

KAI KURIŲ II–XIII a. GELEŽIES DIRBINIŲ CHEMINĖS ANALIZĖS DUOMENYS

JONAS STANKUS, AUŠRA SVEIKAUSKAITĖ, ALGIRDAS SELSKIS,
EIMUTIS MATULIONIS

IVADAS

Tyrinėjant senuosius geležies dirbinius, be metalografinių, yra svarbūs ir jų cheminės sudėties tyrimai. Pagal dirbiniuose esančius anglies, mangano, fosforo, silicio ir kitų elementų kiekius iš dalies (kartu su kitų tyrimų rezultatais) galima spręsti, kokiam regione galėjo būti pagamintas dirbiny, kokios sudėties balų rūda buvo naudojama geležies gamybai, kokio galėjo būti technologiniai parametrai rudnėje.

Nemaža dalis įvairiuose Lietuvos regionuose rastų bei skirtingais laikotarpiais datuojamų geležies dirbinių buvo tyrinėti metalografiškai, tačiau cheminė dirbinių sudėtis iki šiol tirta palyginti nedaug. Tik keliuose lenkų mokslininko J. Piaskowskio darbuose yra minimi baltiškieji dirbiniai ir pateikiama I a. pr. Kr. – VIII a. po Kr. dirbinių iš Pietų ir Rytų cheminė sudėtis (Piaskowski, 1965; 1989). Geležies dirbinių iš kitų Lietuvos sričių cheminė analizė iki šiol nebuvo atlikta.

Tyrimams pasirinkti II–IV, V–VIII ir IX–XIII a. geležies dirbiniai iš įvairių Vakarų, Vidurio ir Rytų Lietuvos vietovių. Iš Vakarų Lietuvos vietovių ištirta 13 dirbinių, iš Vidurio – 9, iš Rytų – 5 dirbiniai ir 1 geležies kritė (geležies žaliava).

Šio darbo tikslas – iširti ir palyginti skirtingais laikotarpiais datuojamų bei skirtinguose Lietuvos regionuose rastų geležies dirbinių cheminę sudėtį, tyrimo duomenų pagrindu trumpai charakterizuoti naudotą balų rūdą bei pabandyti nustatyti, ar konkretūs dirbiniai gaminti vietoje, ar importuoti.

TYRIMŲ METODIKA

Bendroji geležies dirbinių (kartu su juose esančiais šlako intarpais) elementų sudėtis (P, Mn, Si) nustatyta optinės emisinės spektroskopijos metodu, naudojant nuolatinės srovės plazmos emisinį spektroskopą „Beckman SpectraSpan VI“. Elementų spektro linijos pasirinktos pagal rekomendacijas, pateiktas ARL Ecublens firmos leidinyje (Foetisch, 1984).

Fosforo kiekis metalinėje matricoje nustatytas rentgeno mikroanalizės metodu, naudojant mikroskopą – mikroanalizatorių JXA–50A.

Anglies kiekis bandiniuose nustatytas analizatoriumi AH–7560 automatinio kulonometrinio titravimo būdu, prieš tai sudeginant bandinį deguonies sraute 1300°C temperatūroje. Vienam dirbiniui buvo atliekami mažiausiai trys anglies kiekio matavimai. 1-oje lentelėje yra pateikiamos iš gautų duomenų išvestos vidutinės reikšmės, išskyrus tuos atvejus, kai trijuose to paties dirbinio bandiniuose anglies kiekis labai skyrėsi (tuomet lentelėje pateikiamos didžiausia ir mažiausia reikšmės)¹.

Fosforo ir silicio pasiskirstymas šlake ir metalinėje matricoje nustatytas registruojant jų charakteringą rentgeno spinduliavimą, sužadintą skenuojant bandinio paviršių elektronų pluošteliumi. Atskirų šlako intarpų sudėtis nustatyta iš vaizdų, gautų išsklaidytų elektronų sraute bei atitinkamų elementų charakteringuose rentgeno $K\alpha$ spinduliuose.

TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Cheminės sudėties tyrimų rezultatai pateikti 1 lentelėje ir 1 pav.

Vienas iš svarbiausių elementų, esančių geležinių dirbinių sudėtyje ir lemiančių jų mechanines savybes, yra anglis. Anglies kiekis geležyje priklauso nuo jos įanglinimo laipsnio redukcijos metu (rudnėje) ir nuo jau nukaltų dirbinių įanglinimo (jei tai buvo atliekama). Geležies įanglinimo rudnėje procesas yra sudėtingas ir priklauso nuo daugelio tarpusavyje glaudžiai susijusių faktorių: nuo įkrovos sudėties (medžio anglių kokybės ir kiekio, naudojamos rūdos cheminės sudėties, pvz., joje esančio fosforo kiekio, nuo to, ar buvo naudojamos papildomos medžiagos – flusai), redukuojančių dujų sudėties (CO ir CO₂ santykio dujose), rudnėje pasiektos temperatūros, slėgio, į rudnę patenkančio oro kiekio ir kt. (Schürmann,

¹ Tyrimus atliko dr. A. Petrauskas (Chemijos institutas)

1958). Kadangi šie parametrai įvairiose rudnės vietose paprastai skiriasi (pvz., dujų sudėtis ties oro padavimo anga bei rudnės viršutinėje dalyje), natūralu, kad redukuojama geležis dažnai įsianglindavo netolygiai. Įanglinant jau nukaltus dirbinius taip pat buvo svarbu temperatūra ir dujų sudėtis. Šiuo būdu įsianglinti galėjo daugiausia tik gaminio paviršius.

