

MINEWRALOGICAL AND GEOCHEMICAL INVESTIGATION OF Fe ORES AND SLAGS OF HISTORICLA VALLEY OF KAMP TIVER. LOWER AUSTRIA.

Badania mineralogiczno-petrograficzne i geochemiczne rud żelaza i żużli historycznego hutnictwa. Dolina rzeki Kamp. Dolna Austria.

Maciej Pawlikowski*, Maciej Karwowski, **, Gerhard Putzgruber ***, Piotr Bożęcki*

* AGH-University of Science AND Technology, Cracow, Poland, **/ Uniwersytet Wiedeński, Wiedeń, Austria,
***/ Zakład Kowalski Austria

Abstract

The article reports on the early results of studies on iron ores and slags originating from ancient iron production site discovered in the region of Eisengraberamt in Lower Austria. Additionally, an experimental iron smelting based on the locally collected iron ores was conducted. Iron ores, archaeological material (ancient slags) and experimentally produced iron and slags were subject of mineralogical-petrographic and geochemical examinations. The obtained results may indicate that the La Tène culture settlement in the valley of the river Kamp in Lower Austria could be connected with presence of local deposits of iron ores.

Keywords: ancient mining and iron production, river Kamp valley

Streszczenie

Wykonano badania rud żelaza i starych żużli pochodzących z historycznego hutnictwa żelaza rozpoznanych w terenie w rejonie miejscowości Hahn. Dodatkowo z zebranych podczas survey'u brył rud żelaza wykonano współczesne wytopy żelaza. Materiał historyczny (stare żużle) , rudy żelaza i żelazo oraz żużle otrzymane podczas eksperymentalnego wytopu poddano badaniom mineralogiczno-petrograficznym i geochemicznym. Badania sugerują, że osadnictwo Celtów w dolinie rzeki Kamp mogło być związane z lokalnymi złożami rud żelaza.

Słowa kluczowe: stare górnictwo i hutnictwo żelaza. Dolina rzeki Kamp

Wprowadzenie

Impulsem do podjęcia prezentowanych badań były wcześniejsze badania mineralogiczno-petrograficzne i surowcowe ceramiki archeologicznej z celtyckiego stanowiska archeologicznego w rejonie Thunau. Podczas tych badań w masie ceramicznej jednego z badanych naczyń rozpoznano drobny fragment żużla związanego z topieniem żelaza. Oznaczało to, że w czasie wykonywania badanych naczyń ceramicznych w lokalnym surowcu ceramicznym występowały okruchy żużli czyli, w okolicy występowały warsztaty w których topiono żelazo.

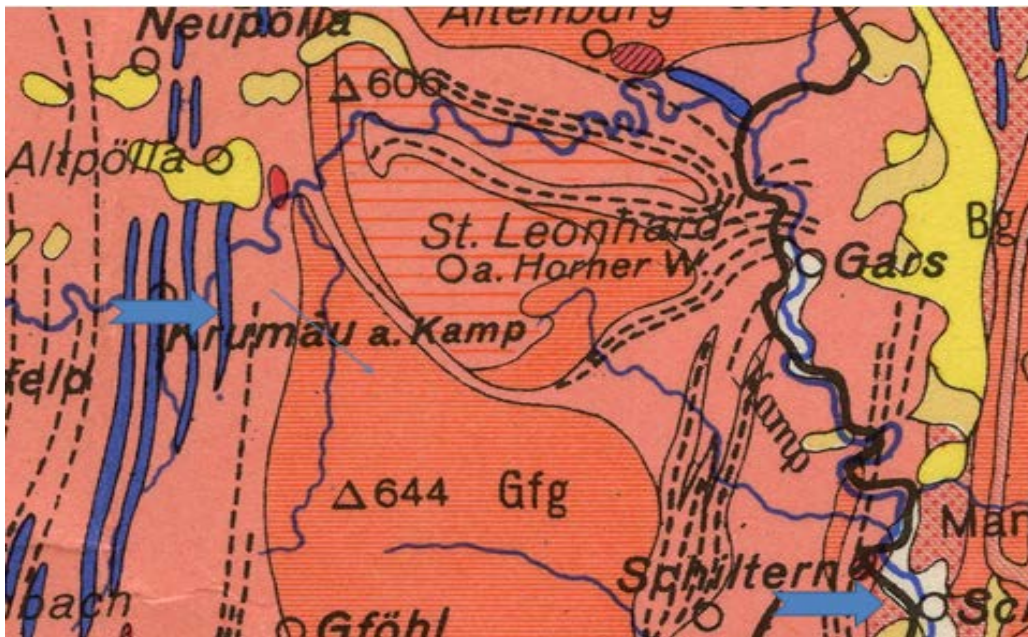
Skłoniło to autorów do podjęcia geologicznego, terenowego rozpoznania występowania zarówno wychodni rud żelaza jak i miejsc występowania żużli związanych z wytopem żelaza czyli miejsc lokalnego hutnictwa. Badania żużli jako potencjalnego surowca do różnych zastosowań są coraz szersze Hauerova et al. 1989, Wyderko-Delekta, Bolewski 1995, (Muszer 1996, Konstanciuik, Sabela 1999, Sobczyński 1999, Rai et al. 2002 Jończy 2003, 2008, 2009 , 2010, 2011, Ciroi 2010, Pawlikowski et al. 2017 i in.).

W związku z powyższym w oparciu o mapy geologiczne i wywiad przeprowadzony wśród miejscowej ludności podjęto wstępne rozpoznanie wychodni rud żelaza w wytypowanym rejonie.

Mapa geologiczna terenu (Fig. 1) wskazuje, że w badanym terenie w gnejsach występują strefy z hematytom i grafitom. Ich przebieg jest mniej więcej zgodny z kierunkiem północ – południe Obecność w tym minerałów żelaza w jednej z tych stref została potwierdzona podczas krótkiego survey'u wykonanego we wrześniu 2017 r. . W rejonie miejscowości Hahn rozpoznano szereg starych zarośniętych wyrobisk (Fot. 1) w postaci dołów eksploatacyjnych w których napotkano okruchy hematytowo -limonitowe oraz hematytowe (Fot. 2). W wizytowanych wyrobiskach towarzyszy im mleczny kwarc. Żużle są zróżnicowane i makroskopowo wyróżniona dwa ich rodzaje metalowo- szkliste i szkliste ze śladami metalu (Fot. 3).

Wykonano także badania żużli i wybranych przedmiotów z żelaza (fragmenty fibul), które pochodziły ze stanowiska Thunau.

Dodatkowa badania terenowe w tym rejonie pozwoliły napotkać duże okruchy rudy żelaza (do 30 kg), które poddano procesowi wytopu hutniczego. Zarówno otrzymane w tym procesie żelazo jak i żużle poddano badaniom traktując je jako materiał porównawczy z żużlami historycznymi napotkanymi w pobliżu miejsc występowania rud żelaza.



A



B

Fig. 1 A – Geologiczna mapa rejonu występowania rud żelaza i śladów hutnictwa w rejonie Krumau a. Kamp (niebieskie paski oznaczają strefy występowania w gnejsach mineralizacji kwarcowej, grafitowej w których występuje mineralizacja żelazem (wg. May geologicznej 1980, dr H. Vettors and F. Huber. Vien) B – dokładna lokalizacja miejsc eksploatacji hematytu.



