

ZDZISŁAW HENSEL

Z BADAŃ NAD TECHNOLOGIĄ PRODUKCJI ŻELAZA W WÓLCIE
ŁASIECKIEJ

Badania archeologiczne przeprowadzone w latach 1976—1978 na terenie osady w Wólce Łasieckiej przez mgr. W. Bendera i mgr. B. Balke dostarczyły nowych materiałów pozostałych po procesie metalurgii żelaza stosowanym w tej osadzie¹.

Z uwagi na małą odległość dzielącą Wólkę Łasiecką od największych stanowisk starożytnego mazowieckiego ośrodka metalurgicznego oraz to samo datowanie obu ośrodków interesujące jest porównanie materiałów żuźlowych i tym samym obu sąsiadujących technologii².

METODY BADAŃ

Badania obejmowały: ilościową analizę chemiczną, analizę termiczną różnicową DTA, analizę termogravimetryczną (TG i DTG) oraz strukturalne badania rentgenowskie.

Ilościową analizę chemiczną wykonano zgodnie z metodami analitycznymi stosowanymi przy badaniu żużli³. Oznaczono następujące składniki: krzemionkę, tlenek żelazowy i żelazawy, tlenek glinowy, tlenek manganowy, tlenek wapnia, tlenek magnezowy oraz pięciotlenek fosforu. Każda z próbek była analizowana dwukrotnie. Taki tryb postępowania przyjęto w celu zwiększenia dokładności otrzymanego wyniku.

Zastosowana analiza termiczna (DTA) polega na rejestrowaniu zmian energetycznych i wagowych występujących w próbce pod wpływem liniowego ogrzewania⁴. Rejestrowane zmiany energetyczne związane są

¹ Autor kieruje serdeczne podziękowanie mgr. W. Benderowi i mgr. B. Balke za udostępnienie materiałów do badań oraz za dane dotyczące okoliczności ich odkrycia.

² Praca stanowi kontynuację badań nad produkcją żelaza w Wólce Łasieckiej, rozpoczętych przez prof. dr. hab. J. Piaskowskiego; por. J. Piaskowski 1966, s. 356—373; W. Bender, B. Barankiewicz 1962, s. 7—99; S. Woyda 1978, s. 90—108.

³ Autor dziękuje p. E. Pawlickiej za wykonanie tych badań.

⁴ Ze względu na ograniczone ramy artykułu nie podaję dokładnego opisu metody termicznej. Znajduje się on w pracy D. Schultze 1974.

z występowaniem w próbce reakcji cieplnych endo- i egzotermicznych powstałych w wyniku dysocjacji termicznej, utleniania, wzajemnego reagowania z sobą składników próbki lub przemian polimorficznych.

Zmiany wagi związane są z dysocjacją termiczną węglanów, siarczanów i siarczków, odwadnianiem wodorotlenków żelaza, glinu, manganu oraz spalania składników organicznych. Reakcjom tym towarzyszy najczęściej znaczny ubytek wagi w wyniku ulatniania się H_2O , CO_2 i SO_2 , jednak można zaobserwować również przyrosty masy przy utlenianiu się np. żelaza.

Identyfikacja składników mineralnych metodami termicznymi jest możliwa dzięki temu, że różne minerały ulegają przemianom termicznym w różnych temperaturach, które połączone są z pochłonięciem lub wydzielaniem ciepła oraz z różnym nasileniem reakcji. Charakterystyczne przemiany termiczne zachodzą zarówno w czystym mineralu, jak i będącym składnikiem mieszaniny; w obu wypadkach przebiegają one na ogół w tej samej temperaturze.

Badania termiczne (DTA, TG i DTG) wykonano na aparacie typu Derivatograph produkcji węgierskiej firmy MOM, który umożliwia wykonanie analizy termicznej różnicowej (DTA) i termogravimetrycznej (TG i DTG) równocześnie.

Ze względu na specyficzne wymagania metody łącznej DTA i TG wykonano pomiary w dwóch typach pojemników. Pomiar DTA przy użyciu tygli alundowych daje lepiej ukształtowane piki i tym samym wykres staje się bardziej czytelny. Jednak ze względu na utrudniony dostęp powietrza do całej objętości sproszkowanego preparatu umieszczonego w tyglu alundowym, zastosowano również płaskie tygle platynowe i tym samym uzyskano możliwość dokładnej obserwacji zmian masy w trakcie ogrzewania próbki.

