

# LIETUVOS RUDNIŲ ŠLAKO SUDĖTIS IR SAVYBĖS

JONAS NAVASAITIS, AUŠRA SVEIKAUSKAITĖ,  
ALGIRDAS SELSKIS

## IVADAS: 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 autorių, nagrinėjusių geležies gavybos technologinius procesus ir jų raidą, pabrėžia metalurginio šlako, susidarancio 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. Pavyzdžiui, 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 išlydytąją 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 sudėtį 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 autorių 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 tik 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 archyvų 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, buvusią jose įrangą ir čia dirbusius lydytojus – kalvius. Viduramžių rudnių įrangą 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 skirtingų metalurgijos procesų rudnių šlakas savo sudėtimi labai skiriasi nuo aukštakrosnių šlako. Esminį skirtumą sudaro šlake

likusios geležies kiekis. Šiuolaikinių aukštakrosnių šlake geležies oksido (FeO) randama tikrai 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 sąlygojo palyginti žema temperatūra, siekianti tikrai 1200–1350°C. Esant tokioms sąlygoms, geležis buvo gaunama (redukuojama iš rūdoje esančių jos oksidų) ne suskystėjusi, bet grūdelių pavidalu, kurie rudnės žaizdre sulipdavo ir susijungdavo į bendrą tešlos pavidalo 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<sub>2</sub>), sudarydama patvarų junginį fajalitą (2FeO×SiO<sub>2</sub>). Fajalitas lydosi 1205°C temperatūroje, o jo eutektiniai lydiniai su FeO ir SiO<sub>2</sub> lydosi jau esant 1177–1178°C (Торопов, Барзакковский, Лапин, Курцева, 1969, p. 117), todėl toks 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,



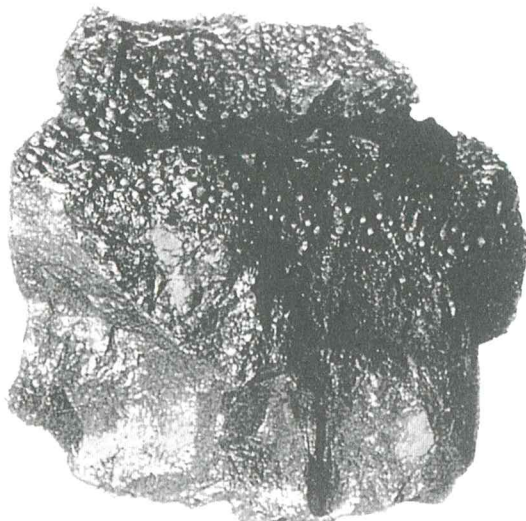
1 p a v. Viduramžių rudnia. Raide A pažymėta rudnė, su kaupu prikrauta rūdos ir medžio anglių B. Per specialią angą iš rudnės teka šlakas C. Du kalviai mediniais plaktais E apdaužo šviežiai išlydytą kritę D (G. Agrikolos knygos (1556 m.) iliustracijos fragmentas)

1921). Vėliau šios klaidingos minties laikėsi ir kai kurie kiti autoriai, rašę apie geležies lydymą viduramžių Lietuvos rudnėse. Bet skystas rudnėje būdavo tikrai šlakas, kurį ir matome ištekantį iš rudnės G. Agrikolos knygos iliustracijoje (1 pav., C), o išlydytos (atgaivintos) geležies kritė–gniutas su gausiais šlako intarpais, baigus lydymą, būdavo iškeliami 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, neredukuoti geležies oksidai, kuro pelenai ir apsilydžiusios rudnės sienelių medžiagos. Be to, jose paprastai dar aptinkami nesudegę medžio anglių gabaliukai arba matomi jų pėdsakai. Kartais prie šių gargažių pasitaiko pridegęs rudnės tiglio pado sluoksnelis. 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. Netekių gargažių kilmė ir susidarymo sąlygos turi įtakos ir jų sudėčiai, kuri paprastai daug įvairesnė nei tekiųjų 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 gabalų 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 pastebėti, kad iš skirtingų vietovių paimti šlako bandiniai tarpusavyje dažnai skiriasi ir lūžio, ir paviršiaus atspalviu. Šiuos atspalvius jiems suteikia įvairių metalų oksidai. Tamsią šlakų 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 laikotarpio šlakų randama palyginti daug. Pakanka paminėti Aukštadvario (Trakų r.), Bakšių (Alytaus m.), Kernavės (Širvintų r.), Kerelių (Kupiškio r.), Lieporių (Šiaulių m.), Nendrinų (Marijampolės r.), Paplienijo (Telšių r.) vietoves, kuriose aptikta gana daug įvairaus pobūdžio geležies lydymo gargažių bei pačių rudnelių liekanų. Iš šio laikotarpio cheminės ir fazinės sudėties tyrimams buvo pasirinkti Bakšių ir Lieporių tekiųjų



