

# UNELE CARACTERISTICI ALE ZGURILOR DIN ATELIERELE METALURGICE DACO-ROMANE ȘI PREFEUDALE

Ca urmare a febrei activității arheologice din țară, au fost puse în evidență numeroase noi descoperiri de ateliere metalurgice din antichitate și din epoca prefeudală.

Lucrarea de față caută să adâncească aspectul metalurgic al probelor de zguri și metale colectate din aceste ateliere și datate într-un larg interval de timp, începînd din secolul II și pînă în secolul al XII-lea.

Prin analiza microscopică și chimică a unui bogat material metalurgic, format din minereuri și metale provenind din 10 ateliere, răspîndite pe teritoriul țării în puncte diferite și datate istoric în timpuri diferite, au rezultat cîteva date interesante care ne-au îngăduit să conturăm unele caracteristici comune de interes general al acestor materiale metalurgice.

## I. Repartizarea zgurilor

Probele analizate de noi provin din următoarele puncte și secole:

1. Porolissum, cetate romană, com. Moigrad, jud. Sălaj, sec. II—III.
2. Bologa, castru roman, com. Poieni, jud. Cluj, sec. II—III.

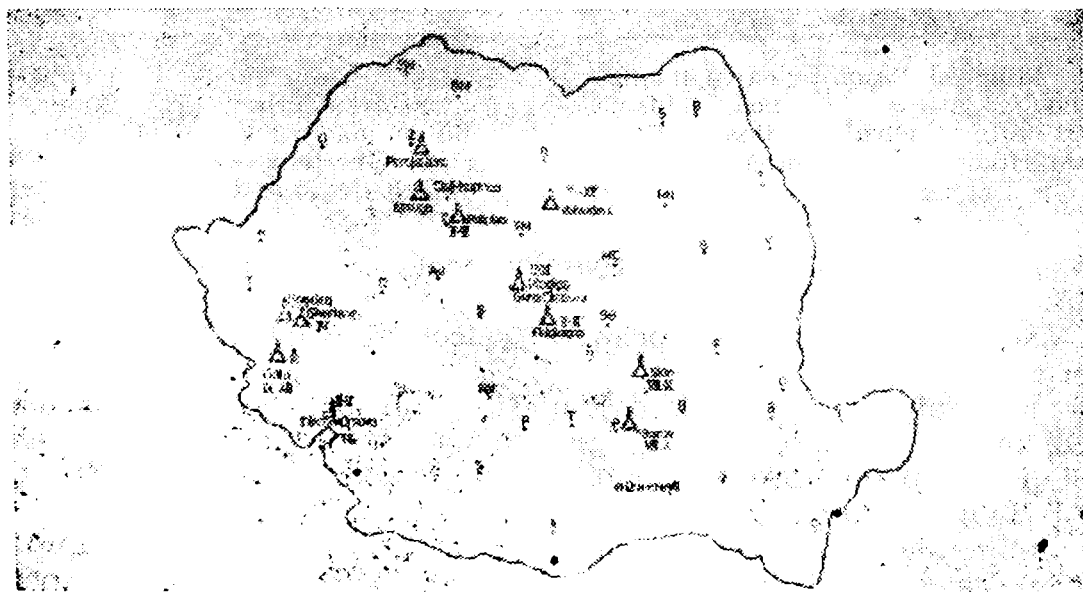


Fig. 1. Harta repartiției în țară a atelierelor metalurgice daco-romane și prefeudale.

3. Turda—Potaissa, aşezare cu exploatări de sare, jud. Cluj, sec. II—III.
4. Mediaş, cetate romană, Gura Cîmpului, jud. Sibiu, sec. II—III.
5. Feldioara—Făgăraş, castru roman, jud. Braşov, sec. II—III.
6. Şoşdea, Valea Bîrzavei, jud. Caraş-Severin, sec. IV.
7. Gherteniş, Valea Bîrzavei, jud. Caraş-Severin, sec. IV.
8. Ilidia, Valea Vicinicului, la sud de Oraviţa, jud. Caraş-Severin, sec. IX—XII.
9. Slon, la nord de Vălenii de Munte, jud. Prahova, sec. VII—X.
10. Bucov, Ploieşti, jud. Prahova, sec. VIII—X.