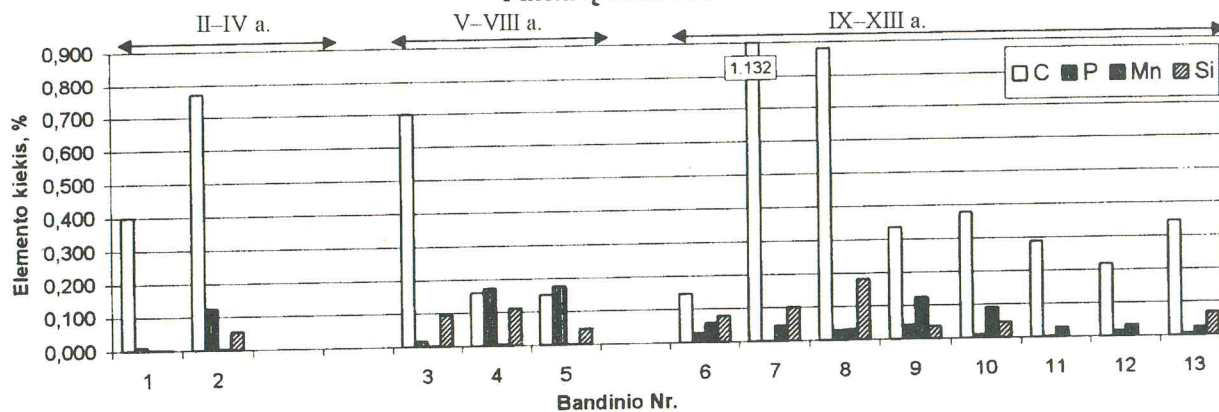
Daugelyje tirtų dirbinių aptiktas anglies kiekis siekia nuo ~0,1 iki ~0,8 proc. Kai kuriuose dirbiniuose (12, 20 ir 23 bandiniai) pastebėtas labai netolygus anglies kiekio pasiskirstymas (didžiausia ir mažiausia reikšmės pateiktos 1-oje lentelėje, o diagramoje (1 pav.) pateikta vidutinė reikšmė). Tik IX–XIII a. kalavijo iš Bikavėnų geležtėje (7 bandinys) anglis siekia 1,132 proc.

1 l e n t e l ė. Tirtų geležies dirbinių metrika, technologija ir cheminė sudėtis

