

Lietuvos istorijos institutas

L I E T U V O S

ARCHEO*logija* 18

*Skiriama
Mykolo Michelberto
60-mečio jubiliejui*



VILNIUS 1999

Redakcinė kolegija:

Dr. Gintautas Zabiela (atsakingasis redaktorius)
Dr. habil. Algirdas Girininkas
Dr. habil. Vytautas Kazakevičius
Dr. habil. Vytautas Urbanavičius
Dr. habil. Laima Vaitkunskienė

| | |
|----------------------------|---------------------|
| Leidyklos vyr. redaktorius | Danas Kaukėnas |
| Serijos dizaineris | Alfonsas Žvilius |
| Dailininkas | Jonas Rudzinskas |
| Dizainerė | Nijolė Vaitekonienė |
| Korektoriė-stilistė | Elena Matiukienė |
| Vertėja į anglų, rusų k. | Inita Tamašiūnienė |
| Techninis redaktorius | Tomas Baranauskas |

© Lietuvos istorijos institutas
© Alfonsas Žvilius
© „Diemedžio“ leidykla
© Straipsnių autorai

LIETUVOS RUDNIŲ ŠLAKO SUDĖTIS IR SAVYBĖS

JONAS NAVASAITIS, AUŠRA SVEIKAUSKAITĖ,
ALGIRDAS SELSKIS

ĮVADAS: PROBLEMA, TYRIMŲ TIKSLAS

Geležies lydymo šlako, dažnai vadinamo gargažėmis, Lietuvoje yra aptikta daugelyje vietų (apie 140), kai kur daugiau, kai kur mažiau (Endzinas, 1968). Be to, jis skiriasi ir savo amžiumi, nes geležis Lietuvoje pradėta gaminti daugiau kaip prieš du tūkstančius metų ir buvo lydoma iki XX a. pradžios.

Daugelis autorų, nagrinėjusių geležies gavybos technologinius procesus ir jų raidą, pabrėžia metalurginio šlako, susidarančio lydant metalus, tyrimų svarbą. Kadangi geležies lydymo šlakas yra palyginti atsparus atmosferos poveikiui (nesuyra ilgą laiką) ir kaip šalutinis gamybos produktas beveik visuomet lieka ten, kur atsirado, tai kartu su kitais archeologiniais radiniais šlakas yra labai svarbus liudytojas, rodantis, kad jo radimo vietovėje buvo lydoma geležis. Šlako sudėties ir struktūros tyrimai duoda vertingų žinių apie naudotas žaliavas, geležies lydymo būdą bei technologinius lydymo parametrus. Pavyzdžiu, rudnių šlakas apie naudotas rūdas pasako žymiai daugiau negu gautoji geležis, nes šlake ryškesnius ar menkesnius pėdsakus palieka visi lydymo procese dalyvavę elementai, ko negalima pasakyti apie išlydytają geležį.

Tačiau Lietuvos mokslininkai daugiausia dėmesio iki šiol skyrė archeologiniams geležies dirbinių radiniams. Šiais klausimais yra paskelbta nemažai darbų, kuriuose pateikti įvairių geležies dirbinių mikrostruktūros bei cheminės sudėties tyrimų rezultatai ir aptarta jų gamybos technologija (Stankus, 1974; 1995).

Geležies gavybos šlako sudėti bene pirmą kartą Lietuvoje E.Endzino iniciatyva buvo bandyta analizuoti „Pergalės“ gamyklos laboratorijoje apie 1968 metus (Endzinas, 1968). Šiuos tyrimus sunku kaip nors vertinti, nes darbe nepaaiškinta tyrimų metodika, o šlakuose aptikti geležies kiekiai yra labai maži (nuo 1,1 iki 6,15 proc.). Neaišku, ar tai tik šlakuose likusi redukuotos geležies dalis, ar visa, t. y. ir šlako junginiuose esanti geležis. Iš kitų autorų darbų yra žinoma, kad rudnių šlaką sudarančiuose junginiuose

geležies esti žymiai daugiau (23–66 proc.) (Sperl, 1980, p. 31–32). 1995–1996 m. Kauno technologijos universitete ir Kauno ketaus liejyklos laboratorijoje buvo tyrinėta kai kurių šlako radinių lydymosi temperatūra (Navasaitis, Chodočinskas, Blaževičius, 1996), tačiau nuoseklūs Lietuvos rudnių šlako sudėties tyrimai buvo pradėti tiktais 1996–1997 m. Kauno technologijos universitete ir Lietuvos MA Chemijos institute, o jų rezultatai buvo aptarti seminare „Kultūros paveldas – 97“ (Sveikauskaitė, Juškėnas, Selskis, Matulionis, Navasaitis, 1997).

Labai reikšmingas geležies metalurgijos raidos etapas buvo rudnių, paplitusių vėlyvaisiais viduramžiais, laikotarpis. Remiantis archyvu dokumentais ir geležies lydymo šlako radiniais, nesunku priskaičiuoti apie 40 rudnių, veikusių Lietuvos teritorijoje XVI–XIX a. Galima manyti, kad jų būta daugiau, bet šiuo metu kitos dar neaptiktos. Senuose inventoriuose yra išlikusių žinių apie kai kurių rudnių pastatus, buvusių jose įrangą ir čia dirbusius lydytojus – kalvius. Viduramžių rudnių įranga Lietuvoje ir kalviškosios geležies gavybos technologinis procesas yra aptarti J.Navasaičio darbe (Navasaitis, 1997), tačiau pasigendame duomenų apie geležies lydymo rudnėse metalurginius procesus, gautą produktą, t. y. išlydytą geležį, ir tolesnį jos apdorojimą. Labai mažai ką žinome ir apie naudotas rūdas bei jų paruošimą lydymui. Taip pat įdomu palyginti mūsų senųjų metalurgų įsisavintą geležies lydymo technologiją su kaimyninėse šalyse egzistavusiomis technologijomis. Ieškant atsakymų į minėtus klausimus, daug gali padėti išsamūs rudnių šlako tyrimai.

TYRIMŲ OBJEKTAS

Šiame darbe pateikiami III–V ir XVI–XIX amžių Lietuvos rudnių geležies metalurginio šlako tyrimų rezultatai ir jų analizė. Lydant geležį rudnėse ir rudnelėse šlako susidarymas buvo neišvengiamas, kaip, beje, jis neišvengiamas ir lydant geležies rūdą aukštakrosnėse. Tačiau dėl skirtinės metalurgijos procesų rudnių šlakas savo sudėtimi labai skiriasi nuo aukštakrosnio šlako. Esminį skirtumą sudaro šlake

likusios geležies kiekis. Šiuolaikinių aukštakrosnių šlake geležies oksido (FeO) randama tikai 0,3–0,8 proc., o rudnių ir rudnelių šlakuose jo likdavo apie 30–80 proc., t. y. maždaug 100 kartų daugiau.

Kaip šis šlakas susidarydavo? Geležies lydymo rudnėse ir rudnelėse procesą salygojo palyginti žema temperatūra, siekianti tiktais 1200–1350°C. Esant tokiomis sąlygomis, geležis buvo gaunamas (redukuojama iš rūdoje esančių jos oksidų) ne suskystėjusi, bet grūdelių pavidaus, kurie rudnės žaizdre sulipdavo ir susijungdavo į bendrą tešlos pavidaus masę. Tačiau didelė iš dalies redukuotos geležies dalis, t. y. atgaivinta iki geležies monoksido (FeO), lydymo procese jungėsi su rūdos bergždžiojoje uolienoje esančiu silicio oksidu (SiO_2), sudarydama patvarų junginį fajalitą ($2\text{FeO} \times \text{SiO}_2$). Fajalitas lydosi 1205°C temperatūroje, o jo eutektiniai lydiniai su FeO ir SiO_2 lydosi jau esant 1177–1178°C (Торопов, Барзаковский, Лапин, Курцева, 1969, p. 117), todėl tokis šlakas rudnėse būdavo skystas, tekus, ir redukuota geležis atsidurdavo jo apsuptyje. Tekaus šlako susidarydavo gana daug, tad jis per specialią angą būdavo išleidžiamas iš rudnės tiglio. Šlako išleidimo procesas parodytas G. Agrikolos knygos „De Re Metallica Libri XII“ iliustracijoje (1 pav.) (Agricola, 1556). Kartais klaidingai galvojama, kad rudnėje išsilydo ir iš jos išteka skysta geležis. Tokią mintį sutinkame ir P. Jodelės straipsnyje apie geležies gaminimą Lietuvoje, paskelbtame 1921 m. (Jodelė,

1921). Vėliau šios klaidingos minties laikėsi ir kai kurie kiti autoriai, raše apie geležies lydymą viduramžių Lietuvos rudnėse. Bet skystas rudnėje būdavo tiktais šlakas, kurį ir matome ištekantį iš rudnės G. Agrikolos knygos iliustracijoje (1 pav., C), o išlydytos (atgaivintos) geležies kritė–gniusas su gausiais šlako intarpais, baigus lydymą, būdavo iškeliamas iš tiglio per rudnės viršų. Dar karšta ji būdavo kalama, siekiant pašalinti šlaką.

Be tekaus šlako, rudnių dugne susidarydavo taip pat ir kitokių gargažių, kuriose į labai nevienalytę masę sukepdavo kai kurie rūdos bergždžiosios uolienos junginiai, nereduotuoti geležies oksidai, kuro pelenai ir apsilydžiusios rudnės sienelių medžiagos. Be to, jose paprastai dar aptinkami nesudegę medžio anglų gabaliukai arba matomi jų pėdsakai. Kartais prie šių gargažių pasitaiko pridėgės rudnės tiglio pado sluoksnis. Dalis šlako taip pat prikepdavo prie rudnės tiglio sienelių. Storiausias (iki 2–3 cm) šlako sluoksnis susidarydavo apatinėje sienelių dalyje, o jų viršuje šlako prikepdavo daug mažiau. Netekiu gargažių kilmė ir susidarymo sąlygos turi įtakos ir jų sudėčiai, kuri paprastai daug įvairesnė nei tekių šlakų, dėl to daug įvairesnės ir jų fizinės savybės.

