým a chemickým složením, neboť vznikly postupným stavováním úlomků okují a kapek strusky (Malý, Zapletalová 2007; Dolníček, Čudrnáková 2014; Křivánek 2015). Obvykle se vyznačují vysokým podílem wüstitu a často i neprotavených reliktů křemenných zrn. Mohou obsahovat i nepravdělné útržky kovového železa. Jejich chemismus je jednodušší, vzhledem k tomu, že vznikly z oxidačních produktů chemicky poměrně velmi čistého železa.

Rozlišení obou technologických druhů strusek může být ovšem v konkrétních situacích problematické, vzhledem k tomu, že (i) mohou být k dispozici jen malé zlomky, na nichž nejsou vidět výše uvedené charakteristické morfologické a texturní znaky, (ii) z technologických důvodů nutně existují plynulé přechody mezi oběma typy strusek (vyredukované železo z přímé výroby je vždy bohatě prostoupeno struskou, která se z něj musí odstranit kovářským zpracováním. To je však spojeno s velkou ztrátou - desítky % - získaného kovu oxidací).

V námi studovaném případě interpretujeme strusku jednoznačně jako redukční a velmi pravděpodobně odpichovou. Nasvědčuje tomu její homogenní mikrostruktura i vysoce stálý chemismus jednotlivých fází v rámci celého vzorku, dále úplná absence neprotavených reliktů křemenných zrn a jen malý obsah wüstitu (posledně jmenovaný parametr indikuje velmi dobře zvládnutou technologii hutnění). V souladu s uvedenou interpretací je také kapkovitý tvar inkluze vyredukovaného železa. Pro odpichovou strusku rovněž svědčí asociace s vizuálně termicky nepříliš ovlivněným pískovcem (který se vzhledově neliší od lokálních nepřepálených pískovců), což naznačuje jen velmi krátké vystavení vysoké teplotě. Velmi nízké obsahy S ve skle spolu s absencí sulfidických fází dokládají, že jako palivo bylo použito dřevěné uhlí.

Získané detailní údaje o chemickém složení jednotlivých fází strusky umožňují i diskusi charakteru železné rudy, použité k tavbě. S přihlédnutím ke geologické a ložiskové situaci širší oblasti a existujícím literárním podkladům můžeme uvažovat o třech potenciálních lokálních zdrojích železné rudy: (i) nezvětralé pelosideritové rudy karpatského flyše; (ii) limonitové vzniklé zvětráváním pelosideritových rud karpatského flyše; (iii) limonitové bahenní („luční“) rudy.

Ad (i): Přestože byly pelosideritové rudy v širší oblasti pro výrobu železa v moderní době v relativně velkém rozsahu těženy (přehledně viz např. Kruťa 1966), v daném případě je tento rudní zdroj velmi nepravděpodobný. Pelosiderity totiž v dané oblasti vykazují vysoké izomorfní

Tabulka 5 Chemické složení železa ze studované strusky (hm. %)

An. č.	1	2	3
Fe	98.82	98.47	98.12
Co	0.09	0.09	0.12
Ni	0.10	0.08	0.07
Cu	0.10	0.12	0.12
P	0.18	0.21	0.18
Celkem	99.29	98.97	98.61

příměsí Ca, Mg a Mn (Dolníček et al. 2019); v některých případech jde klasifikačně až o rodochrozity (Dolníček et al. 2020a). Všechny tyto prvky by musely po hutnickém zpracování takové rudy zůstat ve strusce. Pokusná tavba železa (přímá metoda), realizovaná s použitím pelosideritů z Chřibů, nebyla příliš úspěšná, pokud jde o množství vyredukovaného železa, navíc podrobné studium vzniklých strusek skutečně ukázalo významně odlišné složení od strusek nalezených na archeologických lokalitách (Dolníček et al. 2021).

Ad (ii): Potenciální použití limonitů vzniklých zvětráním pelosideritů, jako vsázky pro tavbu železa, řeší „problém“ vysokých obsahů Ca a Mg v pelosideritech, kteréžto prvky jsou v průběhu supergeneze z větší části vynášeny pryč. Vzhledem ke skutečnosti, že proces chemického zvětrávání nijak efektivně neodděluje Mn od Fe (srov. Dolníček et al. 2020b), však můžeme konstatovat, že ani použití tohoto typu rudy není v našem případě pravděpodobné.

Ad (iii): Bahenní železné rudy vznikají srážením Fe-hydrooxidů v místech vývěrů podzemních vod s obsahem rozpuštěného Fe. Někteří autoři předpokládají, že tyto rudy byly klíčové pro produkci železa v období přímé výroby vzhledem k jejich široké dostupnosti a snadné zpracovatelnosti (Kořan 1955). V dnešní době jsou jejich výskyty relativně vzácné, vzhledem k rostoucímu vysušování krajiny a jejich pravděpodobnému vytěžení v minulosti. Výskyty těchto rud jsou popisovány i z jižní a střední Moravy (Čoupek et al. 1995; Křivánek 2009, 2015; Smola 2013; Dolníček 2020). Detailní informaci k chemickému složení recentní bahenní rudy ze střední Moravy uvádí Dolníček (2020). V porovnání s námi studovanou struskou lze konstatovat řadu shodných znaků u klíčových parametrů: srovnatelně nízké obsahy Mn a Mg, a naopak zvýšené obsahy Ca a P. Variantu použití bahenních rud ve vsázce tavby, z níž vznikla v této práci popisovaná struska, tedy považujeme za současného stavu poznání za nejvíce pravděpodobnou.