Jako standardowe stosowano następujące parametry pomiaru: czułości wagi 100 mg i 200 mg, czułość DTA 1/5; czułość DTG 1/5; zakres temperatur 25—1000°C, szybkość wzrostu temperatury 10°C/min.

Badania strukturalne wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim Dron 1 produkcji ZSRR⁵.

Do analizy stosowano promieniowanie rentgenowskie nie odfiltrowane lampy kobaltowej $K_{\alpha} = 1,790\text{Å}$.

Analizie poddano próbki proszkowe sprasowane w prasie o nacisku 10 T i średnicy tłoczenia 17 mm, czyli o nacisku 44 kG/mm². W czasie wykonywania analiz korzystano z napięcia przyspieszającego 31 kV i natężenia prądu anodowego 20 mA. Szybkość kątowna licznika pomiarowego wynosiła 1°/min.

⁵ Omówienie tej metody podane w pracy B. D. Cullity 1964.

Archeologia Polski 1980, 25, z. 1-2, pp.393-400

Tabela 1. Wyniki analizy chemicznej żużli i rudy darniowej z Wólki Łasieckiej

Lp.	Nr Cl	Nazwa zabytku, nr inw. i lokalizacji	Składniki w %									
			SiO ₂	Fe ₂ O ₃ z wyl.	FeO	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Fe calk.	
1	89	żużel, stan.2 „Kuźnia”	12,94	2,46	66,8	2,06	0,09	1,61	0,25	0,39	53,5	
2	90	żużel, stan.2 „Kuźnia”	16,78	9,48	65,88	2,27	0,40	1,04	0,78	0,59	57,7	
3	91a	żużel, stan.2 „Kuźnia”	74,26	8,04	2,56	7,44	0,03	2,07	1,27	0,14	7,6	
4	91b	żużel, stan.2 „Kuźnia”	22,76	10,19	61,49	2,81	0,25	1,04	0,57	0,17	54,8	
5	91c	żużel, stan.2 „Kuźnia”	17,14	31,79	45,75	1,07	0,09	0,81	0,07	0,86	57,7	
6		żużel nr 1 stan. 2, wykop 1/61, jama 12/16	18,10	11,90	40,10	23,30	0,27	1,90	0,15	1,42	48,50	
7		żużel nr 2 stan. 2, wykop 2/60 „Kuźnia”	22,30	8,80	58,40	7,10	0,36	1,40	0,15	0,71	41,70	
8		żużel nr 3	22,90	11,80	49,30	11,80	0,34	1,60	0,10	0,65	46,40	
9		ruda z łak pomiędzy Wólką Łasiecką i Bolimowem	20,20	55,30	1,80	8,70	0,85	4,60	1,20	2,95	40,10	
10		”	11,30	68,20	2,80	2,10	1,60	2,15	1,75	6,80	51,80	
11	R-6	”	30,9	30,3	0,8	2,1	10,8	2,0	0,21	3,0		
12	R-7	”	28,1	42,2	1,5	1,6	4,8	1,5	0,16	2,1		
13	R-8	”	44,5	32,2	1,1	2,3	2,8	0,9	0,16	2,7		

Lp.3. Próbkę koloru ceglastego pobrana z powierzchni żużla. Prawdopodobnie jest to wyprawa pieca — glina.

Lp. 6—10. Zbadane przez J.Piaskowskiego 1966, tab. 3, poz. 3—7.

Wyniki ilościowej analizy chemicznej zbadanych żużli podano w tabelach 1 i 2. Zestawiono w nich także rezultaty analiz rud i żużli z terenów Wólki Łasieckiej otrzymane przez prof. dr. hab. J. Piaskowskiego, jak również przykładowo wyniki analiz rud (K. Leciejewicz 1978, s. 109—110) i żużli z Milanówka (Z. Hensel 1979, s. 100—102).

Na podstawie danych zawartych w tabeli obliczono średnie wartości poszczególnych żużli; utrzymują się one na następującym poziomie:

— Wólka Łasiecka (obliczono na podstawie 7 analiz)

FeO — 55,38⁰/o; Fe₂O₃ — 12,34⁰/o; Al₂O₃ — 7,20⁰/o; SiO₂ — 18,98⁰/o;
CaO — 1,34⁰/o; MgO — 0,29⁰/o; MnO — 0,25⁰/o; P₂O₅ — 0,68⁰/o.