Tyrimams buvo pasirinkti tekaus šlako bandiniai iš įvairių Lietuvos vietovių. Tekusis šlakas yra monolitiškas, palyginti vienodos struktūros, lūžyje jo struktūra smulki, tolygi, tačiau dažnai turinti dujinių pūslelių, kurių gausėja į šlako gabalo viršų. Viduramžių rudnių tekaus šlako gabalu pasitaiko labai įvairaus dydžio – nuo kelių gramų iki kelių kilogramų (2 pav.). Rankinėmis dumplėmis dumiamose rudnelėse šlako susidarydavo žymiai mažiau (daug mažiau rudnelėse buvo išlydoma ir geležies), o išleistas iš rudnelės jis spėdavo sustingti atskiromis srovelėmis, labai aiškiai parodančiomis šlako kilmę ir tipą (3 pav.). Rudnių ir rudnelių tekieji šlakai paprastai yra tamsiai pilki, bet nesunku pastebeti, kad iš skirtinės vietovių paimti šlako bandiniai tarpusavyje dažnai skiriasi ir lūžio, ir paviršiaus atspalviu. Šiuos atspalvius jiems suteikia įvairių metalų oksidai. Tamsią šlaką spalvą lemia didelis geležies oksido kiekis, melsvą atspalvį gali suteikti mangano, rusvą – titano oksidai.

Senajame geležies amžiuje Lietuvos teritorijoje geležis jau daug kur buvo lydoma, todėl to laikotarpiu šlakų randama palyginti daug. Pakanka paminėti Aukštadvario (Trakų r.), Bakšių (Alytaus m.), Kernavės (Širvintų r.), Kerelių (Kupiškio r.), Lieporių (Šiaulių m.), Nendrinės (Marijampolės r.), Paplienijo (Telšių r.) vietoves, kuriose aptikta gana daug įvairaus pobūdžio geležies lydymo gargažių bei pačių rudnelių liekanų. Iš šio laikotarpiu cheminės ir fazinės sudėties tyrimams buvo pasirinkti Bakšių ir Lieporių tekių



1 pav. Viduramžių rudnia. Raide A pažymėta rudnė, su kaupu prikrauta rūdos ir medžio anglų B. Per specialią angą iš rudnės teka šlakas C. Du kalviai mediniai plaktais E apdauzo švieziai išlydytą kritę D (G. Agrikolos knygos (1556 m.) iliustracijos fragmentas)



2 p a v. Jūrės kaimo rudnios (Marijampolės r.) tekusis šlakas, XVIII–XIX a. Svoris – 2250 g. Nuotrauka A. Sveikauskaitės.



3 p a v. Lieporių (Šiaulių m.) rudnelės tekusis šlakas, IV–V a. Svoris – 110 g. Nuotrauka A. Sveikauskaitės.

šlakų bandiniai. Be to, nustatytas Gudelių (Vilniaus r.) rudnelės šlako tankis.

Kiti bandiniai buvo atrinkti iš vėlyvųjų viduramžių periodo rudnių šlako. Keturi šlakų bandiniai paimti iš Varėnos rajono rudnių tokio paties pavadinimo kaimuose. Neabejotina, kad *Rudnių* vardas šiemis kaimams prigijo nuo juose veikusių rudnių – kalvių,

kuriose buvo gaminama geležis. Tyrimams buvo atrinkti tekaus šlako bandiniai iš Rudnių prie Ūlos ir Musės upių bei rudnios prie Pakampio upelio netoli Merkinės. Ketvirtasis bandinys atsigabentas iš šio rajono Kalvių kaimo, kuriame rudnia veikė jau Žygimanto Senojo laikais. Dar vienas bandinys paimtas iš Trakų r. Tolkiškių kaimo rudnios, o likusieji iš Užnemunės rudnių, kurios čia paprastai buvo vadintinos *rūdomis*: Višakio Rūdos, Senos Rūdos ir Rūdos k. prie Veisiejų, kuriame rudnia stovėjo ant protakos tarp Vernijo ir Ančios ežerų.

TYRIMŲ METODIKA

Šlako bandinių elementinė sudėtis nustatyta optinės emisinės spektroskopijos metodu, naudojant nuolatinės srovės plazmos emisinį spektroskopą „Beckman SpectraSpan VI“. Elementų spekto linijos pasirinktos pagal rekomendacijas, pateiktas ARL Ecublens firmos leidinyje (Foetisch, 1984, p. 85–93).

Fazinė šlako sudėtis nustatyta rentgenofazinės analizės metodu, difraktometru DRON-2, naudojant CuKa spinduliuavimą ir grafitinį monochromatorių. Difraktometro vamzdelio režimas: U=30 kV, I=20 mA.

Bandinių struktūra tirta optinės mikroskopijos metodu, naudojant optinius mikroskopus „Neophot 2“¹ ir MČM-8, bei skenuojančios elektroninės mikroskopijos metodu, naudojant mikroskopą – mikroanalizatorių JXA-50A. Atskirų šlako fazų sudėtis nustatyta iš vaizdų, gautų išskaidytų elektronų sraute bei atitinkamų elementų charakteringuose rentgeno Ka spinduliuose².

Šlako bandinių tankiai nustatyti hidrostatinio svėrimo būdu, o jų lydymosi temperatūros – lydant sugrūstų šlakų miltelius (didžiausias grūdelių dydis – 0,315 mm).

GELEŽIES GAVYBOS ŠLAKO SUDĖTIS KITOSE ŠALYSE

Kaip rodo literatūriniai šaltiniai daugelyje kaimyninių bei tolesnių šalių, pvz., Vokietijoje, Lenkijoje, Čekijoje, Rumunijoje, Šveicarijoje ir kt., archeologiniai geležies metalurginio šlako radiniai pradėta domėtis ir imta juos tyrinėti gerokai anksčiau nei Lietuvoje – maždaug jau prieš 40–50 metų. Rudnių šlakų cheminė sudėtis, įvairių autorių duomenimis, pateikiama 1 lentelėje.

¹ Tyrimus atliko dr. M. Kurtinaitienė

² Tyrimus atliko dr. E. Matulionis

1 l e n t e l e. Įvairių autorų pateikiama geležies metalurginio šlako cheminė sudėtis, proc.

| Autorius | Sperl, 1980, p. 31–32 | Frei, 1967 | Bielenin, 1978. | Vastagh, 1977 | Pleiner ir kiti, 1971 | Geib ir kiti, 1991, p. 126 | Tylecote, 1962, p. 286 | Zimny, 1966 |
|--------------------------------|-----------------------------|---------------|--------------------|------------------|-----------------------------|----------------------------------|------------------------------|----------------|
| Laikotarpis | Pr. Kr. iki viduramžių | VIII–X a. | I–II a. | IX–XII a. | Ankstyvieji viduramžiai | VI a. pr. | XV–XVII a. | XIV–XVII a. |
| Fe, bendras kiekis | 23,0–66,4 | 46,00 | 37,67–50,92 | 35,66–44,80 | | 51,6 | | 34,5–41,76 |
| FeO | 29,6–86,4 | 53,84 | 35,97–56,75 | 43,10–54,17 | 58,62 | | 39,0–52,3 | 42,51–49,53 |
| Fe ₂ O ₃ | | 6,10 | 4,7–12,8 | | 3,34 | | 2,82–13,9 | 1,00–5,00 |
| SiO ₂ | 9,0–46,1 | 23,80 | 18,53–28,21 | 16,15–34,10 | 30,91 | 21,0 | 20,4–32,4 | 27,18–34,42 |
| Al ₂ O ₃ | 2,2–11,0 | 5,10 | 4,41–9,37 | 4,75–9,96 | 4,58 | 9,0 | 6,9–9,68 | 6,29–11,70 |
| CaO | 0,1–5,3 | 2,10 | 1,16–2,88 | 2,94–5,45 | 1,99 | 1,0 | 2,8–5,48 | 1,20–6,76 |
| MgO | 0,4–3,1 | 0,80 | 0,86–1,96 | 0,78–1,30 | 0,18 | 0,51 | 0,73–4,90 | 0,57–1,91 |
| MnO | 0,1–12,5 | 6,20 | 1,57–5,21 | 0,72–1,58 | pėdsakai | 0,2 | 2,44–6,73 | 0,75–3,78 |
| P ₂ O ₅ | 0,09–0,66 | 0,77 | 0,06–0,17* | 0,29–0,66 | pėdsakai | 0,57 | 0,35–0,36 | 1,02–2,40 |
| K ₂ O | | 0,90 | | | | 1,13 | | |
| Na ₂ O | | 0,15 | | | | | | |
| TiO ₂ | | 0,24 | | 0,28–0,36 | | 0,56 | | |
| Cr ₂ O ₃ | | | | | | <0,05 | | |
| Cu | | <0,01 | | | | 0,03 | | |
| Zn | | <0,01 | | | | <0,02 | | |
| S | 0,004–0,090 | 0,04 | 0,25–0,48 | | | | 0,017–0,079 | |

* – pateiktas P (ne P₂O₅) kiekis

Kaip matome, visiems šlakams būdinga tai, kad jų sudėtyje yra dideli geležies ir silicio oksidų kiekliai, be to, svarbu pažymėti, kad didžioji geležies dalis yra dvivalentė. Kitų elementų kiekliai yra gana įvairūs, tačiau gerokai mažesni už geležies ir silicio kiekliai.

Kalbėdami apie fazinę šlako sudėtį, visi autoriai nurodo, kad pagrindinė rūdinių šlakų sudarantys fazės yra geležies silikatas – fajalitas (Fe₂SiO₄), kuriame kaip tik esti dvivalentė geležis, ir geležies oksidai – viustitas (FeO) ir/arba magnetitas (Fe₃O₄). Pagrindinės fazės – fajalito, įvairių autorų duomenimis, rūdinių šlakuose paprastai būna 50–80 proc. Be to, šlakuose dar randama apie 10–30 proc. stiklingos fazės (Riederer, 1987), iki 2 proc. kvarco (Neumann, 1967) bei nedideli kiekliai kalcio, magnio, mangano ir kitų metalų silikatų bei aluminatų (Bartuska, Pleiner, 1965; Backer, Dörfler, Ganzelewski, 1992).

Daugelis autorų nurodo, kad neretai šlakuose taip pat pasitaiko smulkių arba kiek didesnių, dažnai

akyti redukuotos metalinės geležies dalelių (Pleiner, Pelikan, Bartuska, 1971; Sperl, 1983).