Schiţa geografică a ţării (fig. 1) indică orientativ cele 10 localităţi în care s-au găsit probele de zguri, metale şi minereuri.

## II. Natura mineralogică a minereului

a. În cazul metalurgiei fierului s-au folosit ca materii prime două tipuri de minereuri de fier:

— Limonitul,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , de natură diagenetică sau sedimentară (fig. 2).

— Magnetitul,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , aluvionar, de geneză metasomatică, din zona zăcămintelor de la Ocna de Fier, Mina Amelia (fig. 3).

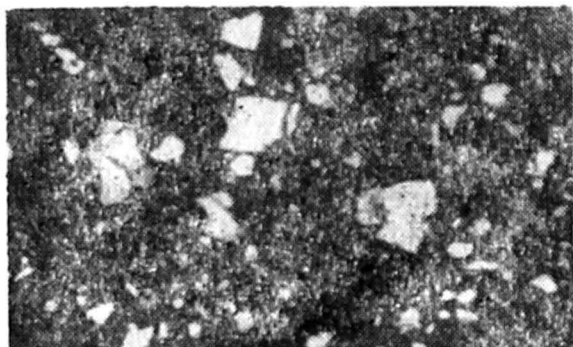


Fig. 2. Minereu limonit (negru) în amestec cu fragmente de cuarţ, feldspat, cuarţit (alb). Castrul Feldioara—Făgăraş. Mărit de 30×. Lumină transmisă.

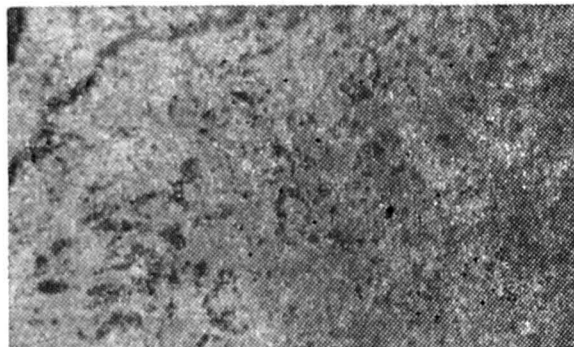


Fig. 3. Minereu magnetitic (cenuşiu-alb, centrul transformat prin oxidare parţială în maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (alb, periferic). Gherteniş—V. Bîrzavei, Reşiţa. Mărit de 50×. Lumină reflectată.

b. În cazul metalurgiei neferoaselor, materia primă este mai diversificată:

— sulfurile polimetalice primare: calcopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ), galenit ( $\text{PbS}$ ), sfalerit ( $\text{ZnS}$ );

— mineralele din zona de oxidaţie a sulfurilor: cuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), tenorit ( $\text{CuO}$ ), malachit ( $\text{Cu}_2[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ ) pentru cupru; cerussit ( $\text{PbCO}_3$ ), anglesit ( $\text{PbSO}_4$ ) pentru plumb; smithsonit ( $\text{ZnSO}_4$ ), respectiv calamina ( $\text{Zn}_4[(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) pentru zinc;

— mineralele din zona de cementaţie a sulfurilor primare: cupru nativ ( $\text{Cu}$ ), calcosinul ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), covelinul ( $\text{CuS}$ ), bornitul ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), pentru cupru;

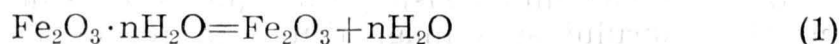
— pentru obținerea staniului metalic s-a folosit ca minereu cassiteritul ( $\text{SnO}_2$ ), un produs natural de geneză pegmatitică-pneumatolitică.