— Milanówek (obliczono na podstawie 27 analiz)

FeO — 46,16⁰/o; Fe₂O₃ — 18,6⁰/o; Al₂O₃ — 1,87⁰/o; SiO₂ — 20,67⁰/o;
CaO — 3,26⁰/o; MnO — 1,77⁰/o; P₂O₅ — 5,21⁰/o.

Analogiczne dane dla rudy darniowej są następujące:

— Wólka Łasiecka (obliczono na podstawie 5 analiz)

FeO — 1,6⁰/o; Fe₂O₃ — 45,68⁰/o; SiO₂ — 26,98⁰/o; CaO — 2,23⁰/o;
MgO — 0,69⁰/o; MnO — 4,17⁰/o; P₂O₅ — 3,51⁰/o; Al₂O₃ — 3,36⁰/o.

— Milanówek (obliczono na podstawie 4 analiz)

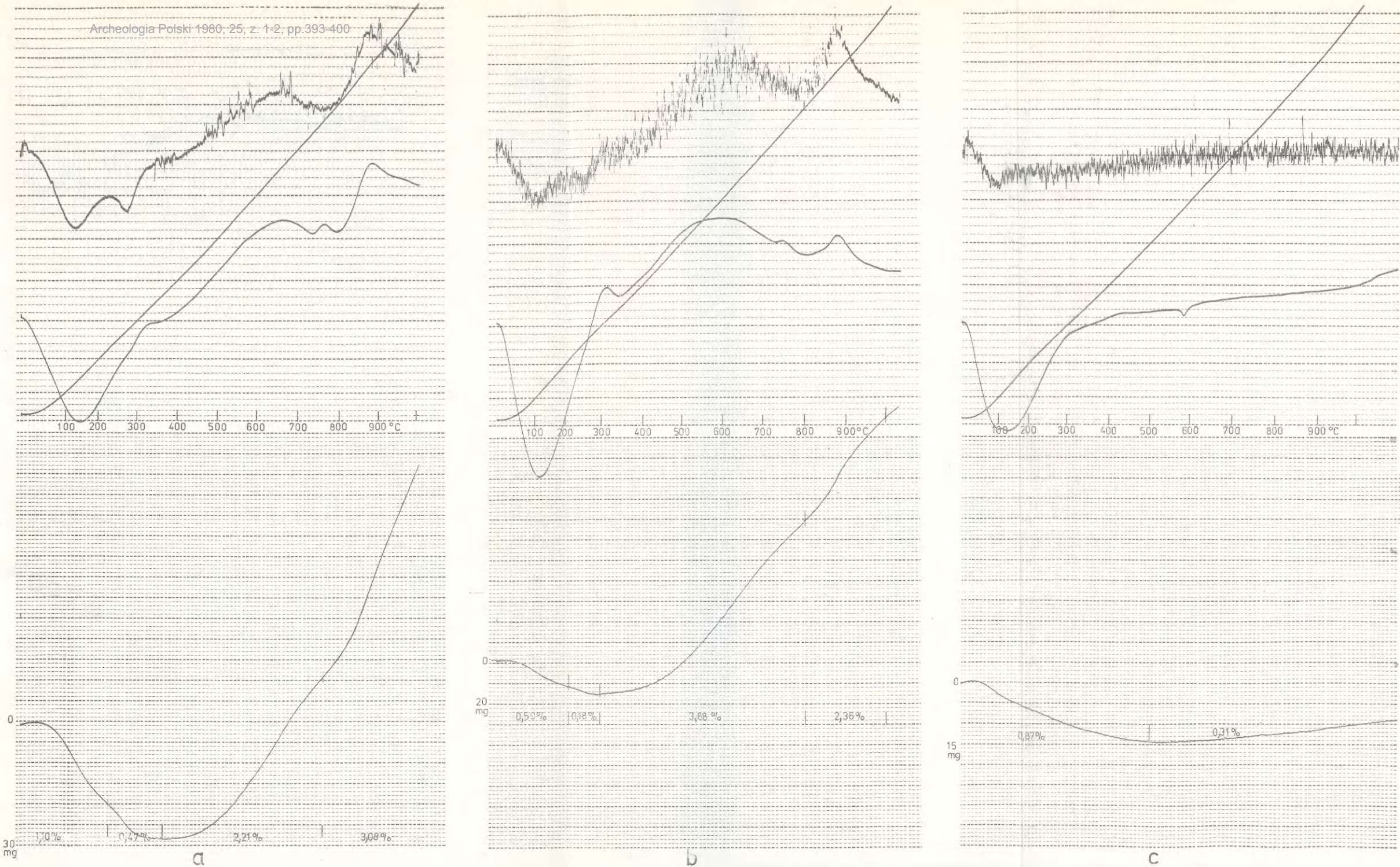
FeO — 0,57⁰/o; Fe₂O₃ — 21,7⁰/o; SiO₂ — 52,27⁰/o; CaO — 1,15⁰/o;
MgO — 0,15⁰/o; MnO — 5,27⁰/o; P₂O₅ — 2,38⁰/o; Al₂O₃ — 2,45⁰/o.