5 cm

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



3 cm

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 šiems kaimams prigijo nuo juose veikusių rudnių – kalvių,

kuriuose 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 vadinamos *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 spektro 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 spinduliavimą ir grafitinį monochromatorių. Difraktometro vamzdelio režimas: U=30 kV, I=20 mA.

Bandinių struktūra tirta optinės mikroskopijos metodu, naudojant optinius mikroskopus „Neophot 2“<sup>1</sup> ir MČM–8, bei skenuojančios elektroninės mikroskopijos metodu, naudojant mikroskopą – mikroanalizatorių JXA–50A. Atskirų šlako fazių sudėtis nustatyta iš vaizdų, gautų išsklaidytų elektronų sraute bei atitinkamų elementų charakteringuose rentgeno Ka spinduliuose<sup>2</sup>.

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., archeologiniais geležies metalurginio šlako radiniais 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.

<sup>1</sup> Tyrimus atliko dr. M. Kurtinaitienė

<sup>2</sup> Tyrimus atliko dr. E. Matulionis

1 lentelė. Įvairių autorių 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		6,10	4,7–12,8		3,34		2,82–13,9	1,00–5,00
SiO <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	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 <sub>2</sub> O		0,90				1,13		
Na <sub>2</sub> O		0,15						
TiO <sub>2</sub>		0,24		0,28–0,36		0,56		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						<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 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) kiekis

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

Kalbėdami apie fazinę šlako sudėtį, visi autoriai nurodo, kad pagrindinė rudnių šlaką sudaranti fazė yra geležies silikatas – fajalitas (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), kuriame kaip tik esti divalentė geležis, ir geležies oksidai – viustitas (FeO) ir/arba magnetitas (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Pagrindinės fazės – fajalito, įvairių autorių duomenimis, rudnių 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 kiekiai kalcio, magnio, mangano ir kitų metalų silikatų bei aluminatų (Bartuska, Pleiner, 1965; Backer, Dörfler, Ganzelewski, 1992).

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

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

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

## TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS Cheminė ir fazinė šlakų sudėtis

Lietuvos rudnių šlakų cheminės analizės rezultatai pateikti 2 lentelėje. Iš pateiktų duomenų matome, kad pagrindiniai tirtuosius 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									
	Bakšiai, III–IV a.	Lieporiai, IV–V a.	Kalviai, XVI–XVII a.	Rudnia prie Musės, XVIII–XIX a.	Rudnia prie Ūlos, XVIII–XIX a.	Tolkiškės, XVIII–XIX a.	Rudnia prie 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 <sub>2</sub>	23,55	23,45	21,89	30,90	29,74	24,54	25,57	22,76	29,38	26,79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,79	2,27	11,82	5,32	4,86	0,46	5,70	5,99	4,88	3,99
Na <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub>	0,14	0,11	0,12	0,17	0,24	0,10	0,15	0,11	0,17	0,20
K <sub>2</sub> O			0,66		0,85	0,58		0,61		
MoO <sub>3</sub>			0,003		0,003	0,003		0,003		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			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 <sub>3</sub>			0,19		0,13	0,10		0,25		