A



B

Fot.1 Miejsca eksploatacji hematytu i występowania żużli z wytopienia żelaza.
A – zasnuite wyrobiska górnicze. B – małe hałdy związane z eksploatacją.

Metody badań

Obserwacje makroskopowe

Obserwacje wykonano w celu wstępnej selekcji skał do dalszych badań..
Próbki przeznaczone do badań dokumentowano fotograficznie.

Lupa binokularna

Lupę binokularną wykorzystywano do obserwacji, i typowania prób do dalszych badań. Korzystano z lupy produkcji PZO.

Mikroskopia w przechodzącym świetle spolaryzowanym

Próby przeznaczone do tych badań przygotowano tnąc skały przy pomocy piły diamentowej, szlifując ją i polerując na proszkach korundowych i diamentowych do grubości 0,02 mm. Tak wykonane preparaty badano przy pomocy mikroskopu Motic - model 07-100477 (produkcji chińskiej). Wykonano obserwacje skał przy różnych powiększeniach. Rozpoznane obiekty i zjawiska dokumentowano mikrofotografiami.

Mikroskopia skaningowa

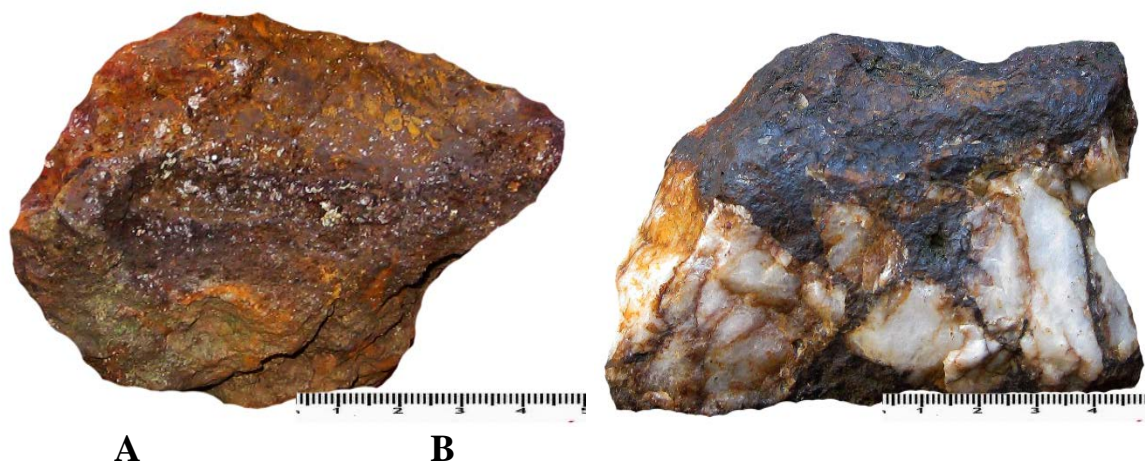
Zasadnicze obserwacje i analizy chemiczne w mikroobszarze wykonano z wykorzystaniem Mikroskopu FEI QUANTA 200 FEG. Analizy szczegółowe miały charakter ilościowy. Wyniki analiz poszczególnych prób zestawiono w tabelach i na wykresach. Badania realizowano w trybie „low vacuum”.

Wyniki badań

A. Materiały historyczne

Koncentrowano je w rejonie w którym wg. ap geologicznych i informacji miejscowej ludności występowały zarówno stare wyrobiska górnicze, rudy żelaza jak i hutnicze żużle pochodzące z topienia żelaza (Fig. 1, fot. 1). Znalezione rudy (Fot. 2) poddano badaniom mineralogicznym i geochemicznym (Fot. 2 A1, B1)

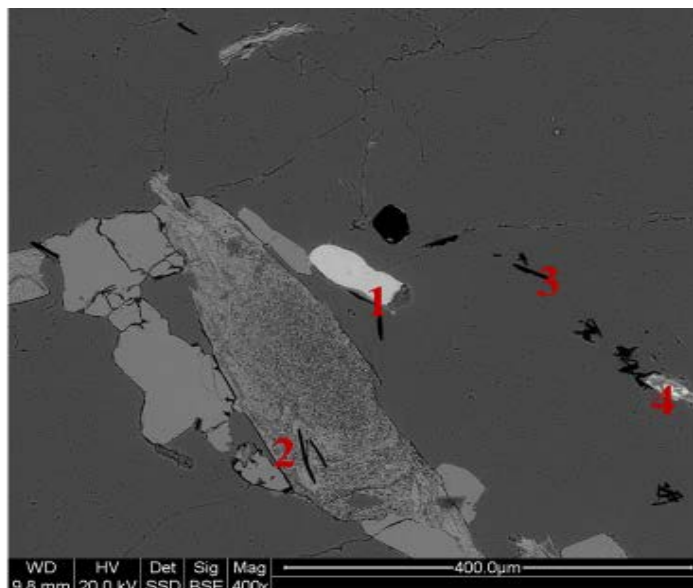
Rudy żelaza



Fot. 2 A – ruda hematytowo-limonitowa, B – ruda magnetytowo-hematytowa w żyłę mlecznego kwarcu.

Wyniki badań przy pomocy mikroskopu skaningowego z przystawką do analiz chemicznych EDS

Próbka A (ruda hematytowo-limonitowa)



A 1

Element	Wt [%]
O	38,77
Si	30,19
P	29,09
Fe	1,95
total	100

Element	Wt [%]
O	38,77
Mg	1,73
Al	11,39
Si	23,66
Ca	3,03
Mn	1,38
Fe	20,04
total	100

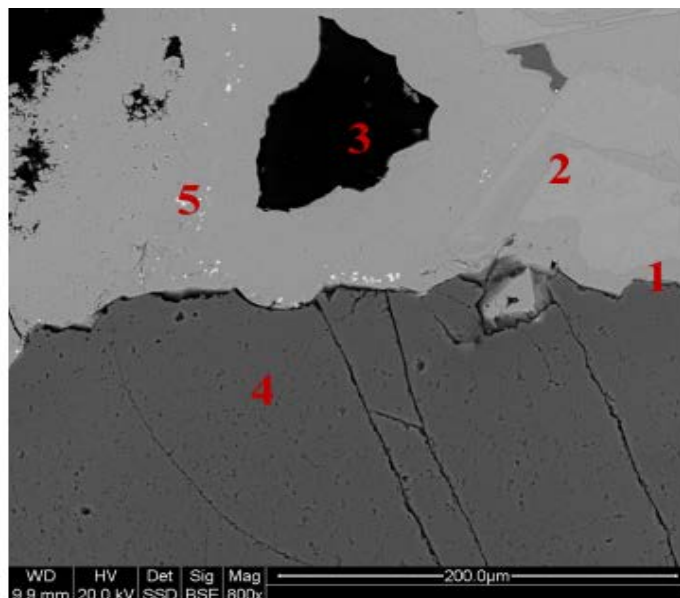
Element	Wt [%]
O	47,32
Mg	0,00
Al	0,52
Si	51,67
Ca	0,16
Mn	0,00
Fe	0,34
total	100

Element	Wt [%]
C	11,81
O	32,41
F	1,40
Ne	0,28
Al	0,85
Si	11,21
P	8,99
S	0,35
Ag	3,62
Ca	3,60
La	6,31
Ce	12,19
Nd	4,31
Eu	0,79
Fe	1,87
total	100