Tabela 2. Wyniki analizy chemicznej żużli i rudy darniowej z Milanówka

Lp.	Nr CL	Nazwa	Składniki w %							
			SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	P ₂ O ₅
1	I	żużel	19,72	18,91	46,53	1,63	1,59	3,34	0,95	5,97
2	II	żużel	22,31	17,44	47,55	2,35	2,74	3,12	0,92	4,31
3	VI	żużel	20,02	19,46	44,43	1,64	0,98	3,33	0,56	5,36
4	R-2	ruda darniowa	58,2	19,2	0,4	2,4	5,40	0,8	0,1	1,11
5	R-3	ruda darniowa	55,5	23,0	0,7	2,4	1,20	0,8	0,1	2,70
6	R-4	ruda darniowa	30,4	30,4	0,7	3,4	13,50	2,2	0,3	3,78
7	R-5	ruda darniowa	14,2	14,2	0,5	1,6	0,99	0,8	0,11	1,95

Jak świadczą powyższe dane, na terenach Wólki Łasieckiej występują rudy darniowe bogatsze w żelazo, zawierają jednak również więcej fosforu, wapnia, glinu i magnezu. Natomiast rudy z rejonu Milanówka bogate są w krzemionkę i mangan.

Podobne proporcje zostały zachowane w następujących składnikach żużla: FeO, Al₂O₃, SiO₂, MnO. Natomiast takie składniki, jak Fe₂O₃, CaO i P₂O₅, wykazują przeciwną tendencję. Szczególnie ostro występuje dysproporcja w zawartości fosforu. W Wólce Łasieckiej ruda darniowa zawiera ten składnik średnio w ilości 3,39⁰/o, natomiast w żużlu występuje