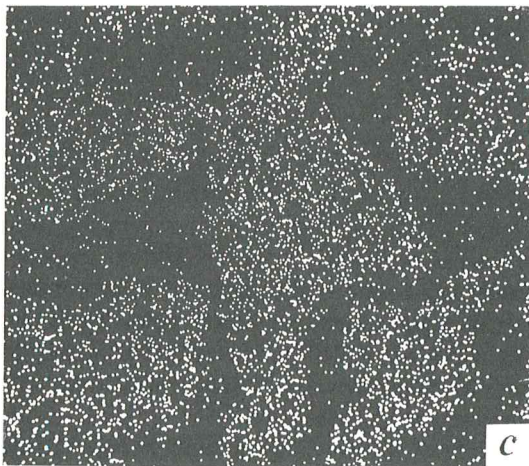
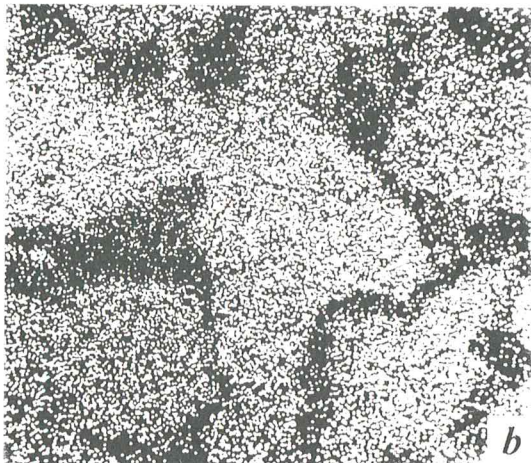
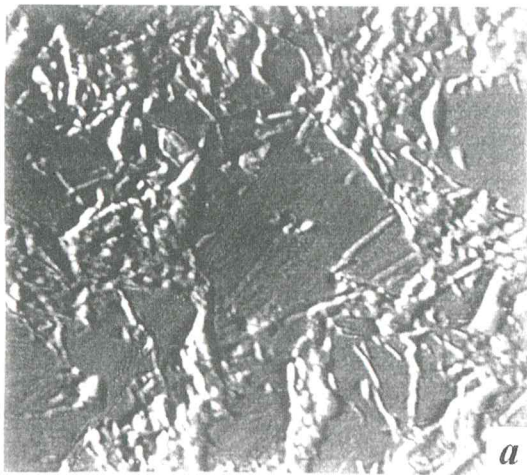
\* – mažiau už aptikimo ribą

mažiau. Įdomu, kad jų kiekiai yra artimi pateiktiesiems I lentelėje, tiksliai 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 divalentė geležis, nors praktiškai visuose šlakuose yra ir nedidelis kiekis laisvos arba trivalentės geležies. Pavyzdžiui, viename Bakšių rudnelės šlako bandinyje aptikta net 13 proc. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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. SiO<sub>2</sub> kiekis siekia nuo 21,89 proc. Kalvių šlake iki 30,9 proc. Rudnios prie Musės šlake.

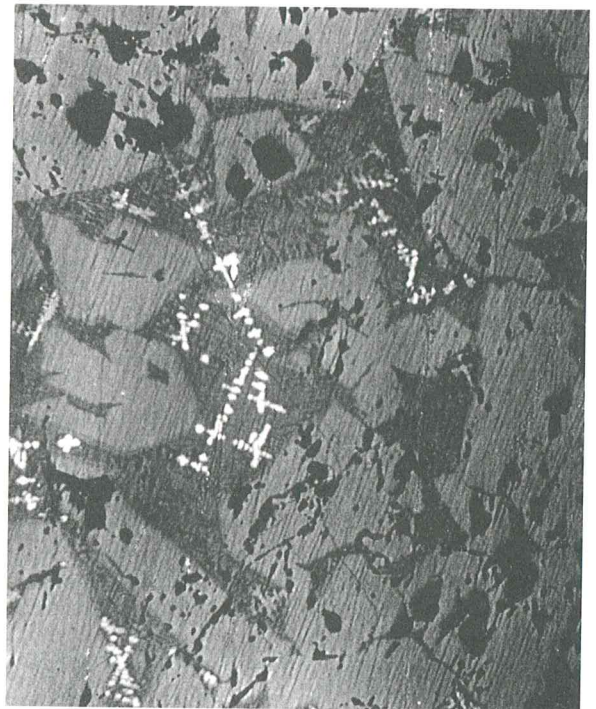
Geležies ir silicio oksidai, kaip ir buvo tikėtasi, sudaro pagrindinę tirtų šlakų fazę – fajalitą (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). Ši fazė yra būdinga visiems mūsų ištirtiems rudnių šlakams. Fajalito egzistavimą šlakuose aiškiai parodo 4 paveikslas. Čia iliustracijoje a pateiktas Lieporių rudnelės tekaus šlako šlifo vaizdas, gautas skenuojančios elektroninės mikroskopijos metodu. Didesnę atominę masę turinčių elementų kaip Mn, Mo susikaupimo vietas parodo šviesesni iliustracijos



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 išsidėšę gana tolygios pilkšvos spalvos fazė, o jos pakraščiuose – įvairios kitos, ir šviesesnės, ir tamsesnės fazės. Čia neabejotinai yra didesnė elementų ir jų junginių įvairovė. Iliustracijose *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 pastebėti, kad geležies ir silicio didžiausių koncentracijų vietos sutampa, be to, jos sutampa ir su grūdelių išsidėstymu vaizde *4a*, taigi šiose vietose ir yra fajalito fazės.