Závěr

V příspěvku jsou prezentovány výsledky laboratorního studia železářské strusky, nalezené na polykulturní archeologické lokalitě Boršice v podhůří Chřibů. Struska je tvořena hlavně fayalitem dvou generací, méně pak sklovinou, wüstitem a leucitem, zcela akcesoricky i kovovým železem. Složení fayalitu se pohybuje v úzkém rozmezí $Fe_{93.7-96.3}DCS_{1-1.5.8}Fo_{0.0-5.0}Te_{0.0-0.2}$. Sklovina obsahuje vedle obvyklých složek (Si, Fe, Al, alkalie) i zvýšený podíl P a Ca. Mikrostruktura strusky, stejně jako chemismus jednotlivých fází, jsou velmi homogenní v celém vzorku. Nalezenou strusku interpretujeme jako strusku hutnickou, vzniklou při přímé výrobě železa z rud. Použitou rudou v tomto případě byla velmi pravděpodobně limonitová bahenní ruda, zatímco použití místních čerstvých nebo i zvětralých pelosideritů považujeme na základě zjištěného fázového složení a chemismu jednotlivých fází za nepravděpodobné.

Poděkování

Analytické práce byly finančně podpořeny Ministerstvem kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2019-2023/1.III.e, 00023272). Recenzentům K. Malému a J. Kapustovi děkujeme za vstřícné posouzení rukopisu.

Literatura

- 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
- ČOUPEK J, HABARTOVÁ R, POJSL M, SNÁŠIL R (1995) Polešovice 1595 - 1995 400 let od povýšení na městečko. 152 s. Historická společnost Starý Velehrad. Velehrad
- DOLNÍČEK Z (2020) Recentní vznik limonitové železné rudy v Hulíně (niva řeky Moravy). Bull Mineral Petrolog 28(2): 412-416
- DOLNÍČEK Z, ČUDRNÁKOVÁ K (2014) Charakterizace struskových hmot z Dražůvek u Kyjova. Geol výzk Mor Slez 21: 81-84
- DOLNÍČEK Z, KANDRNÁL L, ULMANOVÁ J, VRATISLAVSKÁ E, HOJÁČ P (2019) Historická těžba pelosideritů na lokalitě Koryčanská cesta u Moravan, jižní Chřibů. Bull Mineral Petrolog 27: 304-316
- DOLNÍČEK Z, KANDRNÁL L, ULMANOVÁ J, VRATISLAVSKÁ E, HOJÁČ P (2020a) Mineralogická charakteristika fosforitové konkrce s rodochrozitem z lokality Tabarky, severní Chřiby. Bull Mineral Petrolog 28(1): 35-43
- DOLNÍČEK Z, KANDRNÁL L, ULMANOVÁ J, VRATISLAVSKÁ E, HOJÁČ P (2020b) Strusky a železo z experimentální tavby železa realizované na hradě Buchlově (jv. Chřiby) v roce 2018. Bull Mineral Petrolog 28(1): 58-68
- DOLNÍČEK Z, KANDRNÁL L, ULMANOVÁ J, VRATISLAVSKÁ E, HOJÁČ 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
- DOLNÍČEK Z, KANDRNÁL L, ULMANOVÁ J (2022) Kompozičně neobvyklé struskové hmoty z polykulturní archeologické lokality Boršice v podhůří Chřibů. Geol výzk Mor Slez 29(1-2): 50-58
- GREGEROVÁ M (1996) Petrografie technických hmot. Masarykova univerzita. Brno
- HOŠEK J (2003) Metalografie ve službách archeologie. Archeologický ústav AV ČR Praha a Technická univerzita v Liberci
- KOŘAN J (1955) Přehledné dějiny československého hornictví. 214 s. Nakladatelství Československé akademie věd. Praha
- KRUŽA T (1966) Moravské nerosty a jejich literatura (1940 - 1965). Moravské museum. Brno
- 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
- MALÝ K, ZAPLETALOVÁ D (2007) Železářská kovovýroba v pravobřežní části Starého Brna. Archeol techn 18: 18-31
- PLEINER R (2000) Iron in Archeology: The European Bloomery Smelters. Archeologický ústav AV ČR, Praha
- POUCHOU JL, PICHOT F (1985) "PAP" (φρΖ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: Armstrong JT (ed) Microbeam Analysis: 104-106. San Francisco Press, San Francisco
- SMOLA V (2013) Bagry odkryly za Znojmem železnou rudu. Znojemský deník.cz, 19.8.2013
- SNÁŠIL R (1970) Slovanské sídliště u Stříbrnic, okr. Uherské Hradiště. Archeol rozhl 22: 98-99