Idomu, kad pagrindinės fazės – fajalito – kiekis bei jos sudėties geležies lydymo šlakuose išliko tose pačiose ribose ištisus du tūkstančius metų, t. y. visą tą laiką, kai geležis buvo lydoma iš rūdos tiesioginiu karboterminiu būdu, ir nepriklausė nei nuo lydymo krosnelių tipo, jų dydžio ar šalies, kurioje jos dirbo, nei nuo lydomos rūdos rūšies.

TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Cheminė ir fazinė šlakų sudėtis

Lietuvos rūdinių šlakų cheminės analizės rezultatai pateikti 2 lentelėje. Iš pateiktų duomenų matome, kad pagrindiniai tirtuosių šlakus sudarantys elementai yra geležis ir silicis. Kitų elementų yra žymiai

2 lentelė. III–XIX a. rudnių šlakų cheminė sudėtis (perskaičiuota į elementų oksidus), proc.

| Šlakų sudėtis | Vietovė | | | | | | | | | |
|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------------|---|--|-------------------------------------|---|---------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| | Bak- šiai, III–IV a. | Lie- porai, IV–V a. | Kal- viai, XVI– XVII a. | Rudnia pri Musės, XVIII– XIX a. | Rudnia pri Ūlos, XVIII– XIX a. | Tolkiš- kės, XVIII– XIX a. | Rudnia pri Pa- kampio, XVIII a. | Veisiejų Rūda, XVIII– XIX a. | Sena Rūda, XVIII a. | Višakio Rūda, XVIII– XIX a. |
| | | | | | | | | | | |
| Fe | 49,87 | 53,18 | 39,82 | 41,22 | 40,08 | 53,41 | 46,19 | 45,05 | 42,31 | 46,97 |
| FeO | 64,16 | 68,42 | 51,23 | 53,04 | 51,57 | 68,72 | 59,43 | 57,96 | 54,44 | 60,43 |
| SiO ₂ | 23,55 | 23,45 | 21,89 | 30,90 | 29,74 | 24,54 | 25,57 | 22,76 | 29,38 | 26,79 |
| Al ₂ O ₃ | 1,91 | 2,07 | 2,32 | 2,51 | 2,76 | 1,85 | 2,22 | 2,01 | 3,93 | 3,57 |
| CaO | 5,72 | 4,27 | 9,79 | 4,35 | 5,31 | 2,25 | 3,13 | 7,05 | 3,46 | 2,78 |
| MgO | 0,76 | 0,80 | 0,93 | 0,70 | 0,67 | 0,61 | 0,48 | 0,57 | 0,58 | 0,43 |
| MnO | 0,96 | 0,37 | 0,79 | 2,12 | 2,71 | 0,10 | 2,26 | 1,94 | 1,16 | 1,05 |
| P ₂ O ₅ | 2,79 | 2,27 | 11,82 | 5,32 | 4,86 | 0,46 | 5,70 | 5,99 | 4,88 | 3,99 |
| Na ₂ O | 0,31 | 0,55 | 0,55 | 0,55 | 0,23 | 0,19 | 0,32 | 0,20 | 1,56 | 0,42 |
| BaO | 0,30 | 0,19 | 0,38 | 0,32 | 0,34 | 0,02 | 0,53 | 0,31 | 0,13 | 0,13 |
| TiO ₂ | 0,14 | 0,11 | 0,12 | 0,17 | 0,24 | 0,10 | 0,15 | 0,11 | 0,17 | 0,20 |
| K ₂ O | | | 0,66 | | 0,85 | 0,58 | | | 0,61 | |
| MoO ₃ | | | 0,003 | | 0,003 | 0,003 | | | 0,003 | |
| Cr ₂ O ₃ | | | 0,11 | | 0,06 | 0,04 | | | 0,03 | |
| CoO | | | 0,04 | | 0,04 | 0,06 | | | 0,04 | |
| PbO | | | 0,02 | | 0,008 | 0,008 | | | 0,006 | |
| CuO | | | <AR* | | <AR* | 0,02 | | | <AR* | |
| NiO | | | <AR* | | <AR* | 0,07 | | | <AR* | |
| SrO | | | 0,02 | | 0,01 | 0,001 | | | 0,01 | |
| SO ₃ | | | 0,19 | | 0,13 | 0,10 | | | 0,25 | |

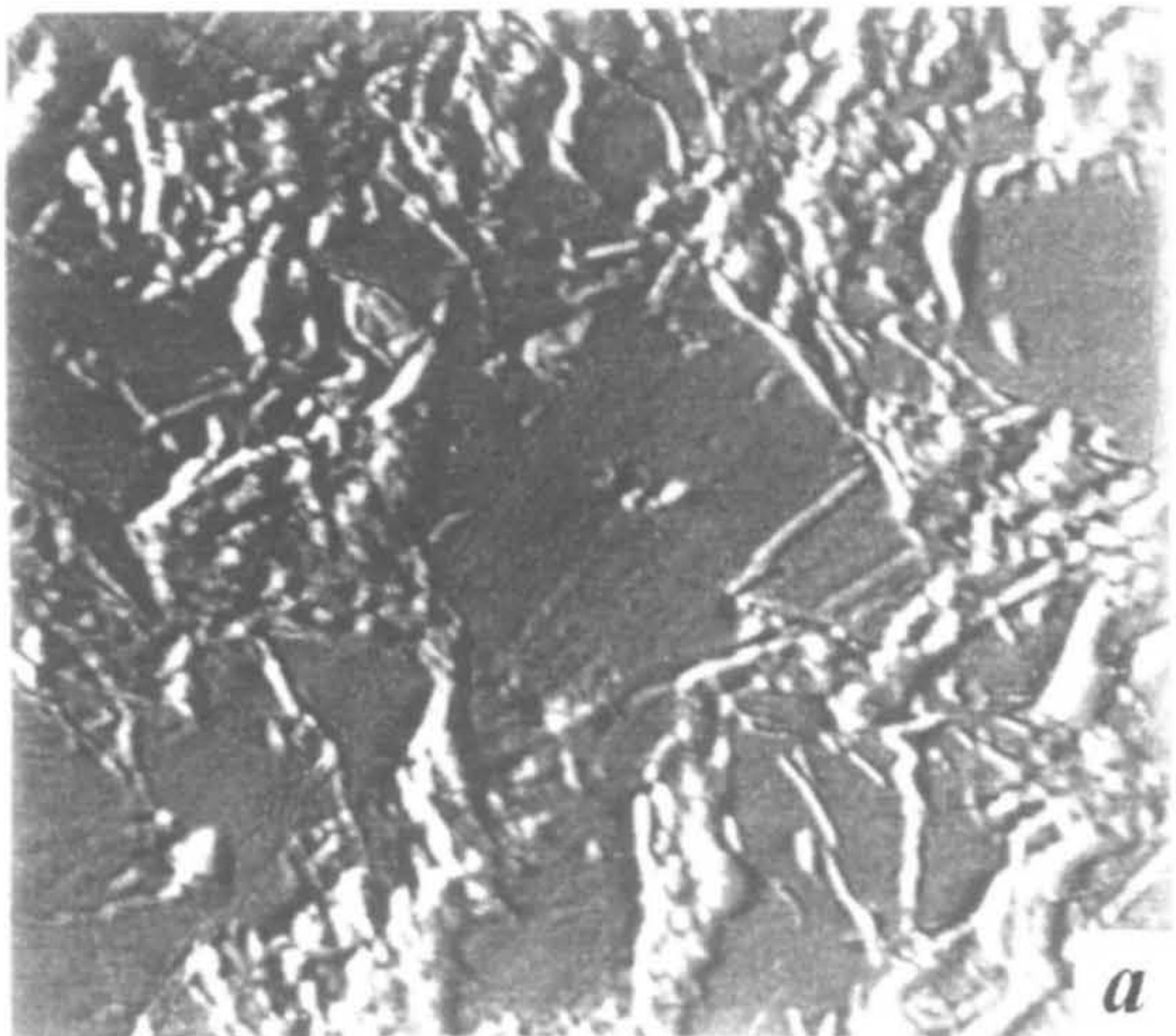
* – mažiau už aptikimo ribą

mažiau. Idomu, kad jų kiekiai yra artimi pateiktiesiems 1 lentelėje, tiktais fosforo ir kalcio mūsų šlakuose aptikta žymiai daugiau, o aliuminio rasta kiek mažiau. Vidutinis šlakuose likusios geležies kiekis sudaro apie 46 proc. šlako masės. Magnetinės šlako bandinių savybės rodo, kad juose vyrauja dvivalentė geležis, nors praktiškai visuose šlakuose yra ir nedidelis kiekis laisvos arba trivalentės geležies. Pavyzdžiui, viename Bakšių rudnelės šlako bandinyje aptikta net 13 proc. Fe₂O₃, taip pat jo rasta Kalvių rudnios šlake (3,82 proc.) bei kai kuriuose kituose bandiniuose.