Punkt 1 Punkt 2 Punkt 3 Punkt 4

Fot. 2 A1 Obraz rudy obserwowany. W tabelkach podano wyniki analiz chemicznych w punktach 1, 2, 3, 4,

Próbka B (ruda magnetytowo-hematytowa w żyłę mlecznego kwarcu)



B1

Element	Wt [%]
C	17,44
O	38,47
Si	3,32
P	0,13
Cl	0,15
Fe	40,50
total	100

Element	Wt [%]
C	4,48
O	37,35
Si	5,67
Cl	0,14
Fe	52,35
total	100

Element	Wt [%]
C	71,29
O	20,47
Si	1,67
Cl	0,87
Fe	5,70
total	100

Element	Wt [%]
C	4,90
O	47,29
Si	43,77
Cl	0,17
Fe	3,88
total	100

Element	Wt [%]
C	7,25
O	36,18
Si	5,98
P	7,35
Ca	1,90
La	7,26
Ce	11,08
Pr	0,87
Nd	5,20
Fe	16,93
total	100

Punkt 1 Punkt 2 Punkt 3 Punkt 4

Fot. 2 B1 Obraz rudy obserwowany. W tabelkach podano wyniki analiz chemicznych w punktach 1, 2, 3, 4.

Żuźle

Z dużego zbioru znalezionych żuźli do badań przeznaczono dwie odmiany szklista i metalowo-szklista (Fot. 3).



A



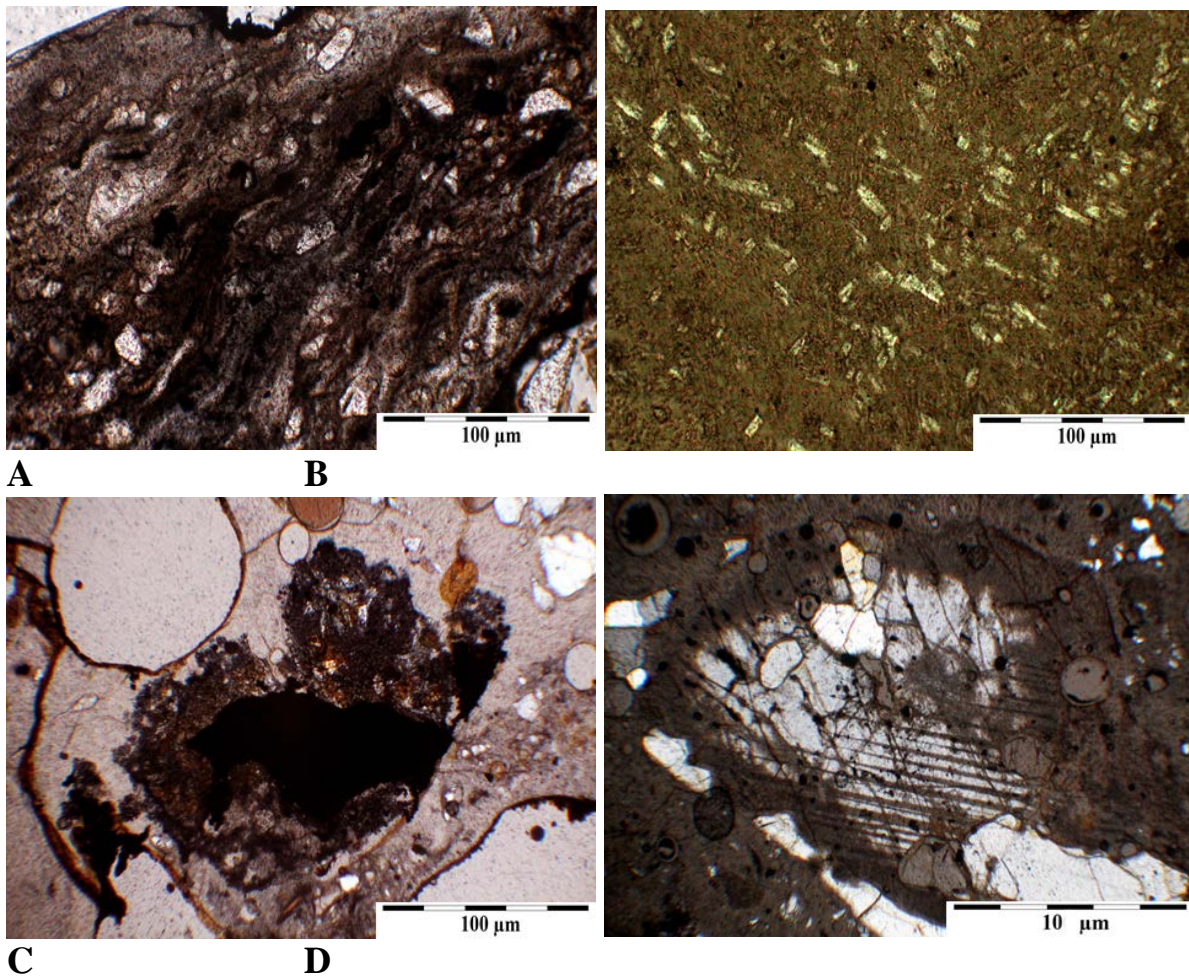
B

Fot. 3, A - żuźel szklisty z niewielką domieszką metalu. B - żuźel metalowo-szklisty

Wyniki badań żużli przy pomocy mikroskopii polaryzacyjnej, światło przechodzące.