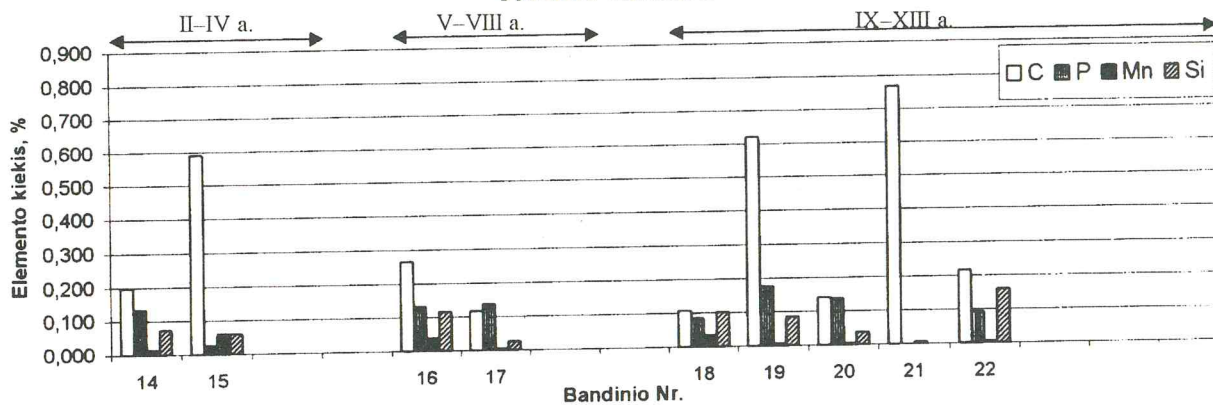
Ana- lizės Nr.	Vietovė	Dirbinys	Techno- logija	Elementų kiekiai, %		Mn	Si
1	2	3	4	5	6	7	8
Vakarų Lietuva							
<i>II–IV amžiai</i>							
1.	Akmeniai	įmovinis kirvis	PK*	0,401	0,010	0,003	0,002
2.	Palanga	įmovinis kirvis	PK	0,771	0,125	0,005	0,053
<i>V–VIII amžiai</i>							
3.	Pagrybis	įmovinis kirvis	MP	0,700	0,018	0,003	0,094
4.	Poežeris	kalavijas	3J	0,159	0,172	0,005	0,112
5.	Reketė	ietigalis	MG	0,149	0,176	0,003	0,046
<i>IX–XIII amžiai</i>							
6.	Apuolė	peilis	IA	0,145	0,028	0,059	0,079
7.	Bikavėnai	vienašmenis kalavijas	PK	1,132	0,001	0,046	0,101
8.	Laiviai	vienašmenis kalavijas	MP	0,881	0,029	0,032	0,183
9.	Nikėlai	dviašmenis kalavijas	PR	0,337	0,043	0,125	0,038
10.	Palanga	peilis	2J	0,380	0,009	0,090	0,046
11.	Palanga	vienašmenis kalavijas	PK	0,290	0,003	0,028	0,000
12.	Stragnai	vienašmenis kalavijas	IA	0,101–0,355	0,016	0,033	0,000
13.	Upyna	peilis	MP	0,345	0,006	0,023	0,070
Vidurio Lietuva							
<i>II–IV amžiai</i>							
14.	Beržai	siauraašmenis kirvis	IA	0,198	0,133	0,013	0,073
15.	Sargėnai	įmovinis kirvis	2J	0,590	0,023	0,061	0,060
<i>V–VIII amžiai</i>							
16.	Eiguliai	įmovinis kirvis	2J	0,266	0,132	0,037	0,116
17.	Račiai	įmovinis kirvis	3J	0,117	0,137	0,004	0,025
<i>IX–XIII amžiai</i>							
18.	Bubiai	peilis	3J	0,108	0,083	0,034	0,102
19.	Lieporiai	vienašmenis kalavijas	IA	0,620	0,178	0,005	0,083
20.	Valdamai	peilis	MG	0,084–0,201	0,136	0,003	0,038
21.	Valdamai	vienašmenis kalavijas	MP	0,769	0,000	0,005	0,000
22.	Titvydiškė	peilis	3J	0,217	0,092	0,005	0,160
Rytų Lietuva							
<i>II–IV amžiai</i>							
23.	Petrašiūnai	geležies kiritė	MGP	0,602–1,079	0,064	0,082	0,858
24.	Gružų miškas	siauraašmenis kirvis	PK	0,111	0,101	0,002	0,084
25.	Voropniškės	siauraašmenis kirvis	PK	0,135	0,103	0,003	0,216
<i>V–VIII amžiai</i>							
26.	Pamūšis	siauraašmenis kirvis	PK	0,068	0,084	0,005	0,302
27.	Versekėlė	siauraašmenis kirvis	PK	0,108	0,085	0,003	0,000
<i>IX–XIII amžiai</i>							
28.	Nemenčinė	peilis	IA	0,179	0,099	0,003	0,136

* MG – geležis monolitas; MP – plienas monolitas; PK – „paketas“; IA – įanglinta; 2J – dviejų juostų suvirinimas; 3J – trijų juostų suvirinimas; PR – plieno ašmenų privirinimas.

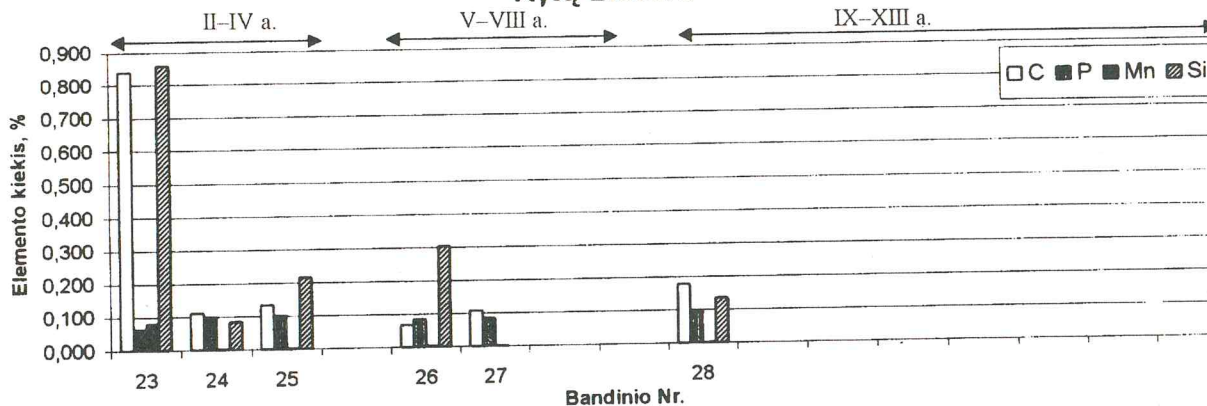
Vakarų Lietuva



Vidurio Lietuva



Rytų Lietuva



1 p a v. C, P, Mn ir Si kiekiai II-IV, V-VIII ir IX-XIII a. dirbiniuose iš Vakarų, Vidurio bei Rytų Lietuvos. *Braižė A. Sveikauskaitė.*