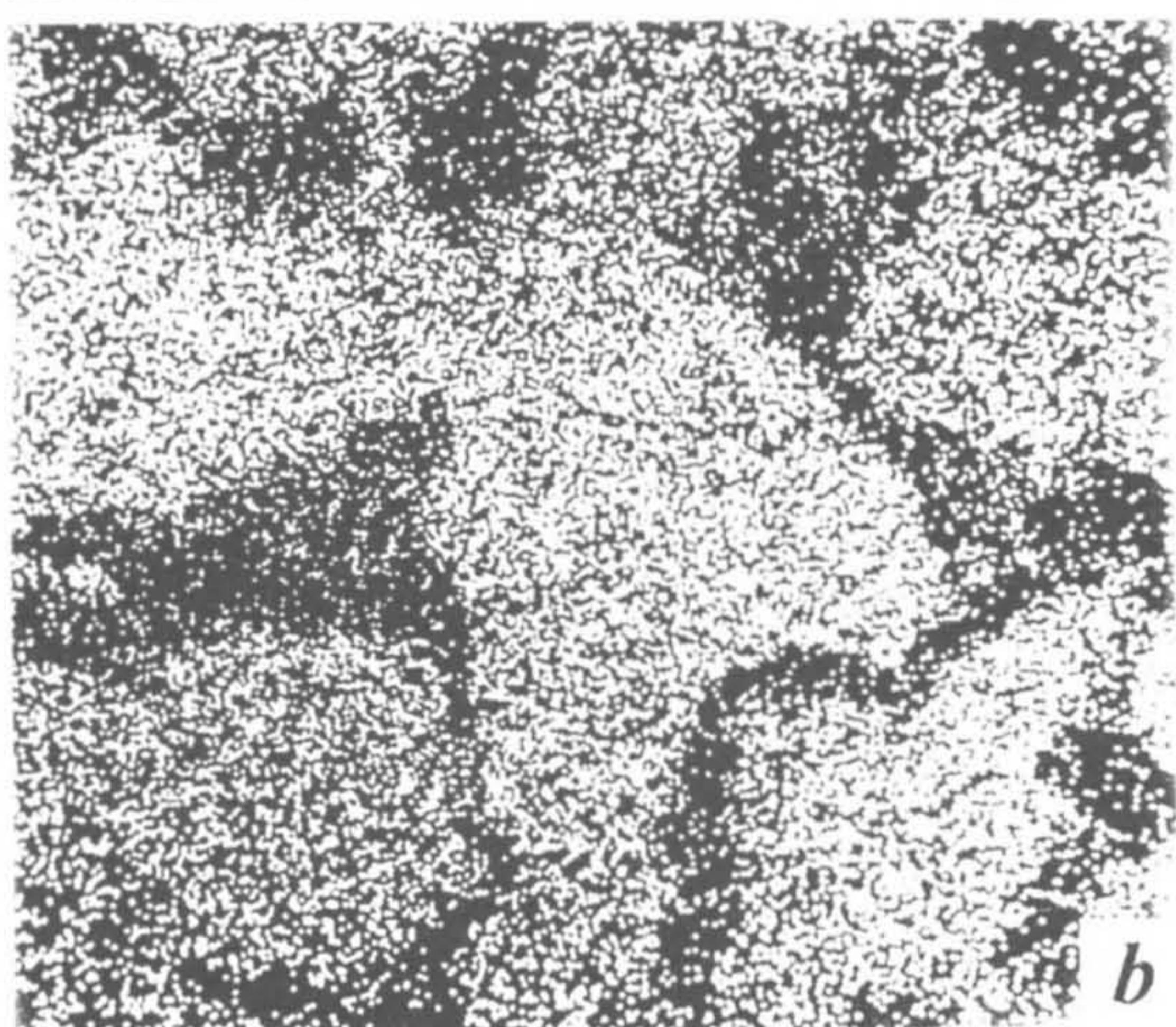
Tačiau antroje lentelėje visa šlakuose aptikta geležis pateikiama kaip FeO, nes visas kiekybinis pasiskirstymas tarp įvairių geležies formų kol kas

nenustatytas. Tokiu būdu bendras geležies oksido kiekis ištirtuose šlakuose siekia nuo 51,23 proc. Kalvių šlake iki 68,72 proc. Tolkiškių šlake. SiO₂ kiekis siekia nuo 21,89 proc. Kalvių šlake iki 30,9 proc. Rudnios prie Musės šlake.

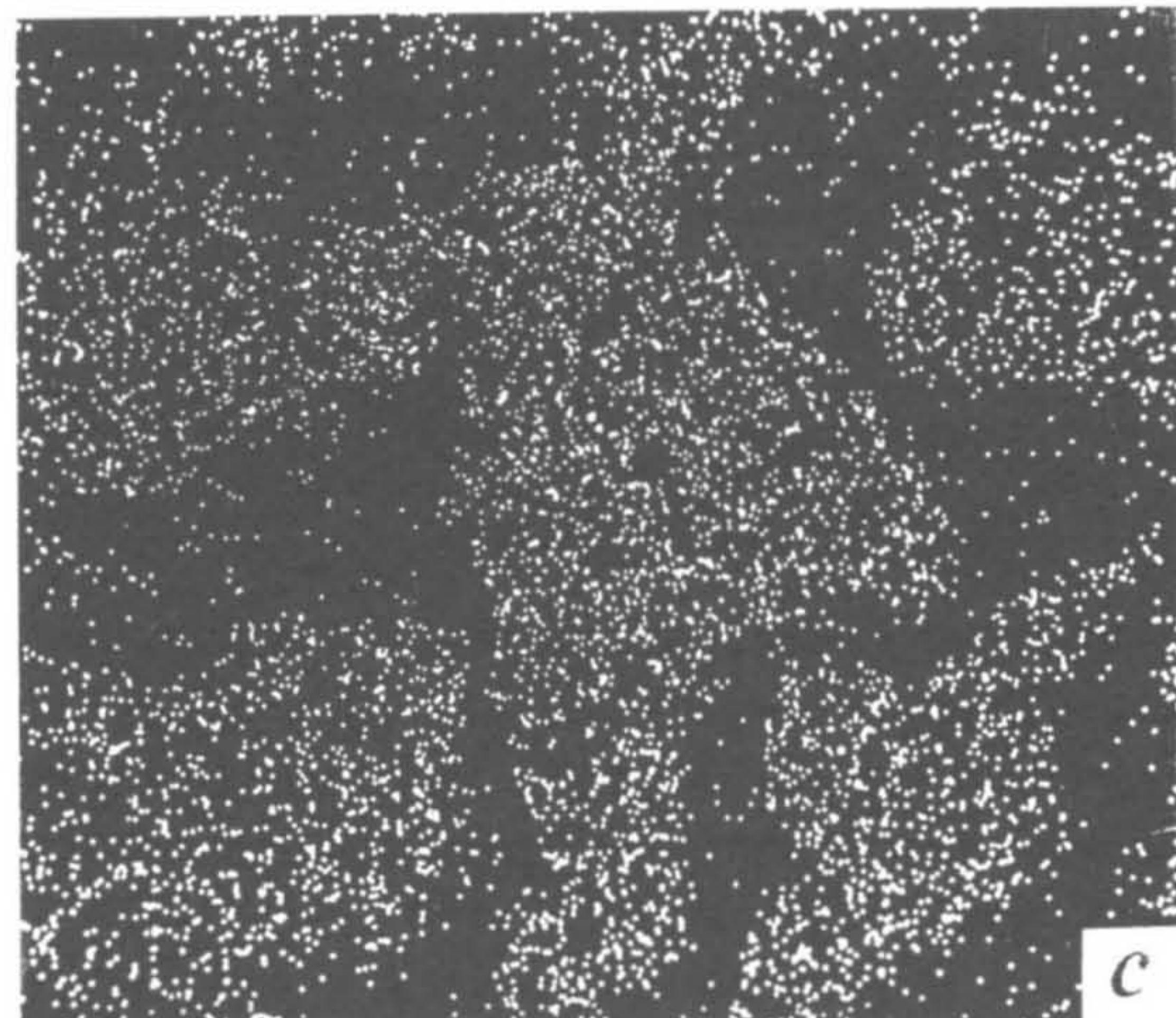
Geležies ir silicio oksidai, kaip ir buvo tikėtasi, sudaro pagrindinę tirtų šlakų fazę – fajalitą (Fe₂SiO₄). Ši fazė yra būdinga visiems mūsų ištirtiems rudnių šlakams. Fajalito egzistavimą šlakuose aiškiai parodo 4 paveikslas. Čia iliustracijoje a pateiktas Lieporių rudnelės tekaus šlako šlifo vaizdas, gautas ske nuojančios elektroninės mikroskopijos metodu. Didesnę atominę masę turinčių elementų kaip Mn, Mo susikaupimo vietas parodo šviesesni iliustracijos



a



b

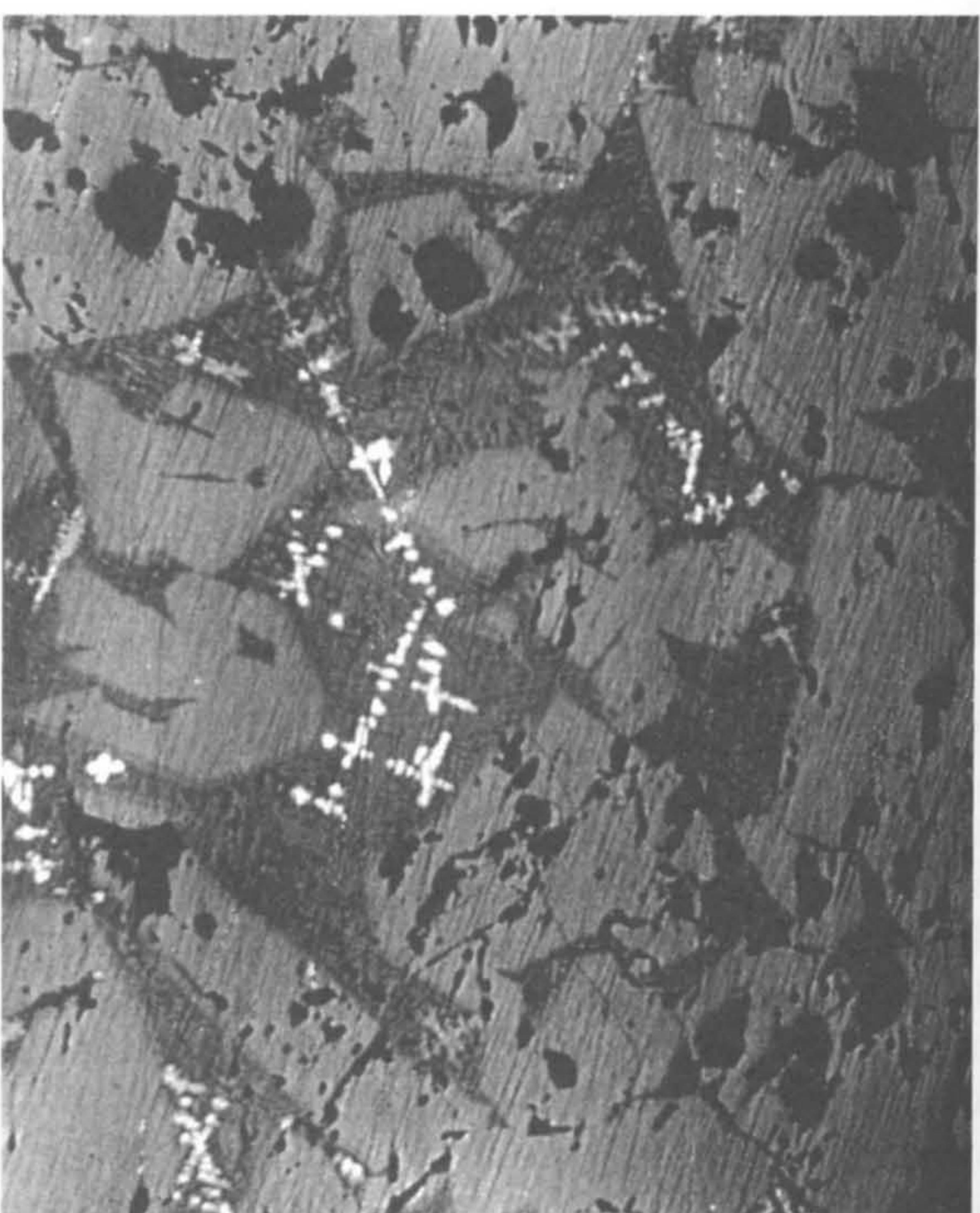


c

4 p a v. Lieporių rudnelės tekaus šlako struktūra, didinimas 300 kartų: a – šlako mikrostruktūros vaizdas, gautas skenuojančios elektroninės mikroskopijos metodu; b – geležies pasiskirstymas toje pačioje šlifo vietoje kaip a (šviesių taškelių tankis proporcingas santykinei elemento koncentracijai); c – silicio pasiskirstymas toje pačioje šlifo vietoje kaip a (šviesių taškelių tankis proporcingas santykinei elemento koncentracijai). Nuotraukos A. Sveikauskaitės.