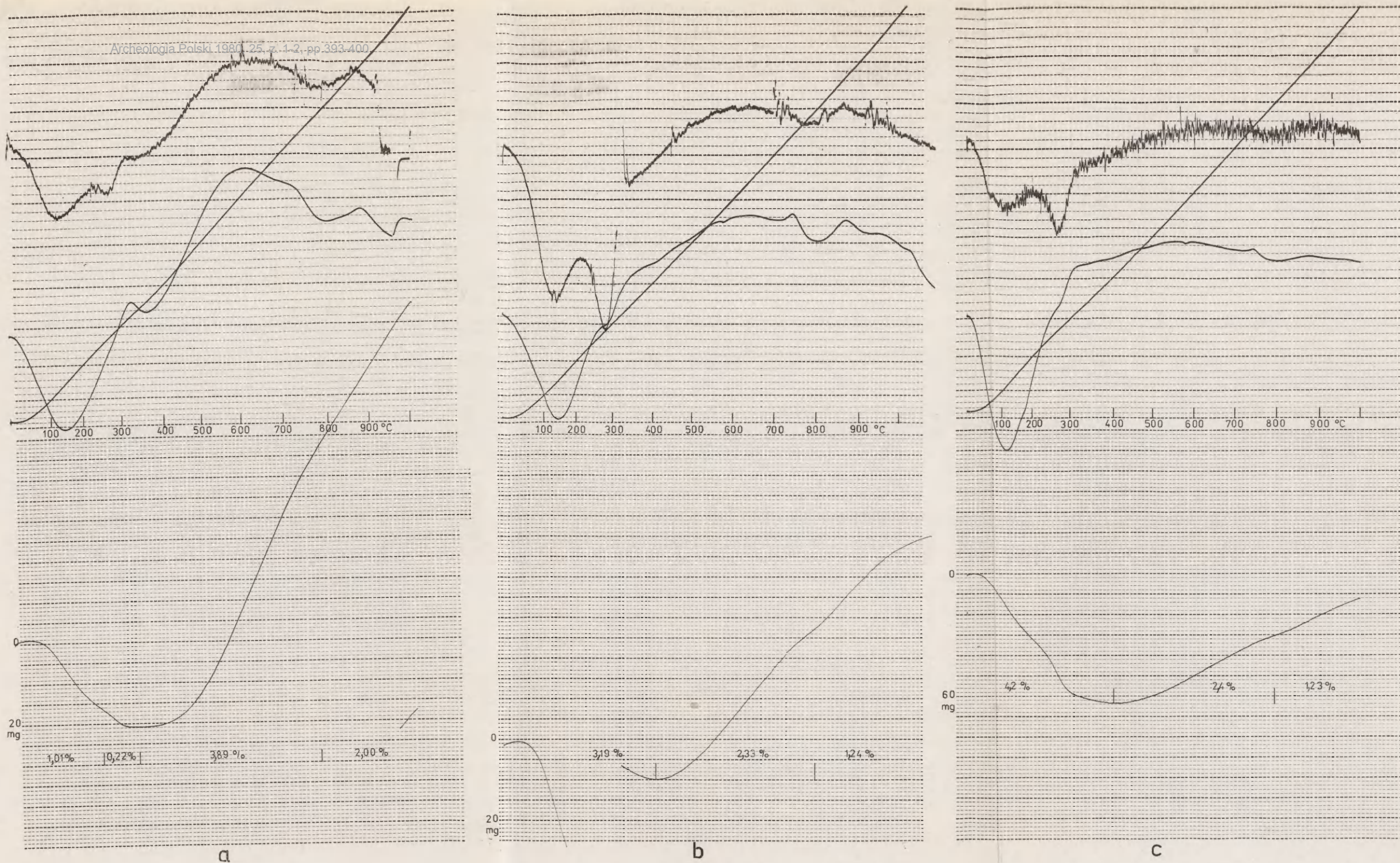


Ryc. 1. Termogramy żużli z Wólki Łasieckiej:

a — próbka CL 89, b — próbka CL 90, c — próbka CL 91a. Wykres a — próbka ogrzewana w tyglu alundowym. Wykresy b i c — próbki ogrzewano w płaskich szalkach platynowych

Abb. 1 Thermogramme der Schlacken aus Wólka Łasiecka:

a — Probe CL 89, b — CL 90, c — Probe CL 91a. Diagramm a — in Alundumtiegel erhitzte Proben. Diagramme b und c — in flachen Platinschalen ernitzte Proben

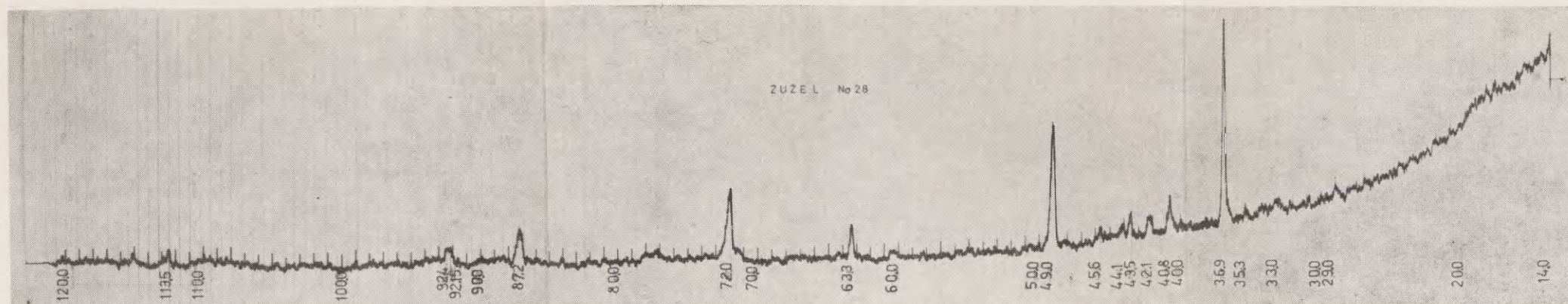


Ryc. 2. Termogramy żużli z Wólki Łasieckiej:

a — próbka CL 91 b, b — próbka CL 91 c, c — próbka CL 91 a. Wykresy a i b — próbki ogrzewano w tyglach alundowych. Wykres c — próbka ogrzewana w płaskich szalkach platynowych