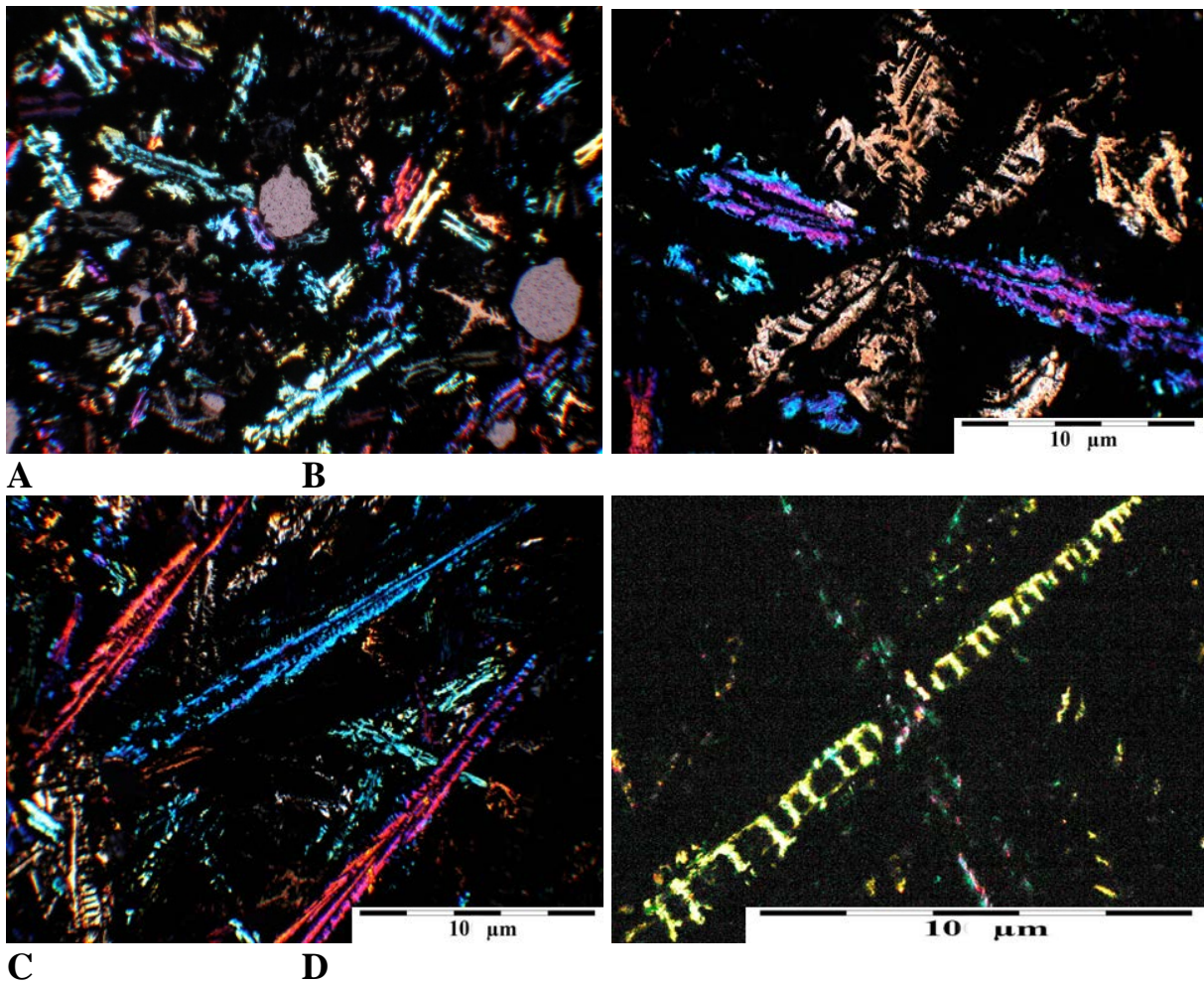
Badania mikroskopowe w spolaryzowanym świetle przechodzącym wskazują, że obok mellilitu w szkłe hutniczym (szkliwie (Fot. 4) występują gelenit ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) i akermanit ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) (Fot. 5).

Próbka A (żużel szklisty)



Fot. 4 Żużel szklisty (Fot. 2, A) - sływowa tekstura szkliva podkreślona obecnością rozproszonego żelaza metalicznego pojedynczymi ziarnami kwarcu. B – formujące się w szkliwie kryształy melilitu. C- Okruch hematytu (czarne ziarno) w otoczce nadtopionej i częściowo zeszkłonej masy. Wszystko tkwi w bezpostaciowym, zgazowanym szkliwie. D – relikty gnejsu kwarcowo - plagioklazowego otoczony strefa nadtopienia (strefa szara) tkwiąca w szkliwie hutniczym. Mikroskop polaryzacyjny polaroidy częściowo X.

Próbka B (żużle metalowo-szklisty)



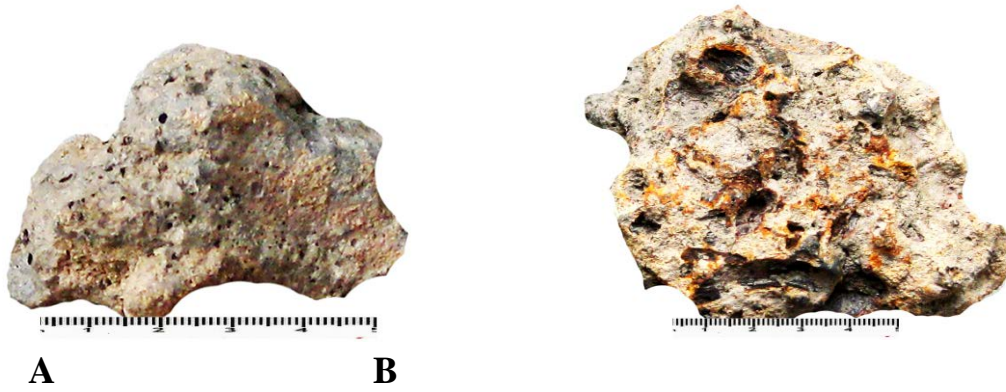
Fot. 5 Żużel metalowo szklisty (Fot. 2,B) Kryształy akermanitu - gehlenitu tkwiące w szklowie hutniczym. A - rozproszone kryształy o bezładnym ułożeniu. B – promienisty układ kryształów krystalizujących z jednego centrum krystalizacji. C - kierunkowy wzrost kryształów w szklowie. D - kryształ szkieletowy przerośnięty z metalicznym żelazem. Mikroskop polaryzacyjny polaroidy X.

1.

Materiały ze stanowiska Thunau a Kamp

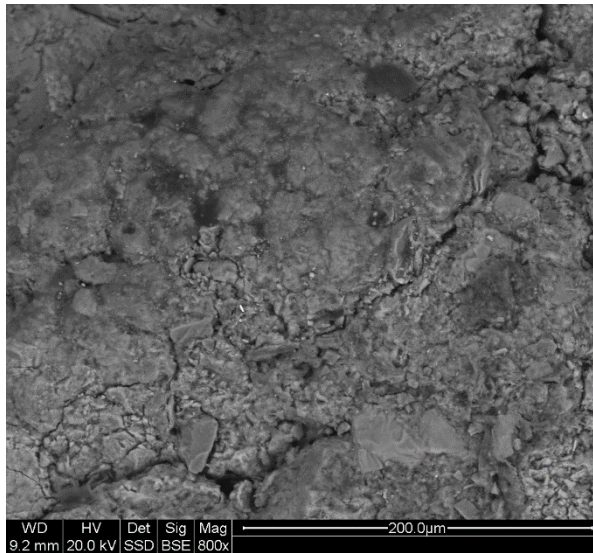
Badaniom poddano dwie odmiany żużli (Fot. 6). Badania SEM-EDS wykazały (Fot. 7 A, B, C) że żużel szklisty (nr. inw. 65059), zawiera obok innych składników około 8 % żelaza zaś drugi żużel (nr. inw. 65387), zawiera aż 36 % żelaza (Fot. 8, A, B, C) co oznacza, że technologia wytapiania żelaza nie była doskonała.