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 fazių analizė rodo, kad pagrindinę fazę sudarančių geležies



5 p a v. Rudnios prie Musės upės tekaus šlako mikrostruktūra: fajalitas (pilkas), viustito dendritai (balti), šlifas nešdintas, 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 ( $\text{FeO}$ ), ir kvarco ( $\text{SiO}_2$ ). Teorinis  $\text{FeO}$  ir  $\text{SiO}_2$  santykis fajalite yra  $\sim 2,4$ . Tirtuose šlakuose šis santykis svyruoja nuo 1,7 (Rudnia prie Musės) iki 2,9 (Lieporiai). Palyginus šių santykių reikšmes su nustatytais fajalito,  $\text{FeO}$  ir  $\text{SiO}_2$  kiekiais, galima daryti išvadą, kad  $\text{FeO}$  ir  $\text{SiO}_2$  gali būti ne tikrai sujungti fajalite bei laisvi, bet įeiti ir į kitų, rentgenografiškai neaptinkamų, veikiausiai stiklingų fazių sudėtį. Tekaus rudnės šlako bendras mikrostruktūros vaizdas parodytas 5 paveiksle. Be fajalito (pilkas) ir kitų fazių mišinio (tamsiai pilkas, rainas), aiškiai matyti laisvo  $\text{FeO}$  (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.)  $\text{P}_2\text{O}_5$  yra ir visuose kituose šlakuose (išskyrus 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 plastiniam apdirbimui, jo negalima kalti. Todėl labai įdomu išsiaiškinti, kaip senieji kalviai rudnininkai iš fosforingos rūdos sugebėdavo išlydyti plastišką, kalimui tinkamą geležį ir plieną.

Atsakymą į šį klausimą 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  $\text{P}_2\text{O}_5$ . 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 kiekio beveik visuose tirtuose šlakuose (išskyrus 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. Įvertinant 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, pavyzdžiui, gamtoje dažnai sutinkamų mineralų apatitų sudėtyje, kuriuose kartu su fosforu esti ir kalcio. Tikimasi, kad tolesni tyrimai padės rasti atsakymą ir į šį klausimą.

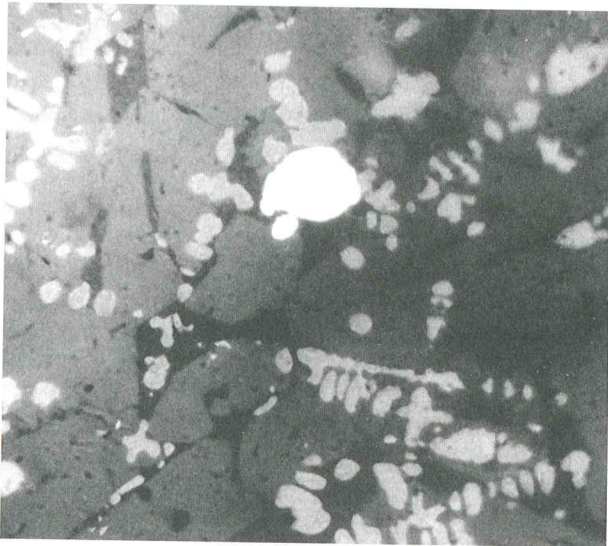
Įdomu, kad fosforingą rudnių šlaką yra nustatęs taip pat lenkų mokslininkas J. Piaskowski. Šlakuose iš Bytomo (XII–XIV a.) ir Pietų Mazovijos (II a. pr. Kr. – V a.) jis rado iki 5,3–7,7 proc.  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Piaskowski, 1992, p. 125–126). Beveik 8 proc. fosforo oksido yra aptikta ir Latvijoje 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

