

VASTERMELÉS, VASKIHOZATAL ÉS A KOHÓSÍTOTT GYEPVASÉRC EK MINIMÁLISAN SZÜKSÉGES VASTARTALMA AZ AVAR ÉS ÁRPÁD-KORI VASBUCAKOHÁSZATBAN

IRON PRODUCTION, IRON YIELD AND THE MINIMAL IRON CONTENT OF BOG IRON ORES REGARDING AVAR AND ÁRPÁD-AGE BLOOMERY IRON SMELTING

THIELE ÁDÁM¹, TÖRÖK BÉLA²

¹BME Anyagtudomány és Technológia Tanszék

²Miskolci Egyetem Metallurgiai és Öntészeti Intézet 3515 Miskolc-Egyetemváros

E-mail: adam.thiele@hotmail.com

Abstract

This study tries to answer two basic questions of industrial archaeologists arising related to archaeological excavations of Avar and Árpád-Age bloomery workshops:

- 1. How much iron did a given excavated bloomery workshop produce?*
- 2. What was the minimal iron content of the bog iron ores used for a successful iron smelting process?*

These questions could be answered using a kind of calculation method firstly, on the basis of the results of archaeometrical analyses of excavated bog iron ore and slag samples, secondly, on the basis of the experiences of the iron smelting experiments used to reconstruct the period technology.

Kivonat

Az avar és Árpád-kori vaskohászati műhelyek régészeti feltárása kapcsán az iparrégészet oldaláról felmerülő két alapvető kérdésre keres választ a cikk:

- 1. Mennyi lehetett a vastermelése az adott műhelynek?*
- 2. Mekkora vastartalmú gyepvasércet lehetett elméletileg eredményesen kohósítani az adott műhelyben?*

A kérdések megválaszolásához egyrészt a régészeti feltárásokon talált gyepvasérc és vassalak minták archeometriai vizsgálatainak eredményei, másrészt a korabeli vaskohászati technológia felelevenítését célzó ún. próbakohósítások tapasztalatai alapján kidolgozott számítási módszerek használhatók fel.

KEYWORDS: BLOOMERY IRON SMELTING, IRON YIELD, IRON PRODUCTION, BOG IRON ORE, ARCHAOMETRICAL ANALYSES

KULCSSZAVAK: VASBUCAKOHÁSZAT, VASKIHOZATAL, VASTERMELÉS, GYEPVASÉRC, ARCHEOMETRIAI VIZSGÁLATOK

Bevezetés

Az elmúlt évtizedekben az iparrégészeti feltárások során napvilágra kerültek az avar kori és Árpád-kori vaskohászat objektumai (bucakemencék, ércpörkölő gödrök, újraizzító tűzhelyek, stb.) (Gömöri 2000). A régészeti feltárásokon talált gyepvasérc, vas és vassalak mintákon számos anyagvizsgálatot végeztek (Török 1995). Ezek az iparrégészeti és archeometriai alapok adják a szerző immár három éve tartó munkájának háttérét, amelynek fő célja a korabeli vaskohászati technológia rekonstruálása, részleteiben történő megértése. Ennek érdekében számos próbakohósítás elvégzésére került sor a Magyarország területén fellelhető történelmi gyepvasérc-lelőhelyeken található ércek felhasználásával. Ezek eredményeiről már korábban beszámolt a szerző (Thiele & Bán 2010).

Jelen cikkben ezúttal a korábbi archeometriai vizsgálati eredmények és a legújabb kísérleti régészeti tapasztalatok alapján a vasbucakohászati technológiával kapcsolatosan a régészet oldaláról gyakran felmerülő kérdésekre keressük a választ. A vaskohászati műhelyek feltárásakor rendszerint nagy mennyiségű salakot találnak a régészek, de a kora középkorban nagy értéket képviselő vasbucák csak ritkán kerülnek elő. Gyakori kérdés:

1. Mennyi vasat állíthatott elő az adott műhely?

Ez kiszámítható, ha ismerjük a következő három adatot: a kohósított érc vastartalmát, a salakok vastartalmát, illetve a műhelyben előállított salak mennyiségét. Az első két adatból már meghatározható, hogy az egyes korabeli vaskohászati műhelyekben milyen vaskihozatalt érthettek el, ez a mérőszám pedig a technológia fejlettségi fokára utalhat.