Żużle

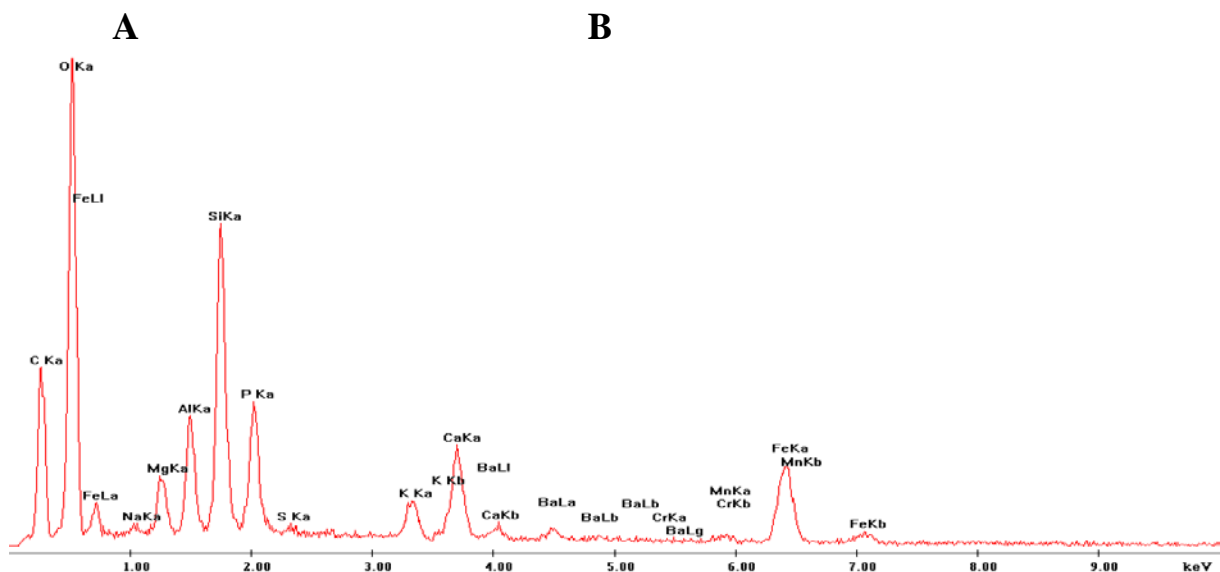


Fot. 6 Przeznaczone do badań zwietrzałe żużle z wytopu żelaza znalezione w stanowisku Thunau podczas prac archeologicznych. A – szklisty ze śladami metalu (nr. inw. 65059), B – szklisty ze śladami metalu (nr. inw. 65387),

Żużel A – próbka 65059



Element	Wt %
C	31,30
O	38,21
Na	0,34
Mg	1,76
Al	2,99
Si	7,06
P	3,47
S	0,00
K	1,17
Ca	3,12
Ba	1,63
Cr	0,14
Mn	0,59
Fe	8,22
total	100



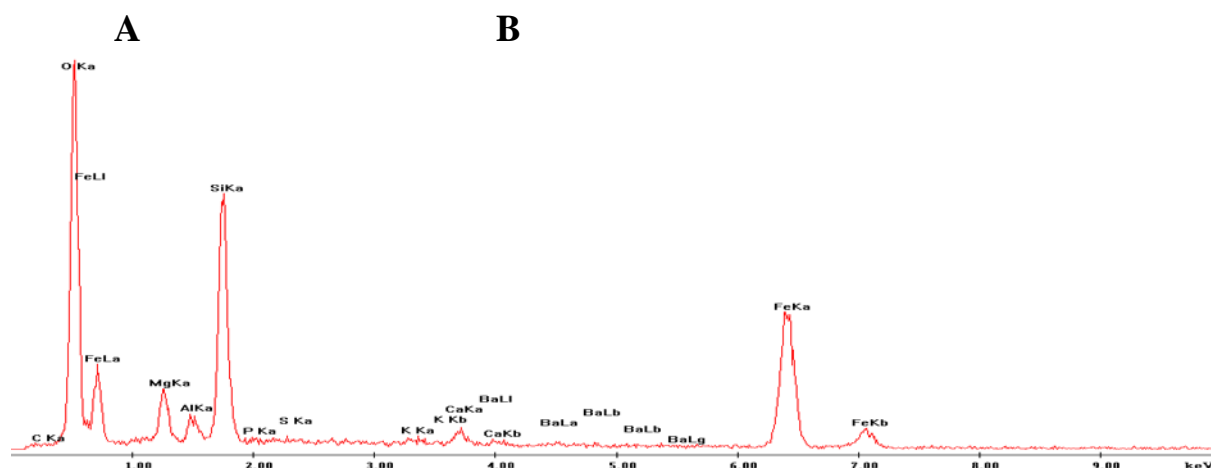
C

Fot 7 A - Obraz zwietrzałego szkliwa (SEM) w żużlu szklistym z domieszka Fe o zawartości około 8 % Fe i śladowymi domieszkami Mg, Si, P, Ba i in (EDS - B, C).

Żużel B – próbka 65387



Element	Wt %
C	4.24
O	38.61
Mg	0.34
Al	4.74
Si	8.82
P	0.21
S	1.15
K	1.03
Ca	0.90
Ba	3.60
Fe	36.37
<i>total</i>	100



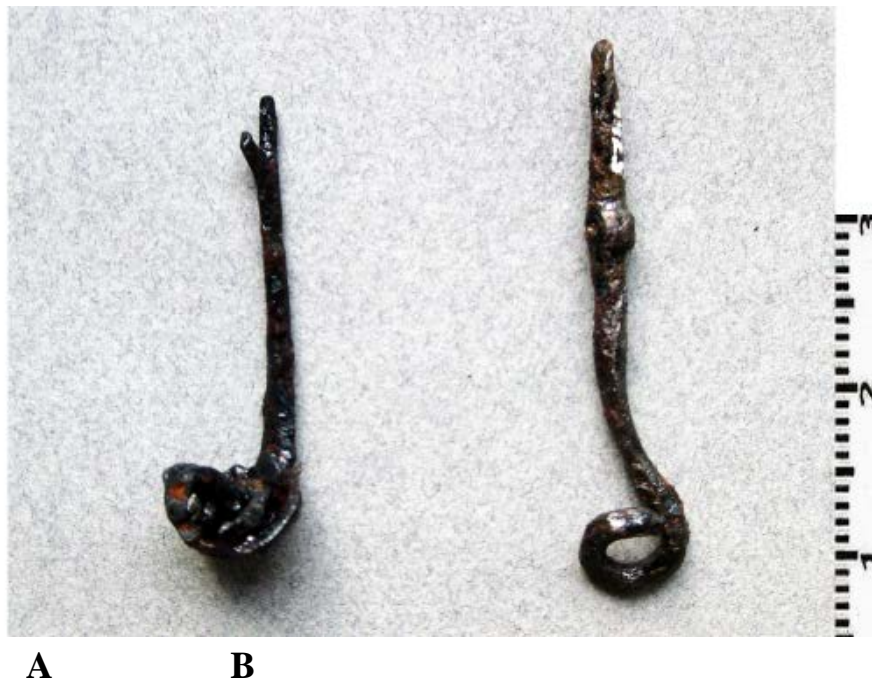
C

Fot 8 A - Obraz zwietrzałego szkliwa (SEM) w żużlu szklistym z domieszka Fe o zawartości około 36 % Fe i śladowymi domieszkami Mg, Si, P, Ba i in (EDS - B, C).