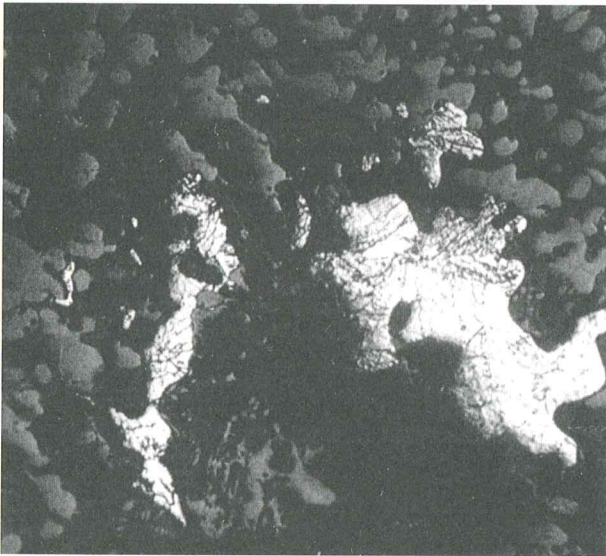
Geležingo fajalitinio šlako susidarymas rudnėse buvo neatsiejama tiesioginio geležies gavybos proceso dalis. Suprantama, kad, susidarant daug geležies turintiems šlakams, nenaudingai išseikvojama didelė dalis rūdos ir medžio anglių, nes reikėjo visą tą masę išlydyti. Tačiau tokio šlako susidarymas rudnėje buvo būtinas, siekiant gauti plastišką, kalti tinkamą geležį, nes geležingas tekusis šlakas saugojo lydomą geležį nuo per didelio įsianglinimo. Pavojus čia yra tas, kad įanglintos geležies lydymosi temperatūra žemėja. Grynos geležies lydymosi temperatūra siekia  $1539^\circ\text{C}$ , o plieno, turinčio apie 0,8 proc. anglies, lydymosi pradžios temperatūra krinta maždaug  $100^\circ\text{C}$ . Dar didesnis įsianglinimas geležies lydymosi temperatūrą toliau žemina. Bet jeigu geležis suskystėja, jos įsianglinimas redukuojančioje aplinkoje, kai dalyvauja anglis ir jos viendeginis (tokia aplinka ir buvo palaikoma rudnėse), labai suintensyvėja, o tada neišvengiamai yra išlydomas ketus. Ketus nesunkiai lydosi jau rudnės lydymo temperatūrų intervale ( $1200\text{--}1350^\circ\text{C}$ ), tačiau jis yra trapus ir visai netinkamas kalti, dėl to rudnininkai jo vengė. Tada tai buvo nereikalingas produktas, nes ketaus perdurbimo į kalia geležį 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) fajalitiniam šlake, šviesiai pilki – viustito dendritai. Padvarių šlakas (laikotarpis iki Kr.), šlifas neėsdintas, didinimas 400 kartų. Nuotrauka A. Sveikauskaitės.



7 p a v. Redukuotos geležies konkretijos Lieporių šlake (IV–V a.), šlifas ėsdintas 3 proc.  $\text{HNO}_3$  etilo spirite, didinimas 100 kartų. Nuotrauka A. Sveikauskaitės.

2) būdamas metalurgiškai aktyvus, jis iš dalies nuanglindavo jau įsianglinusią geležį.

Dėl tokios geležies ir šlako sąveikos neretai šlake yra aptinkama užsilikusių pavienių redukuotos geležies grūdelių, o kartais net didesnės ar mažesnės metalinės geležies konkretijos. Šie geležies grūduliai aiškiai

parodo, kad redukuoti jie pateko į tekūjį šlaką, tačiau dėl kažkokių priežasčių nesusijungė su pagrindine redukuotos geležies mase – krite, todėl 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 konkretijos susidarymo procesas. Geležies šlako gargažės Padvariuose aptiko Ignas Jablonskis, tyrinėdamas I a. pilkapius. Manoma, kad geležies gargažės galėjo patekti į pilkapius iš anksčiau šioje vietoje naudotų (iki supilant pilkapius) rudnelių (Jablonskis, 1978š).