1. táblázat: Mai magyarországi gyevasérc-lelőhelyről és régészeti feltárából származó gyevasércek kémiai összetételei

Table 1.: Chemical composition of iron ores from recent Hungarian bog iron ore deposits and archaeological excavations

Azonosító	Megjegyzés	Kémiai összetétel (tömeg%)				Fe%
		FeO(OH)	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	
1.	Harkáról származó gyevasérc minta (9-10. sz.)	61,9	29,1	4,2	6,4	38,9
2.	Sopron-Potzmannról származó gyevasérc minta (9-10. sz.)	55,3	35,4	3,9	1,8	34,8
3.	Kópházáról származó gyevasérc minta (mai)	34,2	45,7	8,0	6,1	21,5
4.	Kópházáról származó gyevasérc minta pörkölés után (mai)	47,1	35,0	9,6	7,5	29,6
5.	Kópházáról származó gyevasérc minta (mai)	58,3	25,9	6,6	1,7	36,7
6.	Imoláról származó gyevasérc minta (9-10..sz.)	73,0	11,8	0,8	6,5	45,9
7.	Imoláról származó gyevasérc minta (9-10. sz.)	84,2	10,0	0,5	2,3	53,0
8.	Felsőcselényről származó gyevasérc minta (9-10. sz.)	81,3	19,4	1,5	0	51,2
9.	Nyírségi gyevasérc minta (mai)	64,4	26,2	3,1	3,3	40,5
10.	Somogyból származó gyevasérc minta (mai)	68,3	14,0	10,0	3,3	43,0
11.	Somogyból származó gyevasérc minta (mai)	90,1	3,8	0,3	0,5	56,7

A vaskihozattal kapcsolatban gyakran felvetődik egy másik, a gyevasércek kohósíthatóságára vonatkozó kérdés:

2. Mekkora vastartalmú gyevasérceket lehetett elméletileg eredményesen kohósítani az adott műhelyben?

Ez a kohósítás során keletkező salak vastartalmától függ.

A következőkben a fenti két kérdés egyszerű megválaszolására szolgáló számítási módszer kerül bemutatásra.

A gyevasércek vastartalma

A Magyarország területén megtalálható gyevasércek nagyon eltérő kémiai összetételűek. A gyevasércek vastartalma jellemzően a goethit (FeO(OH), vashidroxid) ásványos fázisban található. Az érc azonban nem tisztán goethitből áll, hanem általában jelentős mennyiségben tartalmaz meddő ásványos fázisokat – főleg kvarcot, néha sok

kalcitot, kisebb mennyiségben agyagásványokat (illitet, montmorillonitot) – amelyekből az érc SiO₂, CaO, Al₂O₃ alkotói származnak.

Néhány mai magyarországi gyevasérc-lelőhelyről és régészeti feltárából származó érc kémiai összetételét az **1. táblázat** foglalja össze (csak az 5%-ot meghaladó mennyiségben jelenlévő alkotókra és goethit tartalomra vonatkozóan; 1-5. minta: Török 1995, 6-8. minta: Heckenast et al. 1968, 9-11, minta: Thiele 2011a).

Egy adott műhelygödörben elért vaskihozatal meghatározásához az ott felhasznált gyevasércek átlagos vastartalma lenne az egyik fontos adat. Sajnos azonban nincs olyan módszer, amivel ez pontosan meghatározható lenne. Két lehetőség kínálkozik: a feltárá során talált (feltételezhetően kohósításra szánt) ércdarabok, vagy ha ilyenek nem állnak rendelkezésre, akkor a műhelyhez köthető közeli gyevasérc-lelőhely érceinek anyagvizsgálata.