Abb. 2 Thermogramme der Schlacken aus Wólka Łasiecka:

a — Probe CL 98, b — Probe CL 90, c — Probe CL 91a. Diagramm a — in Alundumtiegel erhitzte Proben. Diagram c — in flachen Platinschalen erhitzte Probe



Ryc. 3. Dyfraktogram żużla CL 28 z Wólki Łasieckiej

Abb. Diffraktogramm der Schlacke CL 28 aus Wólka Łasiecka

Archeologia Polski 1980, 25, z. 1-2, pp.393-400

on w ilości 0,68⁰/₀; zawartość P₂O₅ w rudzie na terenie Milanówka wynosi średnio 2,38⁰/₀, a w żużlu — 5,21⁰/₀. Różnice te wskazywałyby na większe przechodzenie fosforu do metalu w procesie przerobu rudy w Wólce Łasieckiej.

Zarejestrowane efekty termiczne (DTA, TG i DTG; ryc. 1 i 2) próbek z Wólki Łasieckiej mają następujące temperatury charakterystyczne:

- reakcje endotermiczne — 120°C odwodnienie próbki i 578°C przemiana kwarcu;
- reakcje egzotermiczne — 325°C spalanie składników organicznych, 605—670°C — rozległy efekt związany z utlenianiem wustytu (FeO), 740°C — efekt związany z przemianą maghemitu (γ — Fe₂O₃) na hematyt (α — Fe₂O₃), 880°C — reakcja końcowa tworzenia hematytu powstałego w wyniku rozpadu fajalitu.

Efektom energetycznym z maksimumami w temperaturach 120°C, 320°C, 605—670°C, 880°C towarzyszą zmiany masy.

Ubytek masy w zakresie ~ 1,0⁰/₀ związany z efektem 120°C jest spowodowany dehydratacją. Następny efekt z maksimum ~ 300°C i ubytkiem około 0,22⁰/₀ masy spowodowany został spalaniem składników organicznych (mogą to być np. ślady po nie spalonym paliwie, czyli węgla drzewnym, lub też resztkach korzeni roślin, które rosły na terenie obecnie odkopanej osady). Bardzo rozległy efekt egzotermiczny, rozpoczynający się w temperaturze 400°C z maksimum 605—670°C, związany z przyrostem masy 3,8⁰/₀, spowodowany jest utworzeniem się maghemitu i hematytu. Ostatni zarejestrowany efekt energetyczny w zakresie do 1000°C z wyraźnym maksimum w temperaturze 880°C i przyrostem masy 2,00⁰/₀ powstał w wyniku utworzenia hematytu (α — Fe₂O₃).

Potwierdzenie przedstawionego powyżej składu mineralnego uzyskano w wyniku badań dyfraktometrycznych. Otrzymany wykres (ryc. 2) pozwolił na wyodrębnienie następujących składników: wustytu i fajalitu, czyli ortokrzanu żelaza 2FeO·SiO₂, powstającego w fazie skondensowanej w temperaturze 1100°C w wyniku reakcji magnetytu z krzemionką w obecności atmosfery redukującej. Zarejestrowane refleksy (tabela 2) wykazują odmienność strukturalną materiałów żużlowych z Wólki Łasieckiej. Tego typu żużle powstałe na terenie Milanówka charakteryzują się obecnością obok wolnego wustytu fajalitu z dodatkiem 6,4⁰/₀ MgO. Dodatek tlenku magnezu występujący w fajalicie powoduje znaczne obniżenie temperatury topnienia tego minerału i wraz z innymi składnikami występującymi w żużlu pozwala na stopienie już w temp. ~ 1030—1080°C. Czysty fajalit, z jakim mamy do czynienia na terenie Wólki Łasieckiej, topi się dopiero w temperaturze 1205°C.