### III. Procesul metalurgic

Acesta constă în reacții de reducere și de zgurificare a minereului la temperaturi înalte, plecând — în cazul fierului — de la un amestec („sarjă”) de minereu, fondant, reducător, la care se adaugă un generator de căldură, în cazul de față tot cărbunele de lemn (mangalul).

Fazele de reacție sînt:

a. Încălzirea sarjei și disociația termică a limonitului cu formarea hematitului ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ):



b. Urmează apoi, prin creșterea temperaturii, o disociație termică a hematitului cu transformarea lui în magnetit și degajare de oxigen:

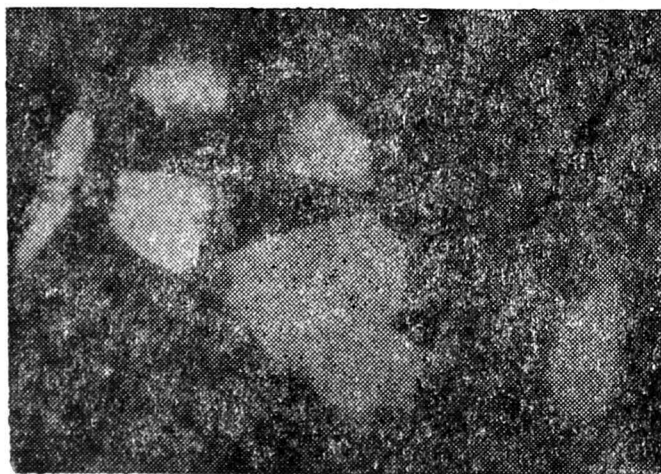


Fig. 4. Minereu cu calcopirit (alb) și sferit (cenușiu în granulele albe), dintr-o zgură parțial intrată în reacție (fond cenușiu-negru). Cetatea Porolissum. Mărit de 100×. Lumină reflectată.

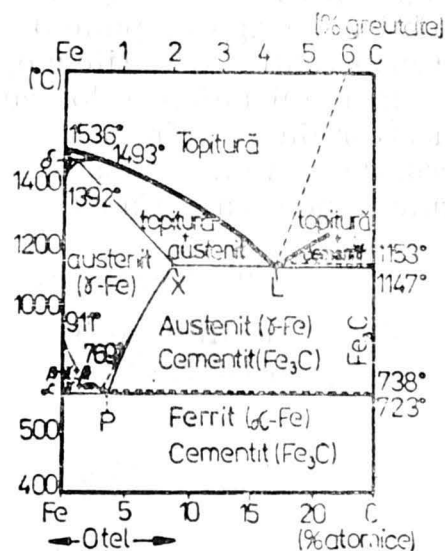
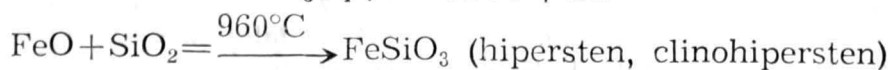
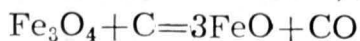


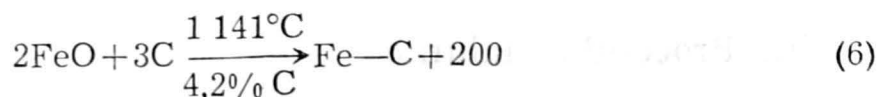
Fig. 5. Diagrama de faze Fe-C (după Ruer-Goerens etc.)