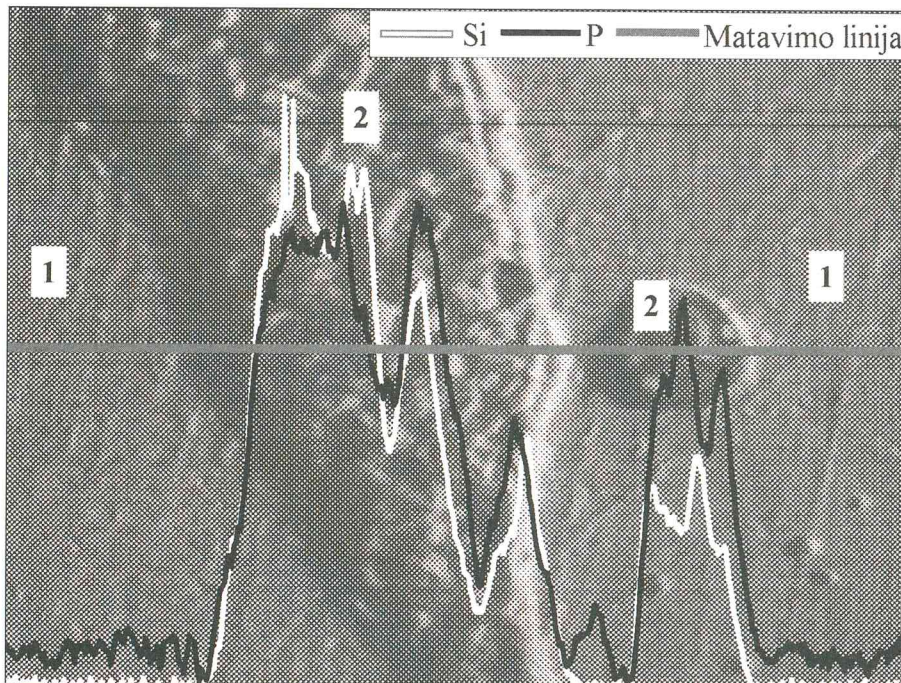
Kitas geležį lydintis elementas – fosforas – taip pat turi didelę reikšmę geležies mechaninėms savybėms, t.y. padidina geležies kietumą, bet sumažina plastiškumą ir kartu padidina jos trapumą.

Termodinaminiai skaičiavimai rodo, kad rudnėje esantis P_2O_5 900°C temperatūroje gali būti redukuojamas iki laisvo P, kuris gali patekti į geležį. Fosforo kiekį geležyje sąlygoja tiek P_2O_5 kiekis rūdoje, tiek ir dujų sudėtis (jų redukcinės savybės). Akivaizdu, kad redukuojant mažai fosforo turinčias rūdas, į geležį gali patekti tik nedidelis jo kiekis. Tačiau redukuojant daugiau fosforo turinčias rūdas, šio elemento kiekis geležyje labai priklauso nuo rudnėje esančių dujų sudėties ir temperatūros. α -Fe modifikacija pasižymi tuo, kad joje gali ištirpti labai mažas anglies ir gana didelis fosforo kiekis. Ištirpęs fosforas išplečia šios modifikacijos stabilumo ribas ir kartu užkerta kelią tolesniam išsianglinimui. γ -Fe modifikacijoje gali ištirpti žymiai daugiau anglies negu α -Fe modifikacijoje, o fosforo tirpumas austenite yra mažas; taigi šiuo atveju fosforas nebestabdo tolesnio austenito išsianglinimo. Kadangi α -Fe perėjimo į γ -Fe modifikaciją temperatūra yra 910° C, t. y. labai artima fosforo oksido redukcijos pradžios temperatūrai, tai iš tos pačios rūdos gali susidaryti ir daug fosforo ir mažai anglies turintis feritas, ir sąlyginai nedaug fosforo, tačiau daugiau anglies turintis austenitas. Kartais gali susidaryti netgi abi fazės kartu. Tuo iš dalies yra aiškinamas netolygus fosforo ir anglies pasiskirstymas kai kuriuose bandiniuose (Schürmann, 1958).

2 pav. yra pateiktas fosforo ir silicio pasiskirstymas siauraašmenio kirvio iš Gruzų miško (Rytų Lietuva, II–IV a.) bandinyje. Fone matome pjūvio vaizdą, gautą išsklaidytų elektronų sraute. Fazė, pažymėta Nr. 1, yra metalinė bandinio dalis, o Nr. 2 – šlako intarpai. Judant elektronų pluošteliai pažymėta tiesia linija per šias skirtingas fazes buvo gautos fosforo (tamsi) bei silicio (šviesi) kiekių kitimo kreivės. Matyti, kad fosforo yra tiek metalinėje matricoje, tiek ir šlako intarpe (pastarajame fosforo kiekis ypač išauga).