Żelazo (przedmiot żelazny)

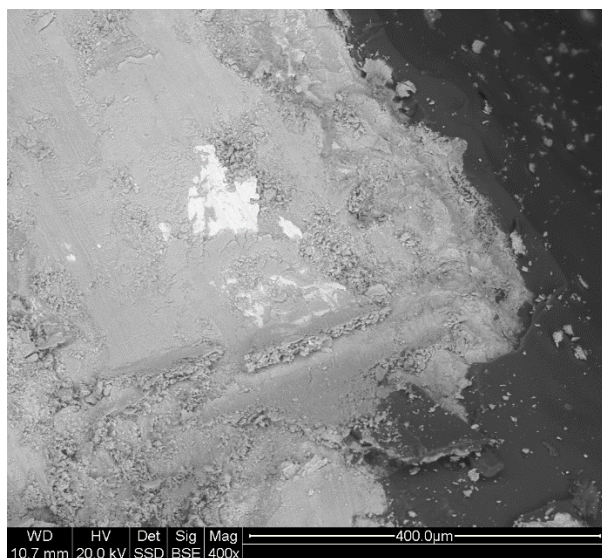
Badaniami objęto dwie fibule odkryte w stanowisku Thunau podczas prac ekspedycji archeologicznej Fot. 9 A (nr. inw. 5744), B (nr. inw. 18837), Wykonano obserwacje metalu przy pomocy mikroskopu skaningowego oraz analizy chemiczne składu żelaza (Fot. 10, 11). Wynika z nich, że fragmenty

zapinek zawierają 92-87 & czystego żelaza. Towarzysza im niewielkie ilości fosforu



Fot. 9. Poddane badaniom, odkryte podczas badań wykopaliskowych w Thunau fragmenty żelaznych fibul . A - (nr. inw. 5744), B - (nr. inw. 18837),

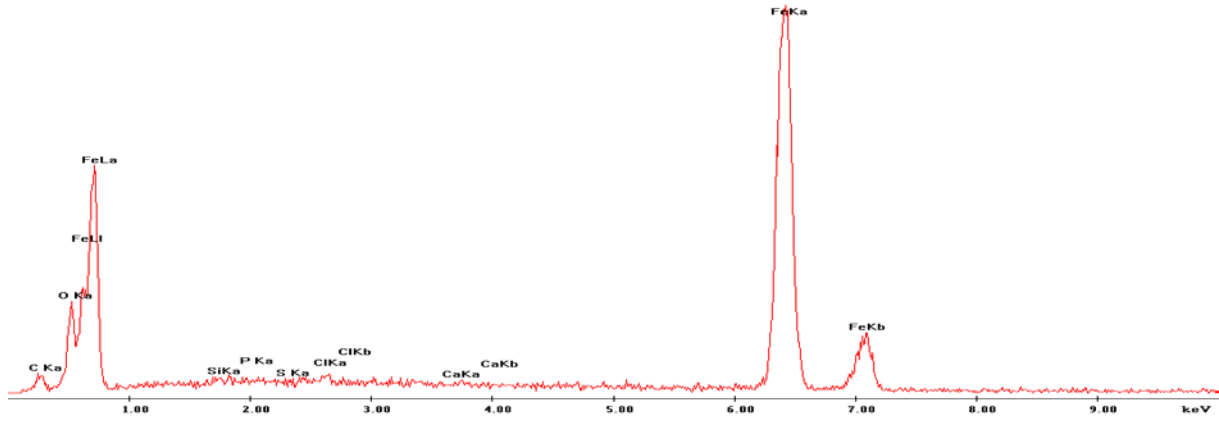
Fibula żelazna A – nr 5744



Element	Wt %
C	7.64
O	8.49
Si	0.32
P	0.15
S	0.11
Cl	0.55
Ca	0.27
Fe	82.48
<i>total</i>	100

A

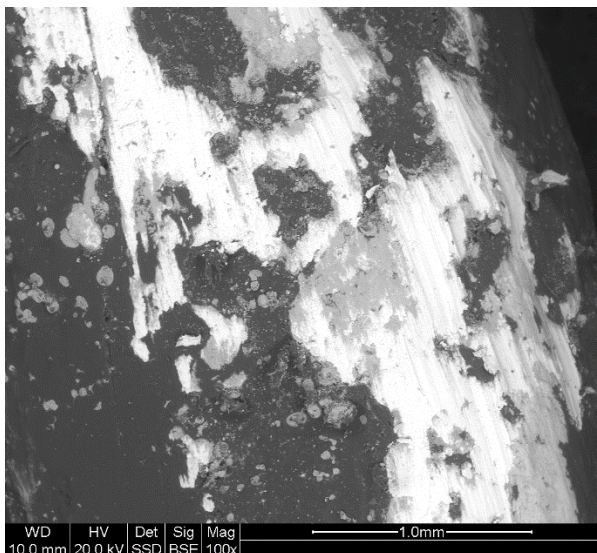
B



C

Fot. 10 A – obraz (SEM) lekko skorodowanego żelaza. B – Wynik ilościowej analizy chemicznej żelaza (EDS.), C – widmo energetyczne (EDS) zapinki nr 5744

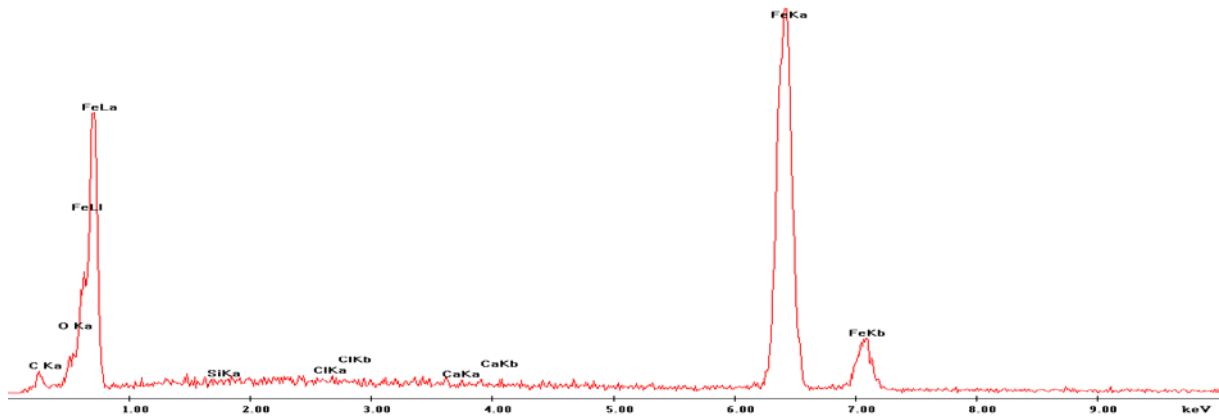
Fibula żelazna A – nr 18837



A

Element	Wt %
C	7.64
O	4.09
Si	0.00
Cl	0.40
Ca	0.24
Fe	87.63
<i>total</i>	100

B



C

Fot. 11 A – obraz (SEM) lekko skorodowanego żelaza. B – Wynik ilościowej analizy chemicznej żelaza (EDS.), C – widmo energetyczne (EDS) zapinki nr 18837

B. Materiały z eksperymentalnego wytopu

Ruda żelaza

Eksperymentalny wytop żelaza został wykonany w Austrii przez pana Gerhard Putzgruber miejscowego kowala. Do wytopu został zbudowany specjalny piec.

Ruda z której wytopiono żelazo została zebrana w rejonie Krumau a. Kamp. Była to bryła hematytowo- magnetytowa z kwarcem o wadze około 30 kg. W wyniku wytopu uzyskano żelazo, które przeznaczono do dalszych badań (Fot. 12).