Fig. 5. Diagrama de faze Fe—C (după Ruer-Goerens etc.).

c. Acum intră în scenă fondantul care în toate cazurile este bioxidul de siliciu, sub diferitele sale forme ca de ex. cuarț, cuarțit, sillex etc. Acesta intră în reacție cu magnetitul pentru a da naștere la silicații de fier bivalent în prezența carbonului reducător, în următoarele trei etape:



Acești silicați împreună cu FeO (wüstitul) formează topituri și deci mediul propice pentru reducerea în continuare a compușilor de fier pentru a genera fierul metalic ca aliaj binar de fier și carbon după ecuația:

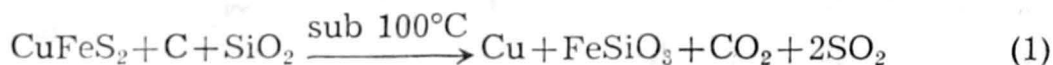


Aliajul interstițial Fe—C are punctul eutectic situat la  $1\ 147^\circ\text{C}$  și un conținut de carbon de  $4,2\%$  (compoziție eutectică), cu  $389^\circ\text{C}$  mai coborât decât al fierului pur ( $1\ 536^\circ\text{C}$ , fig. 4/6).

În final se ajunge la un sistem de faze distincte sub raport chimic, formate din olivin, piroxeni, fier-carbon dar totodată destul de vâcos ca să nu fie posibilă o separare completă a componentilor. Această realitate se observă clar din coexistența în zguri atât a silicaților olivino-piroxenici cât și a fierului și a magnetitului în forme dendritice sau de sferule (fig. 6—8).

Fig. 6 și 7 sînt reprezentative și generale în ilustrarea acestor compoziții și structuri-texturi specifice pentru metalurgia vremurilor trecute. Fig. 8 prezintă aceeași situație dar în lumină transmisă printr-o secțiune subțire de zgură, punînd în evidență formele prismatice ale silicaților transparenți și dendritele opace de fier-carbon sau magnetit.

În cazul neferoaselor cupru, plumb, zinc și staniu, reacțiile de zgurificare-reducere rămîn în principiu aceleași, variază doar condițiile de lucru, devenite mai ușoare din cauza temperaturilor de lucru mult mai scăzute la neferoase. Ca exemplu redăm reacția la calcopirit:



Zgura rezultată este tot olivino-piroxenică, feroasă. Reacții analoge au loc și în cazul minereului prezent ca oxid, carbonat etc.

#### IV. Chimismul zgurilor

Din datele de analiză chimică a cinci zguri provenind din diferite ateliere din antichitate (tabel 1) rezultă un conținut de silice  $\text{SiO}_2$  mai

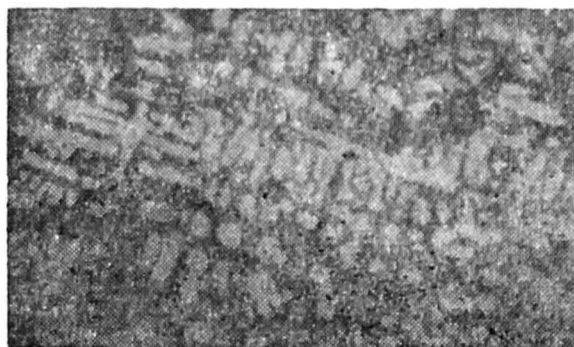


Fig. 6. Fier și magnetit dendritic și globular (alb) într-o zgură olivino-piroxenică (cenușiu și negru). Castrul Feldioara — Făgăraș. Mărit de  $150\times$ . Lumină reflectată.

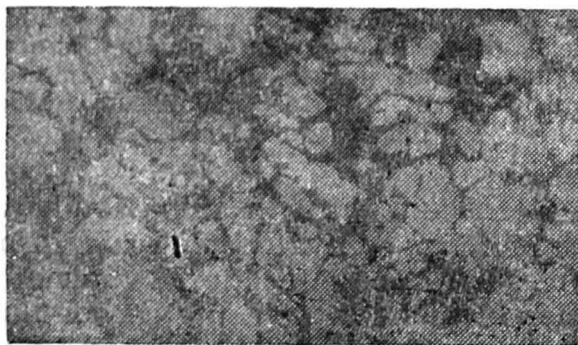


Fig. 7. Fier și magnetit în agregate dendritice (alb) incluse într-o matrice de silicați de fier (negru-gri). Castrul Feldioara — Făgăraș. Mărit de  $150\times$ . Lumină reflectată.

mic decât cel necesar transformării integrale a fierului în olivin-piroxen (19—25°). Aceasta înseamnă că rămîne o cantitate de fier metal necombinată, inclusă în zgură în formă de element, fapt confirmat pe cale microscopică (fig. 6—8).