Minerały zidentyfikowane na podstawie badań rentgenowskich i wymienione w tabeli 3 nie są jedynymi kryształami w żużlu. Świadczą o tym obliczone odległości międzypłaszczyznowe, których nie można do-

pasować do danych znajdujących się w kartotece ASTM. Pozostałe wolne refleksy przypuszczalnie pochodzą od minerałów występujących w zbyt małej ilości, aby je zidentyfikować. Mogą to być np. najsilniejsze refleksy pochodzące od całej grupy minerałów związanych z krzemem, żelazem i innymi składnikami żużla, a które są maskowane przez składnik dominujący, jakim jest w omawianym wypadku fajalit. Podobnego typu trudności występują również przy interpretacji wykresów termicz-

Tabela 3. Dyfraktogram żużla CL 28 z osady w Wólce Łasieckiej

Lp.	d _{hkl} obliczone	J	Faza	d _{hkl} z tablic*
1	3,575	75	fajalit	3,56
2	3,458			
3	3,151			
4	2,951			
5	2,828	100	fajalit	2,829
6	2,616	20	fajalit	2,60
7	2,658	60	fajalit	2,565
8	2,492	80	fajalit	2,500
		80	wustyt	2,49
9	2,415	30	fajalit	2,408
10	2,384			
11	2,309	35	fajalit	2,305
12	2,158	100	wustyt	2,153
13	1,705			
14	1,522	60	wustyt	1,523
15	1,297	25	wustyt	1,299
16	1,242	15	wustyt	1,243
17	1,240			

*Dane wg kart ASTM: fajalit—12-284 J-46-D7; wustyt—6-711 J-23-E7.

nych. Dla przykładu można wymienić efekty bezpośredniego po sobie następujących reakcji spalania składników organicznych i utleniania żelaza. Pierwsza reakcja powoduje ubytek masy, natomiast druga związana jest z przyrostem masy i z tego względu dokładne rozdzielenie obu procesów jest bardzo trudne.

WNIOSKI

Produkcja żelaza na terenie osady w Wólce Łasieckiej oparta była na miejscowych zasobach rudy darniowej o stosunkowo dużej zawartości żelaza (do 68,75% Fe₂O₃) i wysokiej zawartości fosforu (6,8% P₂O₅). Wartości te należą do wyjątkowo wysokich. Przykładowo zamieszczone w tabeli 2 wyniki analiz rudy darniowej z Milanówka zawierają maksimum 30,4% Fe₂O₃ i 3,78% P₂O₅.

Archeologia Polski 1980, 25, z. 1-2, pp.393-400

Pracujący w tym samym czasie ośrodek w Milanówku bazował na uboższej rudzie (21,7% Fe_2O_3). Skala produkcji obu ośrodków jest jednak nieporównywalna. W Milanówku mamy do czynienia z dobrze ukształtowanym piecem ziemnym o szybie wysokości 1,5—2,0 m, gdy w tym samym czasie Wólka Łasiicka operuje małymi piecami, wręcz paleniskami do uzyskiwania żelaza metalicznego (J. Piaskowski 1966, s. 356). Z tego względu wypada zastanowić się nad przyczynami, które spowodowały powstanie tak dużych dysproporcji.

Miejscowe warunki terenowe w Wólce Łasiickiej nie odbiegają znacznie od odległego zaledwie o 40 km Milanówka. Zasoby paliwa w obu ośrodkach są podobne. Rudy bogatsze w Fe_2O_3 występują na terenie Wólki Łasiickiej (45,6% Fe_2O_3 — wartość średnia z 5 próbek pobranych w rejonie Wólki Łasiickiej, czyli jest to wartość 2 razy większa niż analogiczna dla okolic Milanówka).

Pod względem zawartości fosforu rudy z Wólki Łasiickiej ustępują nieco przydatnością do produkcji żelaza analogicznym surowcom z okolic Milanówka.

Występująca różnica jest mimo wszystko niezbyt wielka (Wólka Łasiicka — max. 6,8% P_2O_5 , Milanówek — max. 3,78% P_2O_5 , natomiast wartości średnie są bardziej zbliżone: Wólka Łasiicka — 3,51%, Milanówek — 2,38%).

Z przedstawionych powyżej powodów należy uznać okolice Wólki Łasiickiej za bardziej korzystne do założenia ośrodka metalurgicznego.