ploteliai, o mažesnės atominės masės elementų (Na, K, P, Al, Si, Ca, Mg) išsidėstymo vietos yra tamsesnės. Geležis yra priskirtina prie vidutinio sunkumo elementų. Matome, kad didesniais ploteliais yra išsidėsčiusi gana tolygios pilkšvos spalvos fazė, o jos pakraščiuose – įvairios kitos, ir šviesesnės, ir tamsesnės fazės. Čia neabejotinai yra didesnė elementų ir jų junginių įvairovė. Iliustracijoje 4b ir 4c matome tą pačią kaip ir iliustracijoje 4a šlako mikrošlifo vietą, bet jau gautą Fe ir Si charakteringuose rentgeno Ka spinduliuose, kitaip tariant – geležies ir silicio pasiskirstymą toje pačioje vietoje. Šviesių taškelių tankis yra proporcingas santykinei elemento koncentracijai. Lengva pastebeti, kad geležies ir silicio didžiausių koncentracijų vietos sutampa, be to, jos sutampa ir su grūdelių išsidėstymu vaizde 4a, taigi šiose vietose ir yra fajalito fazė.

Taip pat pastebėta, kad pagrindinėje šlakų fazėje yra ir kito geležies silikato, savo sudėtyje turinčio nedidelį kiekį magnio, – tai fazė $(\text{Fe}_{0,94}\text{Mg}_{0,06})_2\text{SiO}_4$. Rudnios prie Musės, Rudnios prie Pakampio, Višakio Rūdos, Veisiejų Rūdos ir Tolkiškių rudnių šlakuose šių junginių santykis yra maždaug 1:1, o kituose šlakuose jis yra šiek tiek įvairesnis. Kiekybinė fazų analizė rodo, kad pagrindinę fazę sudarančių geležies



5 p a v. Rudnios prie Musės upės tekaus šlako mikrostruktūra: fajalitas (pilkas), viustito dendritai (balti), šlifas neėsdintas, didinimas 100 kartų. Nuotrauka A. Sveikauskaitės.

bei magnio silikatų šlakuose turėtų būti vidutiniškai 75–90 proc.

Be to, ištirtuose šlakuose dar aptikta ir laisvo viustito (FeO), ir kvarco (SiO_2). Teorinis FeO ir SiO_2 santykis fajalite yra ~2,4. Tirtuose šlakuose šis santykis svyruoja nuo 1,7 (Rudnia prie Musės) iki 2,9 (Lieporiai). Palyginus šių santykų reikšmes su nustatytais fajalito, FeO ir SiO_2 kiekiais, galima daryti išvadą, kad FeO ir SiO_2 gali būti ne tik tai sujungti fajalite bei laisvi, bet jei ir iš kitų, rentgenografiškai neaptinkamų, veikiausiai stiklingų fazų sudėtį. Tekaus rudnės šlako bendras mikrostruktūros vaizdas parodytas 5 paveiksle. Be fajalito (pilkas) ir kitų fazų mišinio (tamsiai pilkas, rainas), aiškiai matyti laisvo FeO (viustito) dendritai (balti). Juodos spalvos fazės sudėtis kol kas nenustatyta.

Fosforo junginiai

Analogišką šlako cheminę sudėtį sutinkame ir daugelio kitų autorių darbuose, tačiau Lietuvos teritorijoje rasti šlakai ryškiai skiriasi fosforo kiekiu. Dauguma autorių nurodo, kad fosforo kiekis šlake paprastai neviršija 2–3 proc., tuo tarpu mūsų tirtuose šlakuose jo rasta kur kas daugiau. Daugiausia jo aptikta Kalvių (iki 11,82 proc.) šlake, palyginti nemažai (4–6 proc.) P_2O_5 yra ir visuose kituose šlakuose (išskyru Tolkiškių rudnios šlaką). Tai rodo, kad daugelyje šių rudnių geležis buvo lydoma iš fosforingų rūdų.

Tačiau geležyje ir pliene fosforas yra žalingas, nes mažina jų plastiškumą ir labai didina plieno trapumą. Toks plienas netinka plastiniams apdirbimui, jo negalima kalti. Todėl labai įdomu išsiaiškinti, kaip senieji kalviai rudnininkai iš fosforingos rūdos sugebėdavo išlydyti plastišką, kalimui tinkamą geležį ir plieną.

Atsakymą iš šių klausimų randame rudnių šlakų sudėtyje. Matome, kad kartu su fosforo oksidais šlakuose taip pat yra aptikta kalcio bei bario oksidų (2 lentelė), kurių kiekiai čia kinta panašiai kaip ir P_2O_5 . Kalcio ir bario oksidai, sudarydami patvarius junginius su fosforo oksidais, sulaiko fosforą šlakuose ir taip apsaugo redukuojamą geležį nuo žalingos fosforo ir jo lydinių įtakos. Dėl palyginti didelio fosforo ir kalcio kieko beveik visuose tirtuose šlakuose (išskyru Tolkiškių rudnios) susidarė atskira fazė – kalcio fosfatas $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, kuris Kalvių rudnios šlake sudaro net 20 proc. šlako masės. Kituose šlakuose jo yra mažiau – iki 5–10 proc.. Rudnių šlakuose kalcio fosfatas koncentruojasi erdvėse, esančiose tarp fajalito grūdelių (Navasaitis, Sveikauskaitė, Selskis, Matulionis, 1998).

Tačiau kol kas neaišku, kaip kalcio ir bario oksidai patekdavo į rudnę. Ivertinant didelį Ca kiekį šlakuose, galima būtų manyti, kad senieji metalurgai jį naudojo kaip fliusą (kalkakmenių ar degtų kalkių pavidalu), apsaugantį lydomą geležį nuo fosforo. Bet, kita vertus, galėjo jo nemažai būti ir naudojamų rūdų bergždžiosios uolienos junginiuose, pavyzdžiu, gamtoje dažnai sutinkamų mineralų apatitų sudėtyje, kuriuose kartu su fosforu esti ir kalcio. Tikimasi, kad tolesni tyrimai padės rasti atsakymą ir iš šių klausimų.

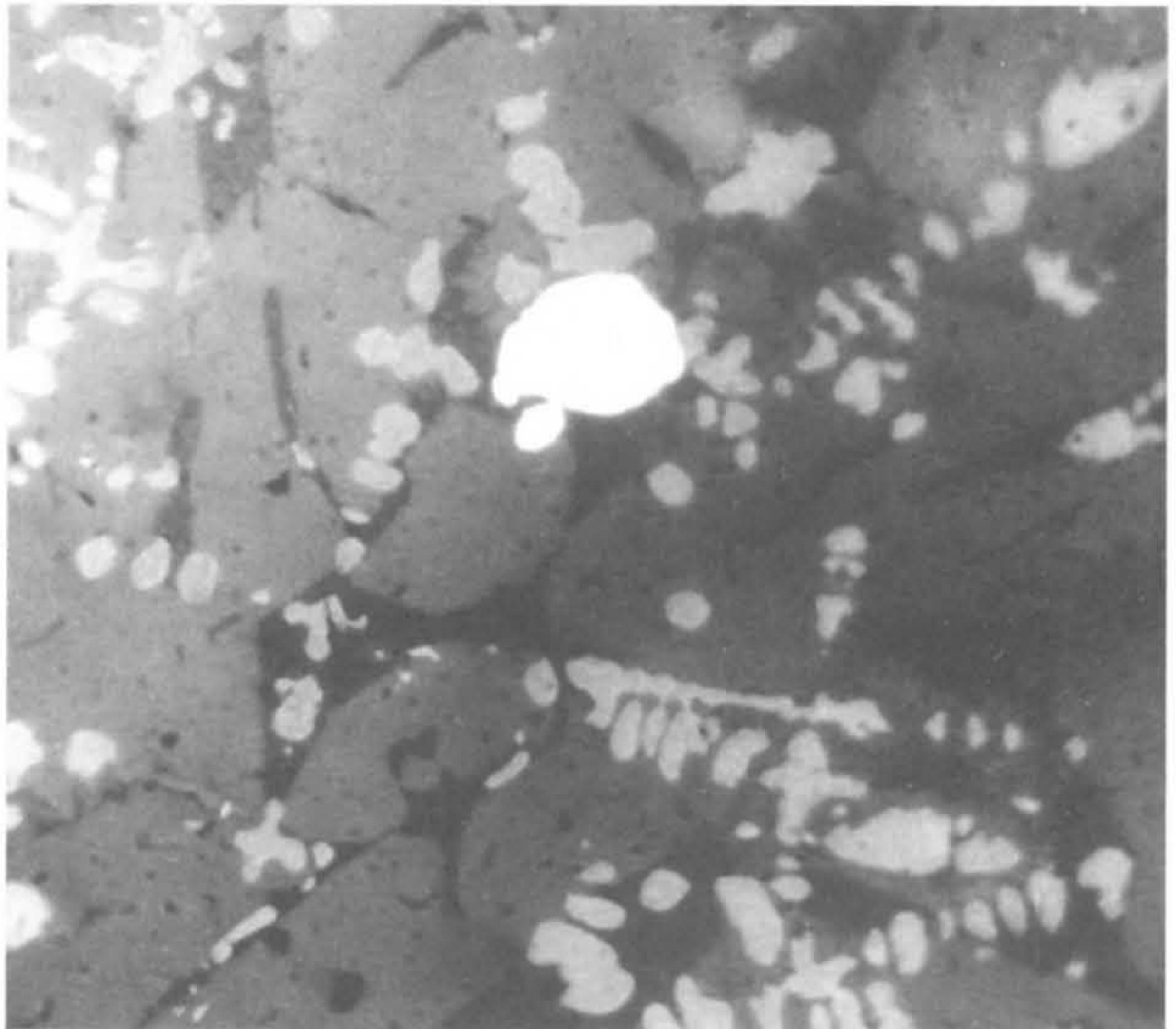
Įdomu, kad fosforingą rudnių šlaką yra nustatęs taip pat lenkų mokslininkas J. Piaskowskis. Šlakuose iš Bytomo (XII–XIV a.) ir Pietų Mazovijos (II a. pr. Kr. – V a.) jis rado iki 5,3–7,7 proc. P_2O_5 (Piaskowski, 1992, p. 125–126). Beveik 8 proc. fosforo oksido yra aptikta ir Latvijoje esančio Dignajos piliakalnio (VII–VIII a.) šlake (Anteins, 1976, p. 212). Matome, kad iš fosforingų rūdų geležis buvo lydoma taip pat ir kaimyninėse šalyse.