Todėl fosforo kiekis buvo nustatytas ne tik visame bandinyje, jį ištirpinus, bet ir rentgeno mikroanalizės metodu matuotas trijuose metalinės bandinio matricos taškuose. Nustatyta, kad daugelyje bandinių šiuo būdu nustatytas fosforo kiekis yra artimas tam kiekiui, kuris buvo gautas ištirpinus visą bandinį. Tačiau kai kuriuose bandiniuose pastebėtas didelis fosforo išsidėstymo netolygumas. Pvz., kalavijo iš Poežerio (Vakarų Lietuva, V–VIII a.) bandinyje fosforo kiekis kito nuo 0,1 iki 0,3 %, o siauraašmenio kirvio iš Voropniškių (Rytų Lietuva, II–III a.) net nuo 0,05 iki 1 proc.

Vakarų Lietuvos II–IV a. ir V–VIII a. dirbiniuose bendras fosforo kiekis siekia nuo 0,010 iki 0,176 proc. (aritmetinis vidurkis 0,100 proc.). Tuo tarpu Vakarų Lietuvos IX–XIII a. dirbiniuose fosforo yra gerokai mažiau – nuo 0,001 iki 0,043 proc. (aritmetinis vidurkis – 0,017 proc.). Jeigu toks fosforo kiekio sumažėjimas būtų vienos vietovės dirbiniuose, galima būtų manyti, kad IX–XIII a. buvo pradėtas eksploatuoti



2 p a v. Silicio ir fosforo pasiskirstymas siauraašmenio kirvio iš Gruzų miško (Rytų Lietuva, II–IV a.) bandinyje. Didinimas 1000 kartų. Nuotrauka A. Sveikauskaitės

kitas, mažiau fosforo turintis balų rūdos telkinys. Tačiau šiuo atveju, kai toks pokytis apima visą Vakarų Lietuvos teritoriją, galima daryti prielaidą, kad sumažėjęs fosforo kiekis dirbiniuose rodo pakitusią geležies lydymo technologiją. Tačiau šiam teiginiui patvirtinti reikalingi gilesni ir platesni tyrimai.

Vidurio ir Rytų Lietuvos dirbiniuose fosforo kiekis sudaro nuo 0 iki 0,178 % (aritmetinis vidurkis 0,100 proc.). Įdomu fosforo kiekį palyginti dirbiniuose iš Valdamų (Vidurio Lietuva, IX–XIII a.): peilio geležinėje geležtėje fosforo kiekis siekia 0,136 proc., o plieninėje kalavijo geležtėje jo visai nėra. Tačiau palyginus anglies kiekį šiuose ir kituose Vidurio Lietuvos dirbiniuose galima pastebėti aiškią koreliaciją tarp fosforo ir anglies kiekių: daugiau fosforo turintys bandiniai turi mažiau anglies (14, 16, 17, 18, 20, 22 bandiniai) ir, atvirkščiai, mažiau fosforo turintys bandiniai turi daugiau anglies (15 ir 21 bandiniai). Šie duomenys patvirtina galimą skirtingą geležies įsianglinimo eigą priklausomai nuo fosforo kiekio rūdoje ir nuo redukuojančių sąlygų rudnėje. Išsiskiria tik IX–XIII a. vienašmenis kalavijas iš Lieporių (19 bandinys), kurio sudėtyje turi gana daug fosforo (0,178 proc.) ir kartu daug anglies (0,620 proc.). Galbūt taip yra dėl to, kad gaminy vėliau buvo papildomai įanglintas. Tai rodo ir jo gamybos technologija (IA – I lentelė).

Svarbu pažymėti, kad II–VIII a. Vakarų Lietuvos, II–XIII a. Vidurio bei II–XIII a. Rytų Lietuvos dirbiniuose, savo sudėtyje turinčiuose mažiau anglies (t.y. atmetus didesnę anglies kiekį turinčius 1, 3, 15, 19, 21 ir 23 bandinius), fosforo kiekis siekia 0,083–0,176 proc. (1 pav.). Šie duomenys leidžia manyti, kad daugelyje Lietuvos vietų buvo eksploatuojamos fosforingos rūdos.

J. Piaskovskis, tyręs I a. pr. Kr. – VIII a. dirbinius iš Rytų Lietuvos ir Šiaurės Rytų Lenkijos (Piaskowski, 1965; 1981, p. 41), teigia, kad baltiškoji geležis turi gana daug, t.y. nuo 0,025 proc. iki 0,97 proc., fosforo. Kitame darbe šis lenkų mokslininkas pateikia kiek patikslintą fosforo kiekį baltiškuose dirbiniuose: $0,296 \pm 0,084$ proc. (Piaskowski, 1989, p. 422, lent. 1). Mūsų tirtuose dirbiniuose aptiktas fosforo kiekis yra artimas J. Piaskovskio analizių duomenims ir iš esmės jiems neprieštarauja.