Ze względu na stosunkowo wysoką temperaturę topnienia wsadu⁶ (1210°C) i tym samym konieczność doprowadzenia większej ilości energii oraz stosowania lepszej izolacji cieplnej, ruda z Wólki Łasiickiej była nieco trudniejsza do przetopu.

Jednak największą przeszkodą w rozwoju metalurgii w Wólce Łasiickiej była nieznamość procesu odfosforzenia, co prowadziło w konsekwencji do otrzymywania metalu kruchego, bardzo trudnego w dalszej obróbce, a często wręcz nie nadającego się do przeróbki. Porównanie zawartości fosforu w żużlach obu ośrodków, a szczególnie większa ilość tego składnika w żużlu z Milanówka (czyli odwrotnie proporcjonalnie do rudy) wskazuje na umiejętność odfosfarzania metalu stosowaną w tym ostatnim ośrodku.

WYKAZ CYTOWANEJ LITERATURY

Bender W., Barankiewicz B.

1962 *Osada z okresu rzymskiego w Wólce Łasiickiej, pow. Łowicz, „Archeologia Polski”, t. 7, z. 1, s. 7—99*

Cullity B.D.

1964 *Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich*, Warszawa

⁶ Wartość została określona przez J. Piaskowskiego dla rudy darniowej przy wykorzystaniu aparatu firmy Fedder (J. Piaskowski 1966 s. 326).

Archeologia Polski 1980, 25, z. 1-2, pp.393-400

Hensel Z.

- 1979 *Badania analityczno-porównawcze zabytkowych żużli żelaznych z terenów Polski Środkowej*; maszynopis w bibliotece Wojskowej Akademii Technicznej

Leciejewicz K.

- 1978 *Rudy darniowe Mazowsza, „Z otchłani wieków”*, R. 44, nr 2, s. 109—110

Piaskowski J.

- 1966 *Sprawozdanie z metaloznawczych badań starożytnych przedmiotów żelaznych i żużla z osad w Dalewicach, pow. Proszowice, i Wólki Łasieckiej, pow. Łowicz, „Sprawozdania Archeologiczne”, t. 18, s. 356—373*

Schultze D.

- 1974 *Termiczna analiza różnicowa*, Warszawa

Woyda S.

- 1978 *Starożytny ośrodek hutnictwa żelaza pod Warszawą. „Z otchłani wieków”*, R. 44, nr 2, s. 90—108

ZDZISŁAW HENSEL

AUS DEN UNTERSUCHUNGEN DER EISENPRODUKTIONSTECHNOLOGIE IN WÓLKA ŁASIECKA

Zusammenfassung

Der Verfasser sucht, auf den physikalisch-chemischen Untersuchungen fußend, nach den Ursachen, die zu beträchtlichen Unterschieden im Eisenproduktionsausmaß zwischen zwei benachbarten Produktionszentren: Wólka Łasiecka und Milanówek gebracht haben. Die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen (Tafeln 1 und 2) weisen auf ähnliche Rohstoffbasis in Form von Raseneisenerz hin, wobei aber Rasenerz auf dem Gebiet von Wólka Łasiecka reicher an Eisen ist (bis 68,2% Fe_2O_3). Thermische (Abb. 1 und 2) und diffraktometrische Untersuchungen (Tafel 3 und Abb. 3) zeigen ähnliche mineralische Zusammensetzung der Schlacke aus beiden Zentren. Der Unterschied besteht aber in der Art des Fayalits, der in Schlacke aus Wólka Łasiecka als reines Eisenorthosilikat mit Schmelztemperatur von 1205°C auftritt. Das Mineral dagegen, das die Grundmasse der Schlacken aus Milanówek bildet, enthält einen Zusatz von 6,4% MgO und deswegen charakterisiert sich mit der tieferen Schmelztemperatur (1030—1080°C). Der Hauptunterschied in Anwendung der beiden Technologien beruht aber darauf, daß der Eisenentphosphorungsprozeß in Wólka Łasiecka unbekannt war. Infolgedessen erzeugte man Eisen von niedriger Qualität.

Übersetzt von Anna Bender

Adres autora:

Dr inż. Zdzisław Hensel
Centralne Laboratorium Instytutu
Historii Kultury Materialnej PAN
ul. Długa 24, 00-238 Warszawa