Żelazo z wytopu

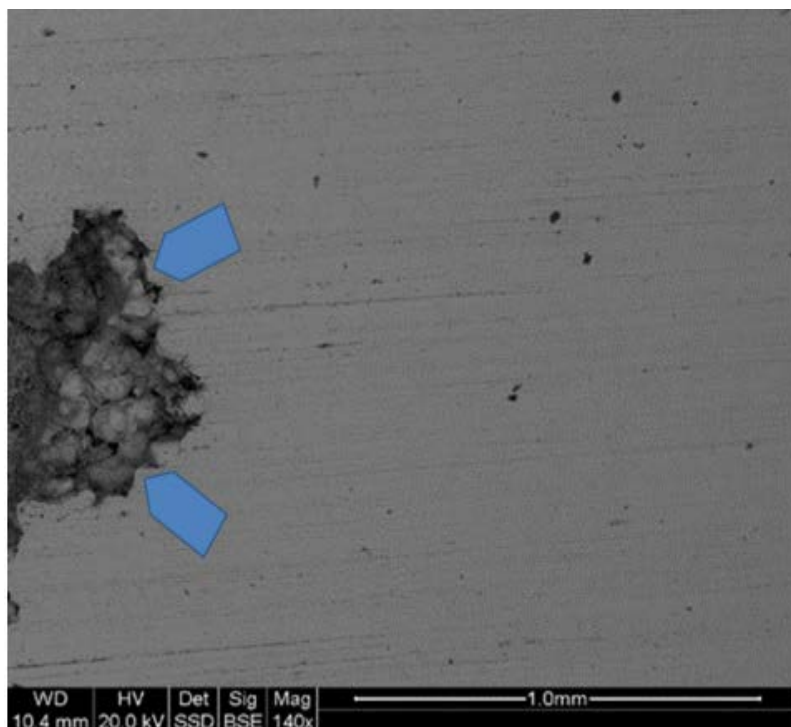


Fot. 12 Żelazo wytopione z rudy hematytowo-magnetytowej zebranej w rejonie badań terenowych. Rejon Krumau a. Kamp. Uzysk żelaza około 25 % masy surowca.

Badania SEM i chemiczne (EDS)

Badania wypolerowanej powierzchni żelaza otrzymanego podczas wytopu rudy, która prawdopodobnie była także topiona w Latenie wykazały, że jest ono drobnokrystaliczne i jednorodne. Miejscami zawiera drobne pustki po bąbelkach powietrza (Fot. 13 A). Oprócz czystego żelaza wytop zawiera 9 % węgla co jest efektem naturalnym związanym z wytopem. W żelazie rozpoznano ślady Na,

Mg, Al. oraz Si (Fot. 13 B). Nie stwierdzono obecności fosforu. Tym sposobem wytop potwierdził przypuszczenie, że do wytopów „lateńskich” tendencyjnie dodawano sproszkowanego fosforu zarówno by obniżyć temperaturę topienia minerałów żelaza ale prawdopodobnie także po to by miało ono określone właściwości fizyczne np. elastyczność.



Element	Wt %
C	9.36
O	3.27
Na	0.33
Mg	0.22
Al.	0.11
Si	0.09
P	0.00
S	0.00
Fe	86.62

A

B

Fot. 13 A – wypolerowana powierzchnia żelaza otrzymanego w wyniku eksperymentalnego wytopu. Strzałki pokazują pustkę po bąbelki powietrza. SEM. B – zestawienie wyniku analizy chemicznej (EDS) żelaza pokazanego na fot 12 A.

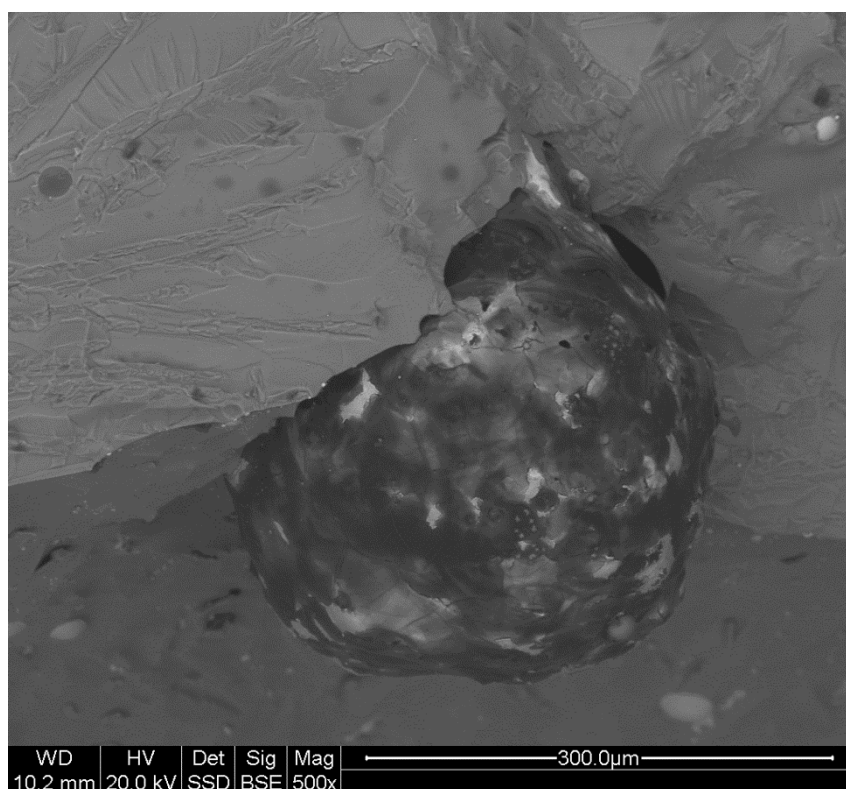
Żuźle

W procesie hutniczym otrzymano oprócz żelaza dwa rodzaje żuźli szkliste z resztkami rudy oraz szkliste (Fot. 14). Oba rodzaje żuźli poddano badaniom metodą SEM-EDS w celu określenia ich składu chemicznego.

W żuźlach szklistych z resztkami rudy hematytowo-magnetytowej rozpoznano małe okruchy surowca w postaci nadtopionych kulek tkwiące w masie szklistej (Fot 15A). Zawartość Fe w tych okruchach wynosi około 45 % i towarzyszy im sporo pierwiastków w tym także fosfor (Fot. 15 B) co sugeruje, że wyjściowy surowiec do wytopu żelaza zawierał także niewielkie ilości tego pierwiastka, bowiem to tego wytopu nie dodawano fosforu.



Fot. 14 Żuźle ze współczesnego wytopu rudy hematytowo-magnetytowej. Żuźle górne – z resztkami minerałów żelaza. Żuźle dolne – szkliste.



Element	Wt %
C	42.89
O	8.30
Na	0.34
Mg	0.46
Al	0.26
Si	0.90
P	0.11
S	0.19
Cl	0.22
K	0.17
Ca	0.38
Ti	0.19
Fe	45.59