2. táblázat: Régészeti feltárásból származó vassalakok kémiai összetételei**Table 2.:** Chemical composition of iron slag samples from archaeological excavations

Azonosító	Megjegyzés	Kémiai összetétel (tömeg%)					Fe%
		FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	
1.	Avar típusú bucakehóból származó folyósalak	39,6	4,4	20,6	10,8	2,9	33,9
2.	Avar típusú bucakehóból származó folyósalak	41,2	7,0	25,5	1,7	4,5	36,9
3.	Avar típusú bucakehóból származó folyósalak	46,3	2,1	20,2	3,2	0,5	37,5
4.	Avar típusú bucakehóból származó folyósalak	34,0	4,7	17,9	28,1	1,6	29,7
5.	Avar típusú bucakehóból származó folyósalak	43,7	3,7	21,2	5,2	5,7	36,6
6.	Avar típusú bucakehóból származó kemencesalak	26,2	24,5	13,4	1,7	2,2	37,6
7.	Avar típusú bucakehóból származó kemencesalak	18,8	29,9	14,4	3,0	2,6	35,5
8.	Avar típusú bucakehóból származó folyósalak	51,3	4,3	27,1	4,2	7,2	42,9
9.	Avar típusú bucakehóból származó folyósalak	33,1	2,7	36,7	7,1	11,8	27,6
10.	Nemesékéri típusú bucakehóból származó kemencesalak	47,5	14,6	23,4	2,9	3,9	47,1
11.	Imolai típusú bucakehóból származó folyósalak	52,4	2,5	26,1	1,3	6,9	42,5
12.	Imolai típusú bucakehóból származó kemencesalak	31,6	20,2	30,2	1,8	6,1	38,8
13.	Fajszai típusú bucakehóból származó kemencesalak	43,6	14,4	25,7	4,2	4,1	44,0
14.	Fajszai típusú bucakehóból származó kemencesalak	43,6	14,4	25,7	4,2	4,1	44,0

Annak eldöntésére, hogy egy műhelyben melyik gyevasérc-lelőhely ércét kohósították, egy új módszer, a műhelyben talált vastárgyak, vassalakok nyomelemháztartás alapján történő eredetvizsgálata is lehetőséget nyújthat (Navasaitis et al. 2010).

A vassalakok vastartalma

Az ércek goethit, majd a pörkölés utáni hematit (Fe₂O₃) és magnetit (Fe₃O₄) tartalmából származó vasoxidok nem redukálódtak teljes mennyiségükben színvassá a bucakehóba, hanem még wüstit (FeO) formájában a meddő anyagokkal (főleg kvarccal, SiO₂) híg folyós salakot képeznek, amelynek fő ásványos alkotója az olivin ásványcsoportba tartozó fayalit (2FeO.SiO₂). A fayaliban kémiaiilag megkötött wüstit tovább nem redukálható, így a wüstitben kötött kétértékű vas (Fe²⁺) többé nem nyerhető ki (ld. részletesen: Thiele 2011a). Az érc vastartalmának jelentős része tehát a salakba kerül, ahelyett, hogy metallizálódva a vasbucá tömegét növelné.

Ez az alapvető oka annak, hogy a vasbucakohászati technológia vaskihozatala kicsi.

A vassalakok kémiai összetételét első sorban a fayalit kémiai összetétele határozza meg. Tiszta fayalitos salak esetén FeO%=70,6, SiO₂%=29,4. A

salakok azonban nem tisztán fayalitból állnak. Kémiai összetételüket módosítja a kisebb mennyiségben előforduló egyéb ásványos fázisok - szabad wüstit, egyéb olivinek, spinellek, kvarc, leucit – jelenléte, amelyekből a salak SiO₂, CaO, Al₂O₃ alkotói származnak.