Redukuotos geležies intarpai

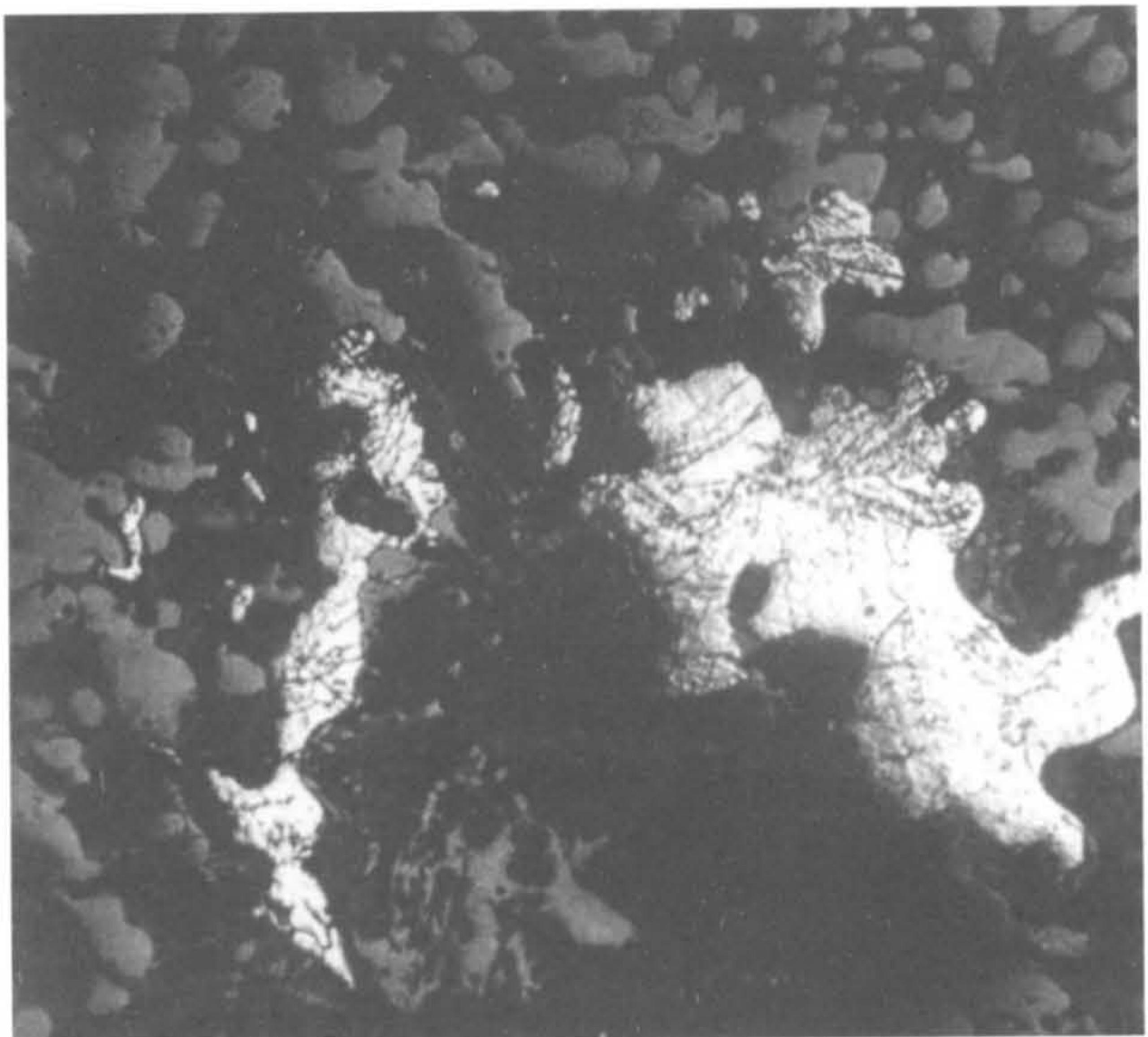
Geležingo fajalitinio šlako susidarymas rudnėse buvo neatsiejama tiesioginio geležies gavybos proceso dalis. Suprantama, kad, susidarant daug geležies turintiems šlakams, nenaudingai išeikvojama didelė dalis rūdos ir medžio anglų, nes reikėjo visą tą masę išlydyti. Tačiau tokio šlako susidarymas rudnėje buvo būtinės, siekiant gauti plastišką, kalti tinkamą geležį, nes geležingas tekinis šlakas saugojo lydomą geležį nuo per didelio įsianglinimo. Pavojus čia yra tas, kad įanglintos geležies lydymosi temperatūra žemėja. Grynos geležies lydymosi temperatūra siekia 1539°C , o plieno, turinčio apie 0,8 proc. anglies, lydymosi pradžios temperatūra krinta maždaug 100°C . Dar didesnis įsianglinimas geležies lydymosi temperatūrą toliau žemina. Bet jeigu geležis suskystėja, jos įsianglinimas redukuojančioje aplinkoje, kai dalyvauja anglis ir jos viendeginiis (tokia aplinka ir buvo palaikoma rudnėse), labai suintensyvėja, o tada neišvengiamai yra išlydomas ketus. Ketutis nesunkiai lydosi jau rudnės lydymo temperatūrų intervale (1200 – 1350°C), tačiau jis yra trapus ir visai netinkamas kalti, dėl to rudnininkai jo vengė. Tada tai buvo nereikalingas produktas, nes ketaus perdirbimo iš kaliajų geležių būdai tada dar buvo nežinomi.

Šlakas redukuotą geležį nuo per didelio įanglinimo rudnėje saugojo dvejopai:

- 1) būdamas skystas, jis padengdavo redukuotos geležies kruopeles lyg apvalkalu ir taip saugojo jas nuo tolesnio kontakto su anglimi bei jos viendeginiu,



6 p a v. Redukuotos geležies grūdelis (baltas) fajalitiniame šlake, šviesiai pilki – viustito dendritai. Padvarių šlakas (laikotarpis iki Kr.), šlifas neësdintas, didinimas 400 kartų. Nuotrauka A. Sveikauskaitės.



7 p a v. Redukuotos geležies konkrecijos Lieporių šlake (IV–V a.), šlifas èsdintas 3 proc. HNO_3 etilo spirite, didinimas 100 kartų. Nuotrauka A. Sveikauskaitės.

2) bûdamas metalurgiškai aktyvus, jis iš dalies nuanglindavo jau įsianglinusią geleži.

Dél tokios geležies ir šlako sąveikos neretai šlake yra aptinkama užsilikusių pavienių redukuotų geležies grūdelių, o kartais net didesnės ar mažesnės metalinės geležies konkrecijos. Šie geležies grūdeliai aiškiai

parodo, kad redukuoti jie pateko į tekujį šlaką, tačiau dél kažkokiu priežasciu nesusijungė su pagrindine redukuotos geležies mase – krite, todél ir liko šlake. Redukuotos geležies grūdelis, aptiktas Padvarių (Kretingos r.) šlake, yra parodytas 6 pav. (grūdelis nuotraukoje šviesiausias). Šalia grūdelio yra matoma dar mažesnė, beprisijungianti prie jo redukuotos geležies kruopelytė. Akivaizdus konkrecijos susidarymo procesas. Geležies šlako gargažes Padvariųose aptiko Ignas Jablonskis, tyrinédamas I a. pilkapius. Manoma, kad geležies gargažės galėjo patekti į pilkapius iš anksčiau šioje vietoje naudotų (iki supilant pilkapius) rudnelių (Jablonskis, 1978).

Geležies konkrecijos yra matomos Lieporių rudnelės šlake (7 pav.). Kadangi šio šlako mikrošlifas yra èsdintas, todél nuotraukoje matyti perlitinè–feritinè konkrecijų sandara bei pastebimos metalo grūdelių ribos. Kartais šlakuose yra aptinkama daug ir stambių redukuoto metalo konkrecijų (Гурин, 1987, p. 18–19).

Fizinės šlakų savybės

Tyrimų duomenys (3 lentelė) rodo, kad vidutinis tekaus rudnių šlako tankis siekia apie $3,86 \text{ g/cm}^3$. Mažiausio tankio ($3,77 \text{ g/cm}^3$) buvo Višakio Rūdos rudnės šlakas, o didžiausio ($3,98 \text{ g/cm}^3$) – Gudelių rudnelės. Natūralu, kad jis yra kiek mažesnis už



8 p a v. Šlako intarpai Lieporių įmoviniame kirvyje (V a.), taip pat matoma kalviškojo virinimo siūlė (parodyta rodykle), bandinys neësdintas, didinimas 50 kartų. Nuotrauka A. Sveikauskaitės.

