

Streszczenie

Przedstawiona rozprawa doktorska koncentruje się na rekonstrukcji historycznych metod produkcji metali na obszarze dzisiejszej Polski, gdzie najwcześniejsze dowody działalności metalurgicznej pochodzą z początku naszej ery. Pomimo licznych wzmianek historycznych, dokumentujących dawne działania metalurgiczne, istnieją znaczne luki w wiedzy na temat konkretnych warunków i metod stosowanych podczas wytopienia metali. Głównym celem badań było zastosowanie zaawansowanych metod geochemicznych (ICP-MS/OES, XRF), mineralogicznych (SEM, EPMA, XRD) oraz eksperymentalnych do analizy warunków panujących podczas historycznych procesów hutniczych. Kluczowe aspekty badań obejmowały określenie temperatur panujących w piecu hutniczym, lepkości stopu, lotności tlenu, a w niektórych przypadkach prędkości chłodzenia żużli, lotności siarki oraz reakcji zachodzących w piecach hutniczych. Badania przeprowadzono na bazie próbek żużli ze Sławkowa (Pb), z Miedzianej Góry (Cu), ze Złotego Stoku (Au), po dymarkowej produkcji żelaza w Górach Świętokrzyskich, z Polichna (Cu) oraz z Rudy Śląskiej (Zn).

Prace hutnicze w Sławkowie prowadzone były w XVI i XVII wieku, z wykorzystaniem złóż typu Mississippi Valley, zawierających siarczki Pb i Zn. Żużle ze Sławkowa składały się głównie z SiO_2 (26,18-46,50% wag.), CaO (4,48-30,39% wag.) i Fe_2O_3 (9,81-22,83% wag.) z wysoką zawartością Pb (>10% wag.) i Zn (do 21% wag.). Skład fazowy żużli obejmował szkło, augit $(\text{Ca,Mg,Fe})(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$, willemitt $(\text{Zn}_2\text{SiO}_4)$, melilit $(\text{Ca}_2\text{M}(\text{XSiO}_7))$, oliwin $((\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4)$, wollastonit (CaSiO_3) , kwarc (SiO_2) , wüstyt (FeO) , skaień potasowy $(\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8))$, tlenek ołowiu (PbO) , cerusyt (PbCO_3) , galenę (PbS) oraz siarczki Zn. Badania eksperymentalne wykazały, że temperatura likwidusu żużli wynosiła co najmniej 1150°C , a zakres temperatur solidusu mieścił się w przedziale $900-1000^\circ\text{C}$. Lotność tlenu ($\log P_{\text{O}_2}$) określono za pomocą buforów mineralnych, uzyskując wartości od $-4,5$ do -12 atm. Obliczenia lepkości wykazały wartość $\log \eta$ w zakresie $1,34-1,48$ Pa·s.

Produkcja miedzi w Miedzianej Górze (Góry Świętokrzyskie) prowadzona była od XVI do XVIII wieku, wykorzystując lokalne złoża, zawierające m.in. chalkopiryt (CuFeS_2) , chalkozyn (Cu_2S) , bornit $(\text{Cu}_5\text{FeS}_4)$ i tetraedryt $([\text{Cu,Fe}]_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13})$. Pod względem składu chemicznego żużle zawierały głównie SiO_2 (49,81-57,14% wag.), CaO (11,25-21,64% wag.), FeO (8,42-11,03% wag.) i Al_2O_3 (7,54-9,14% wag.), a także Pb (0,50-5,91% wag.) i Cu (0,40-4,98% wag.). W składzie fazowym dominowało szkło z rozproszonymi fazami krystalicznymi:

polimorfami SiO₂, wollastonitem, anortytem (Ca(Al₂Si₂O₈)), metaliczną Cu, tlenkami Pb (PbO), klinopiroksenem oraz siarczkami/arsenkami Cu. Temperatury likwidusu żużli wynosiły od 1150 do 1200 °C, natomiast temperatura solidusu wynosiła około 1100 °C. Lepkość stopu hutniczego (logη) wynosiła od 1,19 do 4,42 Pa·s. Proces wytapiania zachodził w warunkach lotności tlenu (logP O₂) w zakresie od -4 do -12 atm.

Hutnictwo złota w Złotym Stoku w XVI i XVII wieku prowadzone było w oparciu o mineralizację rudną występującą w piroksenitach, amfibolitach, serpentynitach, marglach dolomitycznych oraz skałach wapienno-krzemionkowych. Najważniejszymi minerałami zawierającymi złoto w złożu były löllingit (FeAs₂) i arsenopiryty (FeAsS). Żużle charakteryzowały się składem chemicznym zdominowanym przez SiO₂ (52,12-56,60% wag.), MgO (7,43-18,36% wag.), CaO (10,84-15,19% wag.) i FeO (9,08-15,36% wag.). Analizy składu fazowego żużli wykazały obecność oliwinu, piroksenu, szkła, siarczków i arsenków żelaza. Temperaturę likwidusu określono na 1300-1350 °C, natomiast temperaturę solidusu na około 1200 °C. Prędkość chłodzenia żużli wynosiła od 5 do 300 °C/h. Lepkość stopu (logη) w temperaturze 1350 °C wahała się od 0,26 do 0,90 Pa·s. Stwierdzono, że proces wytopu zachodzi w warunkach lotności tlenu (log P O₂) w zakresie od -10,5 do -11,5 atm.