Mangano cheminis giminingumas deguoniui yra didesnis nei geležies, todėl jo oksidą redukuoti yra sunkiau. Kitų mokslininkų atlikti tyrimai ir eksperimentai rodo, kad, redukuojant net daug MnO turinčias rūdas, rudnėje redukuotoje geležyje Mn kiekis būna tik apie 0,001 proc. (Straube, 1996, p. 55), t. y. labai mažas, ir redukuoto metalo savybėms neturi jokios įtakos. Senovinių rudnių produktai, kaip ir šiuolai-

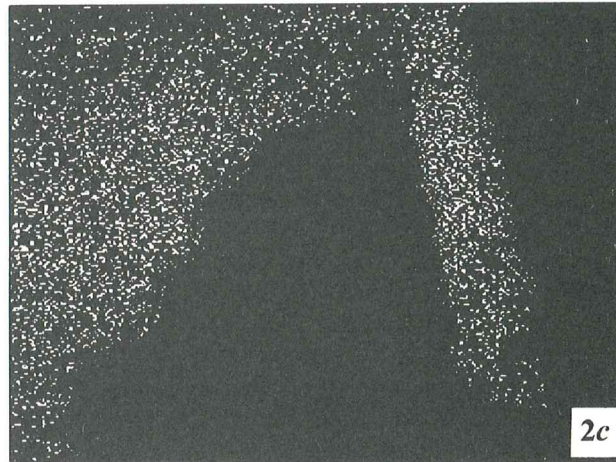
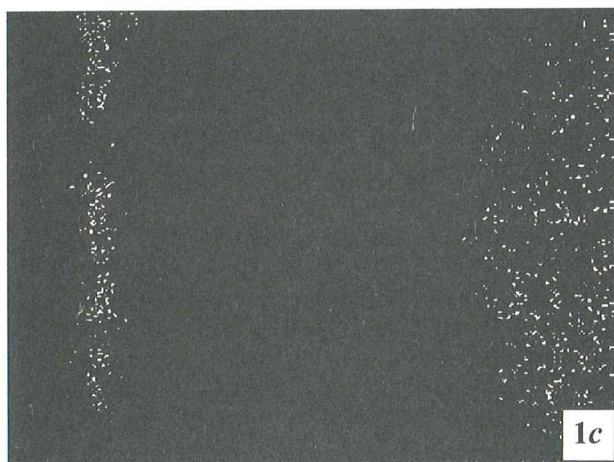
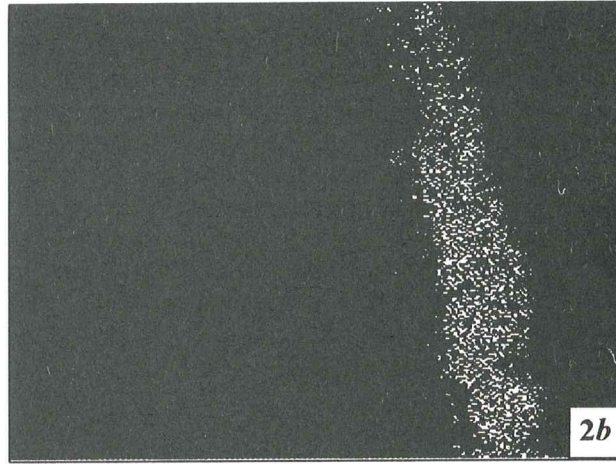
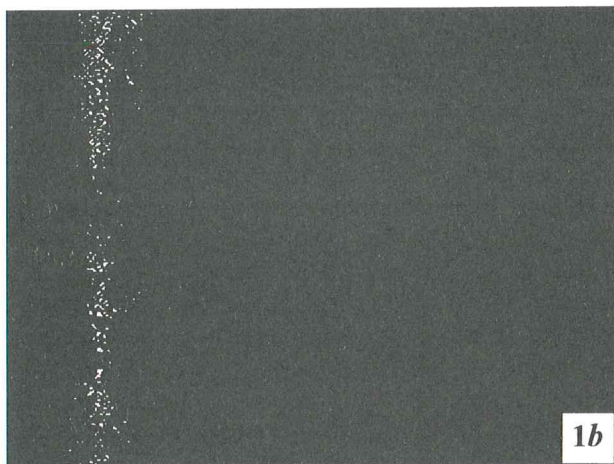
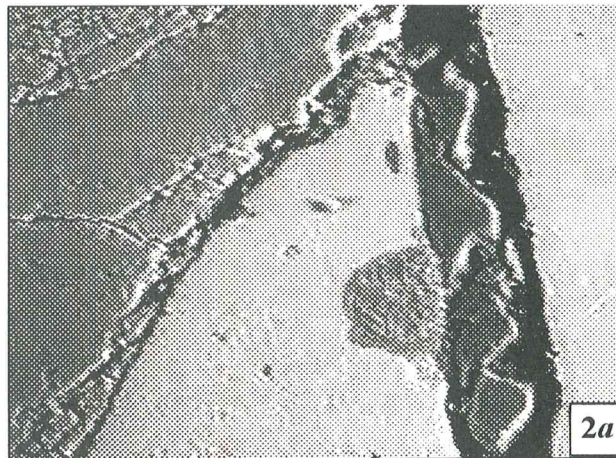
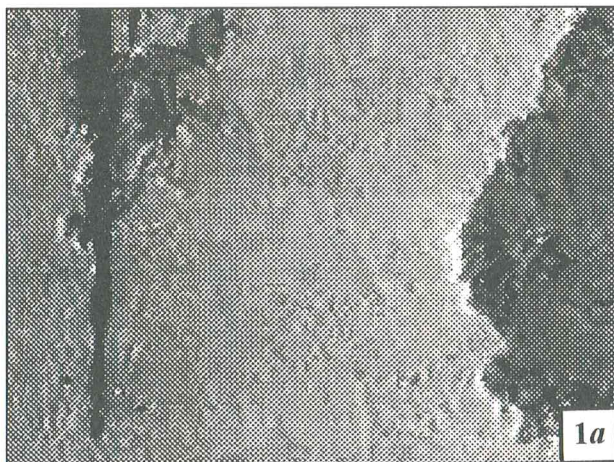
kinių rudnėse atliekamų eksperimentų produktai, praktiškai neturi Mn. Cheminės analizės metu aptinkamas Mn būna patekęs iš MnO turinčių šlako intarpų. Tai leidžia papildomai charakterizuoti naudotas balų rūdos cheminę sudėtį.