Geležies konkretijos yra matomos Lieporių rudnelės šlake (7 pav.). Kadangi šio šlako mikrošlifas yra ėsdintas, todėl nuotraukoje matyti perlitinė–feritinė konkretijų sandara bei pastebimos metalo grūdelių ribos. Kartais šlakuose yra aptinkama daug ir stambių redukuoto metalo konkretijų (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 neėsdintas, didinimas 50 kartų. Nuotrauka A. Sveikauskaitės.



3 lentelė. Rudnių šlakų tankis ir lydymosi temperatūra

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

gryno fajalito tankį (apie 4,00 g/cm<sup>3</sup>), nes realiame 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 jame likusios dujos. Galima tikėtis, kad šlako tankis turėtų priklausyti nuo jame 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 išskyla 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 kalviškuoju būdu pagamintoje geležyje visuomet likdavo keli procentai metalurginių šlakų nemetalinių intarpų pavidalu (8 pav.). Šiais tarpais rudnėse išlydyta geležis labai aiškiai skiriasi nuo šiuolaikinių geležies lydinių. Dirbiniuose rudnių šlako intarpai ryškiai išstija 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 įdėtos dalies kontūrai. Dešiniau yra matoma (parodyta rodykle) kalviškojo virinimo siūlė.

## IŠVADOS

1. Šlakuose aptiktas geležies kiekis (vidutiniškai 46 proc.) yra būdingas tekiajam 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<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). Kitų šlakuose esančių elementų oksidai, pvz., Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO ir kiti, sudaro tokios sudėties šlakus, kurie pradeda lydytis 1050–1150 °C temperatūroje ir visiškai išsilydo maždaug prie 1300 °C temperatūros.

3. Vėlyvųjų viduramžių rudnių tekusis 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 tepatekdavo.

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

### ŠALTINIŲ IR LITERATŪROS ŠARAŠAS

- 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. Neumünster, 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 Lietuvoje 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 // *Act. 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 rudonosnego // *Rocznik muzeum w Częstochowie. Częstochowa, 1966. T. 2, p. 35–58.*

Гурин М. Ф., 1987 – Кузнечное ремело 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 ( $\text{Fe}_9\text{SiO}_4$ ) and iron magnesium silicate ( $(\text{Fe}_{0.94}\text{Mg}_{0.006})_2\text{SiO}_4$ ) (75–90%), also a free FeO and quartz ( $\text{SiO}_2$ ) were found. Oxides of other elements, such as  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO, CaO,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 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 Jūrē (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 Padvariai (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 плавения железа и технологических параметрах плавения. В работе представлены результаты анализа химического и фазового состава, а также микроструктуры шлаков рудоплавлен Литвы III-V и XVI-XIX в.в. Для исследований были отобраны образцы текучего 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 ( $Fe_2SiO_2$ ) и железо-магниевого силиката ( $(Fe_{0,94}Mg_{0,06})SiO_4$ ) (75-90%), а также обнаружен свободный вюстит ( $FeO$ ) и кварц ( $SiO_2$ ). Окислы 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 была поддерживаться температура 1200-1030 °C.

Было установлено, что химический и фазовый состав текучих шлаков плавильных печей древнего железного века и более поздних веков схожи. Это свидетельствует о том, что металлургический процесс плавения 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 отдаленных 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 Кальвай. Окислы фосфора в соединении с окислами кальция создают фосфаты кальция ( $Ca_3(PO_4)_2$ ). Эта фаза концентрируется между основной фазой шлака (крупинки фаялита) или у их краев. Большое (до 10-20%) количество фосфата кальция в шлаке указывает на то, что он образовался при плавении фосфоросодержащих руд.

В работе показаны вкрапления редуцированного железа, обнаруженные в текучих шлаках, обсуждены возможности и причины их появления в шлаках. Также представлены результаты исследований плотности и температуры плавения 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. Текучий шлак из рудоплавильни деревни Юре (Мариямпольский р.), XVIII-XIX вв. Вес – 2250 г.

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

Рис. 4. Структура текучего шлака из рудоплавильни в Лепорай, 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).

Рис. 5. Микроструктура текучего 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 – светло-серые. Шлак из плавильни в Падварай (до н. э.), шлиф не травлен. Увеличено в 400 раз.

Рис. 7. Конкреции редуцированного железа в шлаке из Лепорай (IV-V вв.), шлиф травлен 3 %  $\text{HNO}_3$  в этиловом спирте. Увеличено в 100 раз.

Рис. 8. Вкрапления шлака в топоре с футляром из Лепорай (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.