Badania nad dymarkową produkcją żelaza koncentrowały się na porównaniu warunków wytopu w różnych lokalizacjach (Suchedniów, Skarżysko-Kamienna i Starachowice) w Górach Świętokrzyskich. Analizowane żużle składały się głównie z FeO (43,97-75,32% wag.) i SiO₂ (18,04-47,14% wag.). Dominującymi fazami w żużlach były oliwin, wüstyty, spinel z serii magnetyt (Fe²⁺Fe³⁺₂O₄)-hercynit (Fe²⁺Al₂O₄) i leucyt (KAlSi₂O₆). Datowanie izotopowe węgla drzewnego potwierdziło starożytny (196 p.n.e.–4 n.e.) wiek żużli. Temperatura likwidusu żużli wynosiła od 1150 do 1200 °C, a prędkość chłodzenia od 5 do 300 °C/h. Lepkość stopu mieściła się w przedziale 0,15-1,02 Pa·s. Maksymalna lotność tlenu (logP O₂) podczas wytopu wahała się od -12,53 do -13,20 atm.

Analiza żużli z Polichna (Góry Świętokrzyskie) skupiła się na zastosowaniu dokładniejszej metody określania lotności tlenu podczas wytopu. Skład chemiczny analizowanych żużli obejmował głównie SiO₂ (34,88-49,69% wag.), FeO (12,62-17,71% wag.) i CaO (12,57-29,95% wag.). Najważniejszymi fazami zaobserwowanymi w żużlach były: szkło (zawierające PbO i ZnO), wollastonit, kalcyt (CaCO₃), polimorfy SiO₂, klinopiroksen, baryt (BaSO₄), cerusyt, fazy metaliczne (Cu i Fe), chalkozyn (Cu₂S), arsenki Cu, tlenek Pb i Fe,

pirotyn (Fe_{1-x}S) i galena. Temperatura likwidusu żużli wahała się od 1100 do 1200 °C, podczas gdy temperatura solidusu mieściła się w przedziale 800-1100 °C. Na podstawie obliczeń termodynamicznych określono lotność tlenu i siarki podczas tworzenia żużla. Żużle z Polichna powstawały w zakresie lotności tlenu $\log P \text{O}_2 = -4,30$ do $-14,08$ atm., a lotność siarki podczas tworzenia żużla wahała się od $\log P \text{S}_2 = -2,50$ do $-6,92$ atm.

Badania żużli z Rudy Śląskiej skupiały się na reakcjach chemicznych i fazowych zachodzących w strefie kontaktowej pomiędzy stopem hutniczym a materiałami ogniotrwałymi. Analiza wykazała, że żużle składały się głównie z SiO_2 (38,17% wag.), Fe_2O_3 (22,71% wag.), Al_2O_3 (15,81% wag.) i CaO (10,56% wag.). Materiał ogniotrwały składał się głównie z SiO_2 (65,70% wag.) i Al_2O_3 (29,08% wag.). Analiza fazowa żużli wykazała obecność skalenia, klinopiroksenu, melilitu, spinelu i cynkitu (ZnO). W materiałach ogniotrwałych dominował mulit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) i polimorfy SiO_2 . Obserwacje mikroskopowe ujawniły dodatkowo w strefie kontaktowej obecność skalenia potasowych wzbogaconych w Pb i Ba, szkła o wysokiej zawartości As i Pb oraz alumohematytu [$(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_3$]. Wyróżniono dwa typy reakcji: pierwszy typ reakcji obejmował reakcje między fazami gazową/płynną a materiałem ogniotrwałym, gdzie niektóre składniki wsadu hutniczego (PbO , K, As, Zn i Na_2O) migrowały w formie gazowej (lub płynnej) do materiału ogniotrwałego. Drugi typ reakcji obejmował reakcje między ciekłym stopem a materiałem ogniotrwałym. W tym procesie niektóre składniki wsadu (głównie PbO_2 , As_2O_3 i FeO) przemieszczały się w kierunku dna retorty. W rezultacie w strefie kontaktowej powstały skalenie potasowe z podstawieniami Pb, piroksen bogaty w Fe oraz szkło zawierające As_2O_3 i PbO .

Ważnym elementem rozprawy było stworzenie dedykowanego oprogramowania (SLAG) do modelowania podstawowych parametrów wytopu. Oprogramowanie umożliwia określenie temperatury likwidusu, lepkości żużla oraz lotności tlenu i siarki podczas wytopu. Głównym celem opracowania było umożliwienie osobom bez specjalistycznej wiedzy z zakresu termodynamiki i badań reologicznych prowadzenie badań nad rekonstrukcjami historycznych procesów hutniczych.