Din datele aceluiași tabel 1 se mai vede că în componența zgurilor mai intră cantități subordonate de Mg, Mn, Ca și alcaline, după cum și

Tabel 1

## Compoziția chimică a zgurilor în % greutate

Oxizi %	1 668/P	2 678/P	3 684/P	4 Z <sub>1</sub>	5 Z <sub>3</sub>
SiO <sub>2</sub>	23,69	26,74	0,24	29,65	15,39
TiO <sub>2</sub>	0,16	0,26	19,56	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,57	6,19	5,66	10,28	6,32
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47,55	59,73	65,92	53,61	68,48
MnO	0,25	0,75	0,21	0,13	0,65
MgO	1,17	0,92	0,77	0,40	1,20
CaO	9,76	3,95	4,23	3,22	3,64
Na <sub>2</sub> O	0,40	0,34	0,20	1,20	0,92
K <sub>2</sub> O	3,00	0,49	1,14	1,48	1,20
S	0,41	1,40	0,51	0,01	0,03
Σ	92,96	100,73	98,43	99,98	98,83
FeO	42,80	53,76	59,33	48,30	62,0
total	32,25	42,09	45,07	48,24	61,62
Fe „	—	—	—	—	—
P. C.	—	—	—	—	1,08

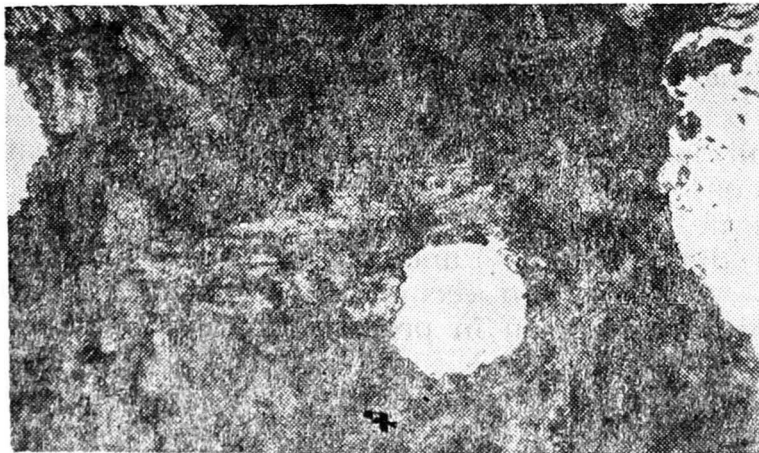


Fig. 8. Zgură olivino-piroxenică cu textura încrucișată (cenușiu de diferite nuanțe, cu sau fără clivaj). Pori (alb) de diferite mărimi. Fier și magnetit dendritic (negru) incluse în matrice de silicați. Mărit de 30×. Lumină transmisă.

cantități remarcabile de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sub 10%). Metalele bivalente amintite mai sus substituie diadoc h fierul bivalent din fayalit și hipersten. În anumite cazuri, același rol le revine și elementelor alcaline. La rîndul său aluminiul poate substitui parțial siliciul în configurația sa tetraedrică. În toate cazurile, substituirea are loc de preferință în rețeaua piroxenică, mai adecvată prin posibilitățile pe care le oferă o structură de inosilicați

sau catenară, comparativ cu cea de nesilicați ai olivinului fayalit. Se formează în consecință piroxeni de tip augitic cu aluminiu în rețea sau piroxeni de tip akmitic cu alcaline.