Mūsų tirtuose dirbiniuose Mn kiekis yra palyginti nedidelis ir daugelyje dirbinių sudaro šimtąsias ir tūkstantąsias procento dalis, todėl Lietuvoje naudotas balų rūdas galima būtų charakterizuoti kaip mažai Mn turinčias rūdas. Tai, beje, patvirtina ir rudnių šlako tyrimai (Navasaitis, Sveikauskaitė, Selskis, Matulionis, 1998). Lyginant Mn kiekį įvairių regionų ir amžių dirbiniuose matyti, kad Vakarų Lietuvoje II–IV a. ir V–VIII a. buvo naudojamos mažai Mn turinčios rūdos. Tačiau IX–XIII a. Vakarų Lietuvos dirbiniuose aptikto Mn kiekis yra kiek didesnis: nuo 0,023 iki 0,125 proc. (aritmetinis vidurkis 0,055 proc.). Didžiausias Mn kiekis aptiktas Nikėlų kalavijo plieno geležtėje, kur jis siekia 0,125 proc. Šis kalavijas dviašmenis ir priskiriamas M tipui (Kazakevičius, 1996, p. 96, lent. 4). Jo geležtė nukalta iš plieno, turinčio apie 0,3 proc. anglies, o iš abiejų pusių aplenkto ir privirintos didesnę anglies kiekį – 0,5–0,6 proc. – turinčios plieno juostos, be to, plienas vienalytis, smulkiagrūdis. Taigi pagal gamybos būdą, plieno struktūrą bei Mn kiekį jis nebūdingas mūsų kalvių produkcijai. Galimas dalykas, kad jis importuotas iš kitur.

Didžioji Vidurio Lietuvoje rastų dirbinių dalis turi labai nedaug Mn, tik keliuose iš jų Mn yra kiek daugiau (15, 16, 18 bandinių), Rytų Lietuvos dirbiniuose daugiau Mn rasta tik kritėje (23 bandinys). Reikia pastebėti, kad šiame bandinyje aptikta taip pat daug silicio, ir tai rodo, kad čia buvo sąlyginai daugiau šlako intarpų. Gali būti, kad iš šios kritės nukalus dirbinį dalis šlako būtų pašalinta, ir dirbinyje Mn būtų likę mažiau.

Silicis į rudnę paprastai patenka įvairių silikatų ir kvarco pavidalu kartu su rūda arba iš dalies ištirpstant rudnės sienelėms. Jis padeda susidaryti lengvai besilydantiems geležies silikatiniams šlakams. SiO₂ yra dar stabilesnis nei MnO, ir jo redukcija anglimi bei CO–CO₂ dujų mišiniu rudnėje 1100–1300°C temperatūroje yra negalima (Körber, Oelsen, 1940). Todėl rudnėse pagamintoje geležyje analitiškai nustatytas Si yra ne metalinėje fazėje ištirpęs silicis, o šlako intarpuose esantis SiO₂.

Tai patvirtina silicio pasiskirstymą šlako intarpe bei metalinėje matricoje atitinkanti šviesi kreivė, gauta elektronų pluošteliu skenuojant siauraašmenio kirvio iš Gružų miško (Rytų Lietuva, II–IV a.) bandinio paviršių (2 pav.). Matome, kad metalinėje bandinio dalyje (fazė, pažymėta Nr. 1) silicio nėra.