A salakok vastartalma azonban – ahogyan az a régészeti feltárásekból származó salakleleteken elvégzett anyagvizsgálatok eredményei alapján kiderült (Török 1995) – nem csupán kétértékű, a wüstitben kötött vas formájában van jelen. A salakminták vastartalma két- és háromértékű vasból tevődik össze, Fe²⁺ és Fe³⁺, amit a vegyelemzések során FeO és Fe₂O₃-ként adnak meg. A háromértékű vas a magnetit (Fe₃O₄=Fe²⁺Fe³⁺₂O₄) vagy a hematit ásványos fázishoz köthető. A háromértékű vas jelenlétére a magyarázat, hogy bár a salak közvetlenül a kialakulásakor egyáltalán nem tartalmaz háromértékű vasoxidot, de a salakban lévő szabad wüstit kétértékű vasoxidja vagy a salakba ágyazódott fémes vasszemcsék elemi vastartalma az évszázadok során, vagy a még a kohászat közben a fűvósik oxidáló atmoszféráján visszaoxidálódhat háromértékű vassá (Török 1999). Az utóbbi okból kifolyólag a kemencesalakok (amelyek a kohósítás során végig a bucakehóba maradnak) Fe₂O₃-tartalma nagyobb, mint a

folyósalakoké (amelyeket a bucakemencéből kicsapolnak) (Török & Gömöri 2002).

Példaként néhány korabeli salakminta kémiai összetételét a **2. táblázat** foglalja össze (csak az 5%-ot meghaladó mennyiségben jelenlévő alkotókra vonatkozóan, 1-9. minta: Dr. Török Béla még nem publikált anyagvizsgálati eredményei – amelyekért e helyen is köszönetét fejezi ki a szerző, 10-14. minta: Gömöri 2000).

Egy adott műhelygödör vonatkozásában a salakminták kémiai összetétele eltérő lehet. A számításokhoz ideális lenne a salakminták átlagos

$$V\% = Fe\%_{\text{érc}} \left(1 - \frac{\frac{100}{Fe\%_{\text{érc}}} - \frac{M_{FeO(OH)}}{M_{Fe}}}{a \cdot \frac{100}{Fe\%_{\text{salak}}} - \frac{M_{FeO}}{M_{Fe}}} \right)$$

(1)

ahol: $Fe\%_{\text{érc}}$ és $Fe\%_{\text{salak}}$ – a már korábban bemutatott vastartalom az ércre és a salakra vonatkozóan

M_x – moláris tömegek

a – a salak Fe_2O_3 tartalmától függő módosító tényező, számítása:

$$a = 1 - \frac{Fe_2O_3\%_{\text{salak}} \left(1 - \frac{2M_{FeO}}{M_{Fe_2O_3}} \right)}{100}$$

(2)

Példaként tegyük fel, hogy az imolai műhely esetén az **1. táblázat** 7. mintájának összetétele megfelel az ott kohósított gypvasérc átlagos kémiai összetételének, és ugyan így a **2. táblázat** 12.

mintájának összetétele megfelel az ott előállított salakok átlagos kémiai összetételének. Milyen vaskihozatalt érthettek el az imolai műhelyben?

Adatok: $Fe\%_{\text{érc}} = 53,0$; $Fe\%_{\text{salak}} = 38,8$; $Fe_2O_3\%_{\text{salak}} = 20,2$

Az a módosító tényező értéke a (2) összefüggés szerint:

$$a = 1 - \frac{Fe_2O_3\%_{\text{salak}} \left(1 - \frac{2M_{FeO}}{M_{Fe_2O_3}} \right)}{100} = 1 - \frac{20,2\% \left(1 - \frac{2 \cdot 72}{160} \right)}{100} = 0,9798$$

A vaskihozatal az (1) összefüggés szerint:

$$V\% = Fe\%_{\text{érc}} \left(1 - \frac{\frac{100}{Fe\%_{\text{érc}}} - \frac{M_{FeO(OH)}}{M_{Fe}}}{a \cdot \frac{100}{Fe\%_{\text{salak}}} - \frac{M_{FeO}}{M_{Fe}}} \right) = 38,8 \left(1 - \frac{\frac{100}{38,8} - \frac{89}{56}}{0,9798 \cdot \frac{100}{20,2} - \frac{72}{56}} \right) \cong 28,3\%$$

Tehát ebben a műhelyben 100kg gypvasércből 28,3kg vasat tudtak előállítani. A kapott értéket összevethetjük az elvégzett kb. 40 rekonstrukciós

kísérlet során elért vaskihozattal, amelynek értéke 15-40% közötti volt (Thiele 2011b).