În final vor apare în zguri, în cantități preponderente, compuși olivinici, în speță fayalit și compuși piroxenici, hipersten și clinohipersten (respectiv ferrosilit și clinoferrosilit, după nomenclatura uzuală în metalurgie), iar în cantități subordonate se vor putea forma piroxeni de tip augitic sau (și) akmitic.

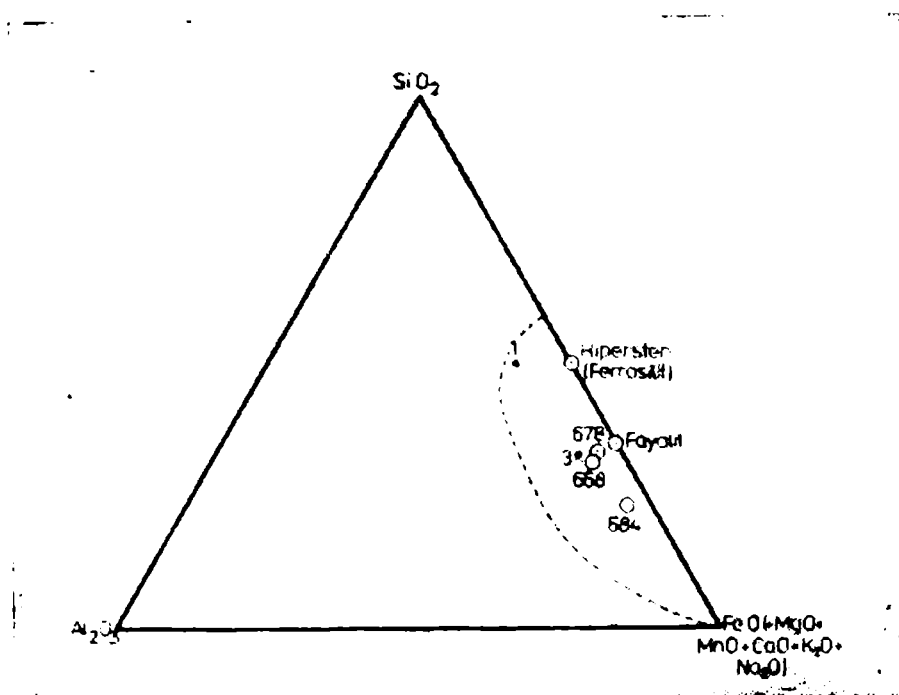


Fig. 9. Diagrama ternară a zgurilor metalurgice daco-romane și prefeudale.

Interpretând datele de analiză chimică (tabel 1) în această accepțiune, rezultă trei coordonate reprezentative:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{FeO}$  pentru zgurile analizate, care ne permit reprezentarea grafică (fig. 9) a celor 5 zguri, pe baza valorilor din tabelul 2. Punctele rezultate se situează în diagrama ternară  $\text{SiO}_2$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{FeO}$  în vecinătatea laturii  $\text{SiO}_2$ — $\text{FeO}$  ca urmare a rolului decisiv pe care îl au în procesul metalurgic minereul de fier și fondantul silicios.

Tabel 2.

Coordonatele ternare ale zgurilor

Oxizi % molare	1 668/P	2 678/P	3 684/P	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>
$\text{SiO}_2$	31,4	33,0	25,0	49,32	32,02
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5,0	5,0	4,0	10,08	7,28
$\text{FeO} +$ $\text{MnO} + \text{etc.}$	63,6	62,0	71,60	40,60	60,70
$\Sigma$	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
%Fe în exces	28,0	26,0	42		21,4



Analiza chimică a unui eșantion de bronz de la Porolissum (proba 129/1980, P.) pune în evidență atât componenții normali ai bronzului, deci cuprul și staniul cât și elementele plumb și zinc care sînt elementele însoțitoare naturale sau paragenetice ale cuprului (tabel 3). Acest fapt ne îndreptățește să afirmăm cu certitudine că minereul folosit la Porolissum derivă din unul din zăcămintele plimetalice din regiune.