3 lentelė. Rudnių šlakų tankis ir lydymosi temperatūra

| Parametras | Lieporiai (Šiaulių m.), IV–V a. | Bakšiai (Alytaus m.), III–IV a. | Gudeliai (Lenkiškės) iki V a. | Rudnia pri Musės, XVIII–XIX a. | Sena Rūda, XVII–XVIII a. | Višakio Rūda, XVIII–XIX a. | Rudnia prie Skroblaus, XVIII a. |
|---|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| Tekaus šlako tankis, g/cm ³ | 3,94 | 3,85 | 3,98 | 3,79 | 3,81 | 3,77 | 3,91 |
| Lydymosi pradžia, °C | 1150 | | | 1100 | | 1050 | |
| Visiškas išsi- lydymas, °C | 1300 | | | 1300 | | 1250 | |

gryno fajalito tankį (apie 4,00 g/cm³), nes realiaiame rudnių šlake, be fajalito, yra dar kitų, daugiausia lengvesnių už fajalitą, fazių, kurios sudaro iki 10–25 proc. šlako masės. Be to, šlako tankį mažina ir tame likusios dujos. Galima tikėtis, kad šlako tankis turėtų priklausyti nuo tame esančios geležies kiekio, tačiau šiai priklausomybei nustatyti reikėtų išsamesnių tyrimų.

Šiuolaikinėse geležies lydinių lydymo krosnyse yra pasiekama temperatūra, gerokai viršijanti tų lydinių lydymosi temperatūrą, todėl jose išlydyti lydiniai visada esti skysti, o metalurginiai šlakai, būdami mažesnio tankio, lengvai iškyla į lydinio paviršių ir sudaro atskirą šlako sluoksnį. Tokiu būdu šiuolaikinėje metalurgijoje iš geležies lydinių lengvai išvalomi šlakai. Kitokia padėtis buvo rudnėse išlydytos geležies. Kadangi rudnėse redukuota geležis nesuskystėdavo, todėl joje likdavo daug šlakų. Ne visus šlakus pavykdavo pašalinti net ir pakartotinai kalant kritę, todėl kalviškuojū būdu pagamintoje geležyje visuomet likdavo keli procentai metalurginių šlakų nemetalinių intarpų pavidalu (8 pav.). Šiaisiai intarpais rudnėse išlydyta geležis labai aiškiai skiriasi nuo šiuolaikinių geležies lydinių. Dirbiniuose rudnių šlako intarpai ryškiai ištista plastinių deformacijų, patirtų kalimo, spaudimo ar valcavimo metu, kryptimis, todėl jų forma ir išsidėstymas suteikia daug informacijos apie dirbinio gamybos būdą. Pavyzdžiui, 8 paveiksle matoma kalto įmovinio kirvio centrinė vieta, kurioje susieina kirvio korpuso ir iðdėtos dalies kontūrai. Dešiniau yra matoma (parodyta rodykle) kalviškojo virinimo siūlė.

IŠVADOS

1. Šlakuose aptiktas geležies kiekis (vidutiniškai 46 proc.) yra būdingas tekių geležies gavybos rudnėse šlakui. Ištirtuose bandiniuose geležies rasta nuo 39,82 proc. Kalvių rudnios šlake, iki 53,41 proc. Tolkiškių rudnios šlake. Geležingas metalurginis šlakas patvirtina, kad jo radimo vietovėse geležis buvo gaunama tiesioginio karboterminio lydymo rudnėse būdu.

2. Visuose ištirtuose šlakuose didžioji geležies ir silicio oksidų dalis sudaro lengvai lydžią fazę – fajalitą (Fe_2SiO_4). Kitų šlakuose esančių elementų oksidai, pvz., Al_2O_3 , MgO , CaO , P_2O_5 , MnO ir kiti, sudaro tokios sudėties šlakus, kurie pradeda lydytis 1050–1150 °C temperatūroje ir visiškai išsilydo maždaug prie 1300 °C temperatūros.

3. Velyvujų viduramžių rudnių tekasis šlakas yra maždaug tokios pačios cheminės ir fazinės sudėties kaip ir senojo geležies amžiaus rudnelių šlakas. Tai rodo, kad metalurginis geležies lydymo procesas rudnėse, technologiniai jo parametrai ir įkrovos medžiagos per šį ilgą, beveik dviejų tūkstančių metų laikotarpį Lietuvos teritorijoje išliko be esminių pakitimų. Visą tą laiką geležis rudnėse buvo lydoma medžio anglimis iš vietinės balų rūdos, pasiekiant maždaug 1200–1300 °C lydymo temperatūrą. Akivaizdu, kad technologinis geležies lydymo proceso tobulinimas, pastatant stacionarias rudnes su vandens rato dumiamomis dumplėmis, suintensyvino ir gerokai padidino geležies gavybą, tačiau metalurginių lydymo procesų esmės nepakeitė.

4. Pažymėtinas didelis fosforo kiekis, aptiktas daugumoje tirtų šlakų. Didžiausias fosforo oksido kiekis, siekiantis net 11,82 proc. šlako masės, rastas Kalvių kaimo rudnios šlake. Didelis fosforo kiekis šlakuose rodo, kad daug kur Lietuvos teritorijoje geležis buvo lydoma iš fosforingos balų rūdos. Tačiau nustatyta, kad fosforas šlakuose yra patvarios fazės – kalcio fosfato ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) – sudėtyje, dėl to į lydomą geležį jo nedaug tepatckdavo.

5. Lietuvos teritorijoje randamas geležies lydymo šlakas pagrindinės fazės sudėtimi ir kiekiu yra panašus į daugelio kitų šalių rudnių ir rudnelių lydymo šlaką.

Vadinasi, nepaisant lydymo krosnelių konstrukcijos skirtumų, metalurginių geležies gavybos procesų esmė buvo vienoda.

Padėka

Darbo autorai dėkoja Lietuvos valstybiniam mokslo ir studijų fondui už rudnių šlakų tyrimo programos finansinę paramą, taip pat Šiaulių „Aušros“, Lietuvos nacionaliniam ir Kretingos kraštotoyros muziejams už gautus tyrimams bandinius.

ŠALTINIŲ IR LITERATŪROS SARAŠAS

- Agricola G., 1556 – De Re Metallica Libri XII. Basileae, 1556. Lib. 9.
- Anteins A., 1976 – Melnais metals Latvija. Rīga, 1976.
- Backer S., Dörfler W., Ganzelewski M. u. a., 1992 – Frühgeschichtliche Eisengewinnung und Verarbeitung am Kammer bei Joldelund // Der Vergangenheit auf der Spur. Archaologische Siedlungsforschung in Schleswig-Holstein. Neu-münster, 1992, p. 83–110.
- Bartuska M., Pleiner R., 1965 – Untersuchungen von Baustoffen und Schlacken aus den frühgeschichtlichen Rennöfen Böhmers und Mährens // Technische Beiträge zur Archäologie. Mainz, 1965. Band 2, p. 1–37.
- Bielenin K., 1978 – Der frühgeschichtliche Eisenerzbergbau in Rudki im Swietokrzyskie-(Heilig-Kreuz) Gebirge // Eisen + Archäologie. Eisenbergbau und Verhüttung vor 2000 Jahre in der VR Polen. Bochum, 1978, p. 9–23.
- Endzinas A., 1968 – Geležies gamybos klausimu Lietuvoje // Geografinis metraštis. 1968. T. 9, p. 147–163.
- Foetisch M., 1984 – Plastma applications. Swirzerland, 1984. Vol. 1.
- Frei H., 1967 – Der frühe Eisenerzbergbau im nördlichen Alpenvorland // Jahresbericht der bayerischen Bodendenkmalpflege, 6/7. München, 1967, p. 67–137.
- Geib E., Lommerzheim R., Praßer Ch., Stobbe T., 1991 – Schlacke aus dem 6. Vorchristlichen Jahrhundert // Stahl und Eisen. 1991. Bd. 111, nr. 11, p. 126.
- Jablonskis I., 1978š – Padvarių pilkapių tyrinėjimai 1978 m. // Kretingos muziejus, F. 1, p. 5–15.
- Jodelė P., 1921 – Geležies gaminimas Lietuoj prieš šimtą metų // Lietuva. 1921. Nr. 151 (678).
- Navasaitis J., 1997 – Geležies gavyba viduramžių rudniose Lietuvoje // Kultūros paveldas – 97. Respublikinio seminaro medžiaga. Vilnius, 1997, p. 45–53.
- Navasaitis J., Chodočinskas S., Blaževičius H., 1996 – Šlako reikšmė kalviškosios geležies metalurgijoje // Mechanika–96. Kaunas, 1996.
- Navasaitis J., Sveikauskaitė A., Selskis A., Matulionis E., 1998 – A study of phase composition in bloomery slag // Zjawiska powierzchniowe w procesach odlewniczych. Poznań–Kolobrzeg, 1998, p. 175–182.
- Neumann F. K., 1967 – Die Untersuchung alter eiserner Fundstücke und die dazu verwendeten Verfahren // Archeological Chemistry. A Symposium Philadelphia, 1967, p. 181–204.
- Piaskowski J., 1992 – Hutnictwo i odlewnictwo // Z dziejów techniki w dawnej Polsce. Warszawa, 1992, p. 15–135.
- Pleiner R., Pelikan J., Bartuska M., 1971 – Untersuchungen einer Eisenschlacke aus Haithabu // Untersuchungen zur Technologie des Eisens. Berichte über die Ausgrabungen in Haithabu. Bericht 5. 1971, p. 110–112.
- Riederer J., 1987 – Archäologie und Chemie. Einblicke in die Vergangenheit. Berlin, 1987, p. 142–149.
- Sperl G., 1980 – Über die Typologie urzeitlicher, frühgeschichtlicher und mittelalterlicher Eisenhütten-schlacken. Wien, 1980.