A műhelyben előállított vas mennyisége

Ha a már ismert vaskihozatal alapján szeretnénk kiszámítani az adott műhelyben előállított vas mennyiségét, akkor szükséges ismerni a műhelyben előállított salak mennyiségét is. Ez egy nagyon bizonytalan adat, ugyanis egy régészeti feltárás során általában nem kerül napvilágra az összes vassalag, amit a műhelyben előállítottak.

Az adott műhelyben előállított vassalag tömegének ismeretében a műhelyben előállított vas mennyisége a következő összefüggés szerint számítható:

$$m_{\text{vas}} = \frac{V\%}{100} \cdot m_{\text{salak}} \quad (3)$$

Példaként tegyük fel, hogy az imolai műhely feltárása során 10t vassalagot találtak. Mennyi vasat állíthattak elő ebben a műhelyben?

Adatok: $m_{\text{salak}} = 10t$; $V\% = 28,3\%$ (az előző számítások alapján)

Az előállított vas mennyisége a (3) összefüggés szerint:

$$m_{\text{vas}} = \frac{V\%}{100} \cdot m_{\text{salak}} = \frac{28,3\%}{100} \cdot 10 = 2,83t$$

Tehát a megtalált salakmennyiség alapján legalább 2,83 tonna vasat állíthattak elő ebben a műhelygödörben.

Adatok:

$$Fe\%_{\text{salak}} = 38,8; Fe_2O_3\%_{\text{salak}} = 20,2, \text{ amelyből a már bemutatott számítás szerint } a = 0,9798$$

A minimálisan szükséges vastartalom a gyepvasércben a (4) összefüggés szerint:

$$Fe\%_{\text{érc,min}} = \frac{100}{\left(a \cdot \frac{100}{Fe\%_{\text{salak}}} - \frac{M_{FeO}}{M_{Fe}} + \frac{M_{FeO(OH)}}{M_{Fe}} \right)} = \frac{100}{\left(0,9798 \cdot \frac{100}{38,8} - \frac{72}{56} + \frac{89}{56} \right)} = 35,35\%$$

A kapott értéket összevetve az imolai műhelyben kohósított gyepvasérc vastartalmával (1. táblázat 6-7 minta), látható azok meghaladják az eredményes kohósíthatósághoz szükséges minimális vastartalmat, tehát kohósíthatók lettek volna. Az 1. táblázat gyepvasérceinek többsége szintén kohósítható lett volna az imolai műhelyben.

Összefoglalás

A cikkben az avar és Árpád-kori vaskohászatot kutató iparrégészeti oldaláról felmerülő két gyakori kérdésre kerestünk választ:

1. Mennyi vasat állíthattak elő az adott feltárt vaskohászati műhelyben?

A gyepvasérc kohósíthatósága

Ha meg szeretnénk határozni, hogy legalább mekkora vastartalmú gyepvasércet lehet elméletileg eredményesen kohósítani (ne a salakba kerüljön az érc teljes vastartalma), akkor ehhez a keletkező salak vastartalmát ismernünk kell. Itt is tudni kell, hogy a vastartalom milyen formában van jelen a salakban (FeO és Fe_2O_3 százalékos mennyisége).