Tabel 3

Compoziția bronzului de la Porolissum

Elemente:	Cu	Sn	Pb	Zn	Ag	As	Sb
%	61,32	10	11,28	1,38	0,3	0,3	urme

## V. Calitatea metalului

Din cauza separărilor incomplete ale produselor de reacție: Fe—C, magnetit, silicați, rezultă un fier brut care trebuie prelucrat în continuare și va fi supus astfel la tratamente termice, chimice și mecanice ulterioare. Prin aceste prelucrări se urmărește varierea conținutului de carbon din compoziția metalului cât și îndepărtarea cât mai completă a zgurii încorporate, formată din silicații olivio-piroxenici amintiți mai sus, la care se mai adaugă numeroase incluziuni de cărbune de lemn și de fondant în exces (fig. 10).



Fig. 10. Fier brut, granular (alb) cu numeroase impurități de grafit, cementit, fragmente de zgură (negru și cenușiu). Cetatea Porolissum. Mărit de 150 $\times$ . Lumină reflectată.

## VI. Prelucrarea fierului brut

Prin prelucrarea aliajului Fe—C se obțineau sorturile: oțel, fier moale (forjabil) și fonte albe sau negre, avînd fiecare sort proprietăți caracteristice și domenii de aplicație bine cunoscute.

Prelucrarea fierului implica o muncă laborioasă cît mai ales o experiență și o pricepere deosebită de specialist. Meseria de *faur* era dificilă și dobîndirea tuturor cunoștințelor necesare stăpînirii ei cerea timp și mai ales o experiență moștenită din tată în fiu, ca orice îndeletnicire empirică, cultivată în limitele unor bresle.

## VII. Domeniile de prelucrare

Din vastul domeniu de aplicare a metalurgiei fierului, cunoscut la noi prin nenumăratele vestigii și probe grăitoare culese și păstrate cu grijă de arheologi de pe întreg teritoriul țării, se vede că străvechii fauri știau să se achite cu competență și dăruire în arta producerii, a valorificării fierului și a aliajelor neferoase.

Utilizările din antichitate și epoca prefeudală sînt multiple și pretențioase, dovedindu-se astfel atît calitățile superioare și specifice ale metalului produs în atelierele din vechime cît și predominarea cantitativă a fierului asupra neferoaselor în următoarele trei domenii:

1. Obiecte casnice: cuțite, tacîmuri, piroane, cuie, caiele, ace, țîțîni, închizători etc.
2. Unelte agricole și artizanale: seceri, coase, pluguri, grape, ciocane, nicovale, baroase, undițe, dălți etc.
3. Arme de luptă: săbii, spade, săgeți, vîrfuri de lănci etc.

\*  
\*   \*  
\*

Procedeul metalurgic de reducere-zgurificare aplicat în antichitate și în prefeudal era simplu, universal și ușor de realizat prin utilizarea unei părți a minereului de fier pentru formarea topiturii de silicați fuzibili la temperaturi relativ scăzute (1 200°C) și pentru elaborarea fierului metalic brut din restul minereului.

Metoda a rămas valabilă multe secole de-a rîndul. Noi am regăsit-o neschimbată pînă în secolul XII, constatînd astfel continuitatea acestor îndeletniciri metalurgice pe meleagurile carpato-dunărene-pontice.

Aceași metodă a zgurificării olivino-piroxenice se aplica și la minereurile neferoase de cupru, plumb, zinc și staniu, doar cu unele variații tehnice, adaptate la specificul acestora și anume: operarea reacțiilor de reducere-zgurificare în creuzete ceramice refractare așezate în serie în cuptoare orizontale, cu vatră și boltă.