- Sperl G., 1983 – Ein Fund aus Gurnia (Kreta) und das Problem der Schlackenbeurteilung // *Pact. The First Iron in the Mediterranean. Proceedings of the Populonia/Piombino 1983 Symposium*. Strasbourg, 1983, p. 163–167.
- Stankus J., 1974 – Geležies dirbinių gamybos raida Lietuvoje // *Lietuvos istorijos metraštis* 1973. Vilnius, 1974, p. 5–20.
- Stankus J., 1995 – Geležies dirbinių metalografinė analizė // *Lietuvos archeologija*. Vilnius, 1995. T. 12, p. 119–130.
- Sveikauskaitė A., Juškėnas R., Selskis A., Matulionis E., Navasaitis J., 1997 – Lietuvos rudnių šlako tyrimai // *Kultūros paveldas* – 97. Respublikinio seminaro medžiaga. Vilnius, 1997, p. 54–58.
- Tylecote R. F., 1962 – Metallurgy in archaeology. London, 1962.
- Vastagh G., 1977 – Einige Eigentümlichkeiten der ungarischen Rennfeuer–Verhüttung // *Archäologische Eisenforschung in Europa*. Eisenstadt, 1977. Heft 59, p. 101–105.
- Zimny J., 1966 – Rodzaje dymarskiej techniki wytopu żelaza w zamkach Częstochowskiego zagłębia rudonośnego // *Rocznik muzeum w Częstochowie*. Częstochowa, 1966. T. 2, p. 35–58.
- Гурин М.Ф., 1987 – Кузнечное ремесло Полоцкой земли IX–XIII вв. Минск, 1987.
- Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н., 1969 – Диаграммы состояния силикатных систем. Ленинград, 1969.

THE COMPOSITION AND THE FEATURES OF BLOOMERY SLAG IN LITHUANIAN

**Jonas Navasaitis, Aušra Sveikauskaitė,
Algirdas Selskis**

Summary

Research of the composition and structure of iron metallurgical slags presents valuable information on the used raw materials, iron melting methods and technological parameters of melting. In the paper the results of analysis of the chemical and phase composition as well as microstructure of bloomery slags in Lithuania in the 3rd–5th and 16th–19th centuries are presented. For the examination samples of tap-slag were chosen. The analysis showed that in the slags the remained content of unreduced iron is from 39.82% to 53.41% of the mass of the slag. At the average 46% of iron remained in slags. The main phase of a slag was an alloy of fayalite (Fe_2SiO_4) and iron magnesium silicate ($(\text{Fe}_{0.94}\text{Mg}_{0.006})_2\text{SiO}_4$) (75–90%), also a free FeO and quartz (SiO_2) were found. Oxides of other elements, such as Al_2O_3 , MgO , CaO , P_2O_5 , MnO and so on, form slags of such composition which start to melt at the temperature of 1050–1150°C and completely melt when the temperature is about 1300°C. So, the temperature in the furnace where such slags were formed had to be maintained about 1200–1300°C.

It was found that the chemical and phase compositions of tap-slag of bloomery furnaces in the ancient Iron Age and later centuries were similar. It attests that the metallurgical process of iron melting in bloomeries, its tech-

nological parameters and loaded materials within the territory of Lithuania were not significantly changed during this very long – about 2000 years – period. Iron from bloomery furnace was not liquid but pasty and the contents of slag and gas inserts in it was very high. In addition, in the paper the comparison of the composition of the investigated slags with the bloomery slags of the neighbouring and more distant lands is presented.

It is necessary to mention that in the most of the examined slags the content of phosphorus was high. The most content of phosphorus oxide – to 11.82% of the mass of the slag – was found in the bloomery slag of Kalviai village. In slags phosphorus oxides are included into a combination with calcium oxides and form together calcium phosphates ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). This phase is concentrated between the main phase of the slag (fayalite grain) or at edges of them. High content (to 10–20%) of calcium phosphate in the slags shows that they were formed on melting of ores rich in phosphorus.

In the paper inserts of reduced iron found in tap-slags are shown, the possibilities and causes of their appearance in the slags are described. Also the results of research of density and melting temperature of some slags are presented.

Fig. 1. A bloomery of the Middle Ages. The bloomery furnace A is loaded over the full measure with the ore and charcoal B. Through a special hole slag C flows out from the bloomery furnace. Two smiths beat the freshly melted mass D with wooden sledge – hammers E (the fragment of an illustration to a book of G. Agricola (1556).

Fig. 2. The tap-slag of Jūrė (Marijampolė district) village bloomery, 18th–19th c. Weight – 2250 g.

Fig. 3. The tap-slag of Lieporiai (Šiauliai town) bloomery, 4th–5th c. Weight – 110 g.

Fig. 4. The structure of tap-slag from Lieporiai bloomery, magnif. 300 times: *a* – the image of the microstructure of the slag obtained by use of scanning electronic microscopy method; *b* – distribution of iron within the same place of the ground edge as *a* (the density of the light spots is proportional to the relative

concentration of the element); *c* – distribution of silicon within the same place of the ground edge as *a* (the density of the light spots is proportional to the relative concentration of the element).

Fig. 5. The microstructure of the tap-slag from the bloomery at Musė river: fajalite (grey), viustite dendrites (white); the ground edge is not etched, magnif. 100 times.

Fig. 6. A grain of reduced iron in fajalite slag. Viustite dendrites are light grey. The slag from Padvarai (B.C.); the ground edge is not etched. Magnif. 400 times.

Fig. 7. Reduced iron concretions in the Lieporiai slag (4th–5th c.). The ground edge is etched with 3% MnO_3 in ethylene. Magnif. 100 times.

Fig. 8. Slag inserts in a cased axe (the 5th c.). Also a blacksmith welding seam is seen (wed with the arrow). The sample is not etched. Magnif. 50 times.

СОСТАВ И СВОЙСТВА ШЛАКОВ В РУДОПЛАВИЛЬНЫХ ЛИТВЫ

Йонас Навасайтис, Аушра Свейкаускайте,
Альгирдас Сельскис

Резюме

Исследование состава и структуры металлургических шлаков при производстве железа дают ценные сведения о применяемом сырье, способах плавления железа и технологических параметрах плавления. В работе представлены результаты анализа химического и фазового состава, а также микроструктуры шлаков рудоплавильен Литвы III-V и XVI-XIX в.в. Для исследований были отобраны образцы текущего шлака. Анализ показал, что в шлаках количество остаточного нередуцированного железа составляет от 39,82% до 53,41% массы шлаков. В среднем в шлаках оставалось до 46% железа. Основная фаза шлака состоит из фаялита (Fe_2SiO_4) и железо-магниевого силиката ($(Fe_{0,94}Mg_{0,06})SiO_4$) (75-90%), а также обнаружен свободный виостит (FeO) и кварц (SiO_2). Оксиды других элементов, например, Al_2O_3 , MgO , CaO , P_2O_5 , MnO и др., формируют шлаки такого состава, которые начинают плавиться при температуре 1050-1150°C и полностью расплавляются при достижении температуры около 1300 °C. Поэтому в плавильных печах должна быть поддерживаться температура 1200-1030 °C.

Было установлено, что химический и фазовый состав текущих шлаков плавильных печей древнего железного века и более поздних веков схожи. Это свидетельствует о том, что металлургический процесс плавления железа в печи, его технологические

параметры и загружаемые материалы в течении такого длительного периода, продолжавшегося почти 2000 лет, сохранились в Литве без значительных изменений. В плавильных печах получаемое железо было не жидким, а тестообразным, в нем было много шлаков и газообразных пустот. Кроме того, в работе представлено сравнение состава исследованных шлаков со шлаками плавильных печей соседних и более удаленных стран.

Следует отметить значительное количество фосфора, обнаруженного в большинстве исследованных шлаков. Наибольшее количество окисла фосфора (11,82% массы шлака) было обнаружено в шлаке плавильни деревни Кальвяй. Оксиды фосфора в соединении с окислами кальция создают фосфаты кальция ($Ca_3(PO_4)_2$). Эта фаза концентрируется между основной фазой шлака (крупинок фаялита) или у их краев. Большое (до 10-20%) количество фосфата кальция в шлаке указывает на то, что он образовался при плавлении фосфоросодержащих руд.

В работе показаны вкрапления редуцированного железа, обнаруженные в текущих шлаках, обсуждены возможности и причины их появления в шлаках. Также представлены результаты исследований плотности и температуры плавления некоторых шлаков.

СПИСОК ИЛЛЮСТРАЦИЙ

Рис. 1. Средневековая рудоплавильня. Буквой А обозначена рудоплавильная печь, нагруженная до отказа рудой и древесным углем В. Через специальное отверстие из печи вытекает шлак С. Два кузнеца деревянными молотами Е бьют свежерасплавленную массу Д (фрагмент иллюстрации из книги Г. Агриколы (1556).

Рис. 2. Текущий шлак из рудоплавильни деревни Юре (Мариямпольский р.), XVIII-XIX вв. Вес – 2250 г.

Рис. 3. Текущий шлак из рудоплавильни в Лепоряй (Шяуляй), IV-V в.в. Вес – 110 г.

Рис. 4. Структура текущего шлака из рудоплавильни в Лепоряй, увеличено в 300 раз: а – вид микроструктуры шлака, полученный при сканировании методом электронной микроскопии; б – распределение железа в том же самом месте шлифа, как и а (плотность светлых точек пропорциональна относительной концентрации элемента); с – распределение кремния в том же самом месте шлифа, как и а (плотность светлых точек пропорциональна относительной концентрации элемента).

концентрации элемента); с – распределение кремния в том же самом месте шлифа, как и а (плотность светлых точек пропорциональна относительной концентрации элемента).

Рис. 5. Микроструктура текущего шлака из рудоплавильни у реки Мусе: фаялит (серый), дендриты вюстита (белые), нетравленный шлиф. Увеличено в 100 раз.

Рис. 6. Крупинка редуцированного железа (белая) в фаялитном шлаке. Дендриты вюстита – светлосерые. Шлак из плавильни в Падваряй (до н. э.), шлиф не травлен. Увеличено в 400 раз.

Рис. 7. Конкреции редуцированного железа в шлаке из Лепоряй (IV-V вв.), шлиф травлен 3 % HNO_3 в этиловом спирте. Увеличено в 100 раз.

Рис. 8. Вкрапления шлака в топоре с футляром из Лепоряй (V век); виден также и шов кузнечной сварки (показан стрелкой); образец не подвергался травлению. Увеличено в 50 раз.

dr., doc. Jonas Navasaitis
Kauno technologijos universitetas,
Metalų inžinerijos katedra,
Kęstučio g. 27, LT-3004 Kaunas.
Tel. 827 20 52 75.

dr. Aušra Sveikauskaitė
Chemijos institutas,
A. Goštauto g. 9, LT-2600 Vilnius.
Tel. 61 36 92.

dr. Algirdas Selskis
Chemijos institutas,
A. Goštauto g. 9, LT-2600 Vilnius.
Tel. 61 36 92.