Az adott salakösszetétel esetén a kohósítandó érc minimális vastartalma a következő összefüggéssel határozható meg (a képlet levezetését részletesen ld. Thiele 2011b):

$$Fe\%_{\text{érc,min}} = \frac{100}{\left(a \cdot \frac{100}{Fe\%_{\text{salak}}} - \frac{M_{FeO}}{M_{Fe}} + \frac{M_{FeO(OH)}}{M_{Fe}} \right)} \quad (4)$$

ahol: $Fe\%_{\text{salak}}$ – a salak vastartalma

M_x – moláris tömegek

a – a már megismert, salak Fe_2O_3 tartalmától függő módosító tényező

Példaként tegyük fel, hogy az imolai műhely esetén a 2. táblázat 12. mintájának összetétele megfelel az ott előállított salakok átlagos kémiai összetételének. Legalább mekkora vastartalmú érccel lehetett ebben a műhelyben eredményes a kohászat?

Ha ismert a műhelyben kohósított gyepvasérc átlagos vastartalma, az előállított vassalag vastartalma, illetve a salakban esetlegesen jelen lévő Fe_2O_3 mennyisége, akkor a bemutatott (1) összefüggés szerint meghatározható a vaskihozatal. Ha ismert az előállított vassalag mennyisége, akkor a kiszámított vaskihozatal felhasználásával a (3) összefüggés szerint meghatározható, hogy mennyi vasat állítottak elő a műhelyben.

2. Mekkora vastartalmú gyepvasércet lehet elméletileg eredményesen kohósítani az adott vaskohászati műhelyben?

Ha ismerjük a műhelyben előállított vassalag vastartalmát, illetve a salakban esetlegesen jelen

lévő Fe₂O₃ mennyiségét, akkor a (4) összefüggéssel a kérdés megválaszolható.

A számítási eredmények pontossága természetesen a számításokhoz felhasznált adatok pontosságától függ. Az ezekkel kapcsolatosan a gyakorlatban felmerülő problémákra a cikkben több helyütt is kitért a szerző.

Irodalom

GÖMÖRI J. (2000): Az Avar kori és Árpád-kori vaskohászat régészeti emlékei Pannóniában, Kiadja a Soproni Múzeum Régészeti Gyűjteménye és az MTA VEAB Iparrégészeti és Archeometriai Munkabizottsága, Sopron, 2000.

HECKENAST G., NOVÁKI GY., VASTAGH G., ZOLTAY E (1968): *A magyarországi vaskohászat története a korai középkorban*, Akadémia Kiadó, Bp. 1968, 167-168.

NAVASAITIS J., SELSKIENĚ A., ŽALDARYS G. (2010): The study of trace elements in bloomery iron, *Materials Science*, **16/2** 113-118.

THIELE Á & BÁN K (2010): A bucavaskohászat kora középkori technológiája a megvalósíthatóság tükrében, *BKL Kohászat*, **2010/2**, 7-12.

THIELE Á. (2011a): A földtől a vastárgyig – a bucavaskohászat metallurgiája, *BKL Kohászat*, **2011/1** 1-5.

THIELE Á. (2011b): A koraközépkori direkt acélgártás (bucavaskohászat) technológiájának lehetőségek szerinti reprodukálása és tanulmányozása korszerű műszaki anyagvizsgálati módszerekkel, *Diplomamunka*, 2011. 88-94.

TÖRÖK B. (1995): Chemical and metallographic analysis of iron ores and slags, *Študijné Zvesti Archeologického Ústavu Sav* **31** 279-295.

TÖRÖK B. (1999): Latest technical examinations (1997-1999) of medieval iron slags found in Hungary – metallurgical processes in the medieval bloomery, *Výhodoslovenský Pravek, Special Issue, Archaeometallurgy in the Central Europe*, Archeologický ústav Slovenskej Akadémie Vied Nitra, Košice & Hutnícka fakulta TU Košice, 213-218.

TÖRÖK B. & GÖMÖRI J. (2002): Technical Examination of the Early Medieval Ferrous metallurgical Finds from Hungarian Sites, In: Jerem E., T. Biró K. (eds.) *Archaeometry 98, Proceedings of the 31st Symposium, Budapest (1998)*, BAR International Series **1043 / II** Oxford, 375-381.