Un rol deosebit de important în ansamblul operațiilor metalurgice revine fazei de prelucrare a fierului brut în vederea realizării unor sortimente variate și de calitate, solicitate în trei domenii principale: casnic, agricol-artizanal și militar.



## BIBLIOGRAFIE

1. Valeriu Cazacu, *Substance minerales et techniques minères utilisées dans l'espace Carpato-Danubien de la haut antiquité à la periode des migrations*, Proceedings of the 16 International Congress of the History of Science. A. Scientific Sections. Bucharest 1981.
2. Maria Comşa, *Cultura materială veche românească. Așezările de la Bucov-Ploiești*. sec. VIII—X. Teză de doctorat, București, 1978.
3. Ion Glodariu, Eugen Iaroslavschi, *Civilizația fierului la Daci*, Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1979.
4. Wilhem Hinz, *Silikate*, I, Berlin, 1971.
5. Hütte, *Taschenbuch für Eisenhüttenleute*, Berlin, 1930.
6. Elizbieta Rosek, *The Investigation of the iron-sponge fragments from Burgenland*, Wissenschaftliche Arbeit aus Burgehland, 58, 71, Eisenstadt, 1977.
7. S. Olteanu, N. Neagu, D. Șeclăman, *La technologie de la réduction du minerai de fer et la problème de la continuité historique sur le territoire de la Roumanie pendant le I-er millénaire n.e.* Proceedings of the 16 International Congress of the History of Science. A. Scientific Sections, Bucharest 1981.
8. Eugen Stoicovici, *Activități metalurgice la Porolissum (Moigrad)*, j. Sălaj, în *Acta MP*, VI, 1982.

**QUELQUES CARACTÉRISTIQUES DES SCORIES DES ATELIERS  
MÉTALLURGIQUES DACO-ROMAINES ET PREFÉODAUX**

(Résumé)

Parmi les nombreuses découvertes archéologiques réalisées récemment sur le territoire de notre pays, on compte même les 10 localités spécialisés en activités métallurgiques mentionnés dans le travail exposé. Les ateliers métallurgiques envisagés ont été daté comme appartenant à l'intervalle d'entre et le douzième siècle et elles se trouvent à Porolissum, Bologa, Turda, Mediaș, Feldioara, Șoșdea, Gherteniș, Ilidia, Bucov et Slon.

En ce qui concerne la métallurgie du fer, les matières premières employées ont été, premièrement, des concrétions limmoniteux formés par l'oxidation des sulfures polymétalliques trouvés à la surface (nommés „le chapeau de fer“), ou au deuxième rang, les concrétions ferrugineaux-grezende limmonite des sables sédimentaux.

Les sources de matières premières limmoniteux, riches en fer, se trouvent dans la proximité des ateliers.

Au cas des localités Șoșdea et Gherteniș de la vallée de Birzava on a employé la magnetite d'origine métasomatique, originaire des environs de la localité de Ocna de Fier, apporté comme granier alluvionnaire.

Dans ce millénaire activité métallurgique, le processus principal de la métallurgie du fer et des nonferreux consiste dans la réduction de minerai simultanément avec la transformations d'une partie du même minerai dans le scorie silicieux avec des nombreuses inclusions de dentrites métalliques ou magnetitique.

Pas de fer brut obtenu par ce processus était soumis à des traitements thermique, chimiques et mécaniques qui le transformaient dans des variétés d'acier, de fer forge et de fontes utilisables dans les domaines domestiques, agricole-artisanal et militaire.

Dans la métallurgie des nonferreux, les minerais polymétalliques provenant des zones d'oxidation, cementation des gisements et après leur réduction et transformation on obtenait — dans les creusets réfractaires et dans des fourneaux à réverbération — les éléments Pb, Zn, Sn, Cu, ou des alliages de bronze en mélange avec Zn et Pb.