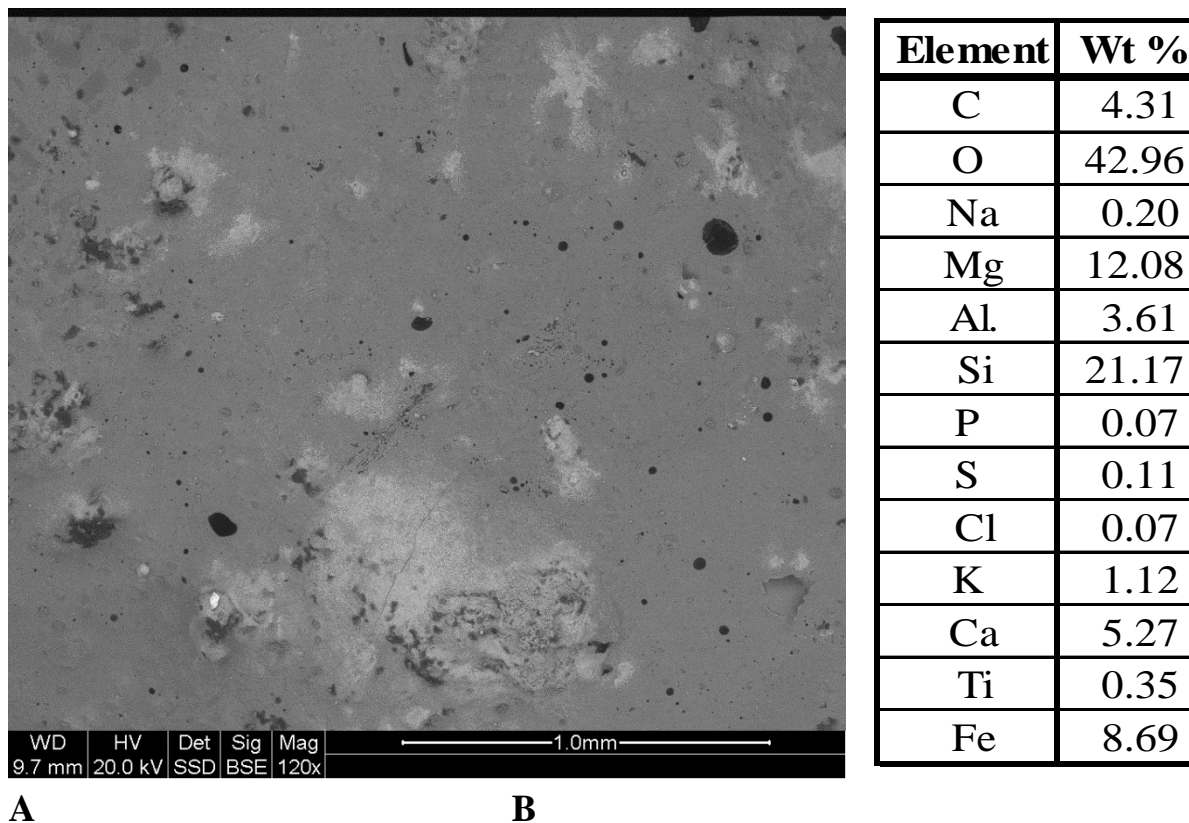
A

B

Fot. 15 A - Żuźel metaliczny zachowanym, nadtopionym fragmentem rudy żelaza zawierającym ponad 45 % Fe. SEM. B – wynik analizy chemicznej (EDS) nadtopionego fragmentu rudy żelaza z fot 15A.

Żuźel szkliste, nie zawierające okruchów rudy zawierają około 8 % żelaza czyli ilości zbliżone do ilości rozpoznawanych w żuźlach ze stanowiska Thunau

gdzie ilość żelaza waha się od 8 do 16 %. Samo szkliwo też nie jest chemicznie jednorodne (Fot. 16 A) bowiem obserwuje się w nim jaśniejsze o ciemniejsze strefy związane ze zmienną ilością rozproszonego żelaza. Żuźle szkliste zawierają nieco więcej tytanu i wapnia przy niższej zawartości fosforu (Fot. 16 B).



Fot. 16 A – Fotografia żuźla szklistego (SEM) o nierównomiernym rozmieszczeniu Fe. W obszarach jaśniejszych zawartość żelaza osiąga 8,6% Fe. (B).Fe. SEM

Podsumowanie

W Europie dziedzictwo starego górnictwa i hutnictwa cieszy się coraz większym zainteresowaniem i obejmowane jest licznymi projektami mającymi na celu zachowanie i udostępnienie ruchowi turystycznemu (Pawlikowski, Wróbel 2015, Pawlikowski, Jopowicz 2017). Prezentowane badania dobrze wpisują się w tę ogólnoświatową tendencję ukazując wstępnie zależność starego górnictwa i hutnictwa w dolinie rzeki Kamp i jej powiązania z aktywnością ludności celtyckiej. Kompleksowość wykonanych badań oraz różnorodność zastosowanych metod stanowią o istotności tych wstępnych wyników dla rozpoznania relacji: stanowiska archeologiczne, lokalne surowce i ich przeróbka. Powinny stać się podstawą do podjęcia szerszych badań w tym rejonie, które oprócz zabezpieczenia historycznych obiektów pozwolą je

udostępnić gwałtownie narastającej ilości turystów zainteresowanych tego rodzaju problematyką.

Literatura

Hauerová, J., Bláha, M., Bartoň, B., Linkešová, M., Fodorová, V., Makuša, M., Pitoňák, P., Spišiak, J., 1989. Ľubietová – Kolba. Záverečná správa úlohy: Surovina: Cu (Sb, Ag, Ni, Co, Bi, W), vyhl'adavací prieskum, I. podetapa. Manuskript. archív ŠGÚDŠ Bratislava, 356 s.

Muszer A., 1996 Charakterystyka petrograficzno-mineralogiczna żuzli metalurgicznych z huty miedzi Głogów. Fizykochemiczne Probl. Met. Nr 30, str 193-205

Ciroi M., Nistor Cristea L., Cretescu I., 2010 The treatment and minimization of metallurgical slag as waste. J. Environ. Engi. Manag , nr 1, s.101 – 106.

Jonczy I. 2003 Badania morfologii składników fazowych żuzli stalowniczych przy wykorzystaniu mikroskopii skaningowej. Biul. PIG, nr 452, s. 87-100.

Jonczy I. 2008 Skład chemiczny szlaki hutniczej ze zwałowiska Huty Kościuszko w Chorzowie. Abstrakty. Pierwszy Polski Kongres Geologiczny, Kraków 26-28 czerwca 2008, Wyd. PTG, s. 44.

Jonczy I., 2009 Fazy krzemianowe jako składnik odpadów po hutnictwie żelaza i stali, na przykładzie odpadów ze zwałowiska Huty Kościuszko. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, IGSMiE PAN t. 25, z. 1, s. 19-34.

Jonczy I. 2010 Charakterystyka mineralogiczno- chemiczna szkliw z żuzli hutniczych. Gospodarka Surowcami Mineralnymi. IGSMiE PAN, nr 27, s. 155-163.

Jonczy I., 2011 Gospodarka Surowcami Mineralnymi T. 27, z 1. IGSMiE PAN , Kraków.

Konstanciniak A., Sabela W., 1999 Odpady w hutnictwie żelaza i ich wykorzystanie. Hutnik – Wiad. Hut., nr 12, s. 572-579.

Pawlikowski M., Kvietok M., Wróbel M., Zajac D., SKNG AGH, 2017 Mineralogical and petrographical examination of Medieval Cu and Fe slags . Area if Ľubietova . Slovakia. Auxiliary sciences in archaeology, preservation of relicts and environmental engineering. CD -no 22, 2017. Ed. M. Pawlikowski

Rai A., Prabakar J. , Raju C.B. , Morchalle R.K.: 2002 Metallurgical slag as a component in blended cement. Constr. Build. Mater. nr 16, s. 489–494.

Sobczyński P., 1999 Żużle hutnicze - ich natura oraz przydatność gospodarcza. Konferencja naukowo-techniczna "Odpady przemysłowe i komunalne. Powstawania oraz możliwości ich wykorzystania". Kraków, 15-16.04.1999.

Wyderko -Delekta M., Bolewski A., 1995 Mineralogia spieków i grudek rudnych. Wydawnictwo AGH.