3 p a v. Skirtingos sudėties šlako intarpai metalė: 1 – vienašmenis kalavijas iš Laivų (Vakarų Lietuva, IX–XIII a.), didinimas 600 kartų; 2 – vienašmenis kalavijas iš Valdamų (Vidurio Lietuva, IX–XIII a.), didinimas 300 k. (*a* – bandinio pjūvio vaizdas, gautas išsklaidytų elektronų sraute; *b* – silicio pasiskirstymas toje pačioje šlifo vietoje kaip *a* (šviesių taškelių tankis proporcingas santykinei silicio koncentracijai); *c* – kalcio pasiskirstymas toje pačioje šlifo vietoje kaip *a* (šviesių taškelių tankis proporcingas santykinei kalcio koncentracijai). Nuotraukos A. Sveikauskaitės.

Silicio kreivė išauga tik tuomet, kai elektronų pluoštelis patenka ant šlako intarpo (fazė, pažymėta Nr. 2).

Tirtuose bandiniuose (neskaitant 23 bandinio – kritės) silicio aptinkama nuo tūkstantųjų procento dalių iki 0,302 proc. (aritmetinis vidurkis 0,082 proc.). Kritėje, kaip jau buvo minėta, silicio yra daugiau dėl joje esančio didesnio, palyginti su nukaltais dirbiniais, šlako intarpų kiekio.

Tiriant metalinėje matricoje esančius intarpus pastebėta, kad jie skiriasi savo sudėtimi. 3 pav. pateikti vienašmenio kalavijo iš Laivių (Vakarų Lietuva, IX–XIII a.) bei vienašmenio kalavijo iš Valdamų (Vidurio Lietuva, IX–XIII a.) bandinių pjūvių vaizdai, gauti išsklaidytų elektronų sraute (1a ir 2a). Šviesiai pilkos spalvos fazė yra geležies matrica, o tamsiai pilkos ir juodos spalvos fazės – intarpai. Vienuose jų (mažesniuose), kaip tai yra būdinga šlako intarpams, rasta silicio, tuo tarpu didesniuose intarpuose silicio nėra (1b ir 2b – šviesių taškelių tankis proporcingas santykinei elemento koncentracijai). Analogiškai vaizdai gauti toje pat vietoje tiriant aliuminio, mangano bei magnio pasiskirstymą – šių elementų yra mažesniuose intarpuose, o didesniuose intarpuose jų neaptikta. Paaiškėjo, kad pagrindinis didesnius intarpus sudarantis elementas yra kalcis (1c ir 2c). Literatūroje yra nurodoma, kad kai kuriose vietovėse lydant geležį į rudnę buvo dedama papildomų, pliusuojančių, medžiagų – kalkių (Yalcin, Hauptmann, 1995, p. 296–297). Jos ne tik sumažindavo šlako lydymosi temperatūrą, bet ir surišdavo rūdoje esantį fosforą, užkirsdamos kelią jo patekimui į geležį (fosforo junginiai likdavo šlake) ir taip apsaugodavo ją nuo neigiamos šio elemento įtakos. Iš tiesų vienašmenio kalavijo iš Laivių sudėtyje

rasta palyginti nedaug fosforo (0,029 proc.), o Valdamų kalavijo sudėtyje fosforo visai nerasta. Tačiau kol kas sunku pasakyti, ar šie intarpai yra kartu su rūda patekę kalcio junginiai, ar papildomai dėti priedai. Norint atsakyti į šį klausimą, reikalingi papildomi nuoseklūs tyrimai.

IŠVADOS

1. Daugelyje tirtų dirbinių aptiktas anglies kiekis siekia nuo ~0,1 iki ~0,8 proc.. Kai kuriuose dirbiniuose anglis pasiskirsčiusi netolygiai. Nurodytas anglies kiekis yra būdingas geležies žaliavos (kritės) struktūrai.

2. Fosforo rasta ir metalinėje matricoje, ir šlako intarpuose. Dirbiniuose pastebėta atvirkštinė anglies ir fosforo kiekių priklausomybė. Daugumoje II–VIII a. Vakarų Lietuvos, II–XIII a. Vidurio bei II–XIII a. Rytų Lietuvos bandinių, savo sudėtyje turinčių mažiau anglies, fosforo kiekis siekia 0,083–0,176 proc.. Šie duomenys leidžia manyti, kad daugelyje Lietuvos vietų buvo eksploatuojamos fosforingos rūdos.

3. Manganas ir silicis aptikti tik šlako intarpuose. Nedidelis Mn kiekis bandiniuose (0,002–0,125 proc.) rodo, kad naudojamų balų rūdų sudėtyje Mn kiekis taip pat turėjo būti nedidelis. Silicio bandiniuose rasta iki 0,302 %, tik geležies kritėje dėl didesnio šlako intarpų kiekio jo aptikta žymiai daugiau (0,858 %).

4. Dviejuose IX–XIII a. bandiniuose aptikti intarpai, savo sudėtyje neturintys šlako intarpams būdingų elementų – silicio, aliuminio, mangano, magnio, tačiau turintys daug kalcio. Šių intarpų kilmei paaiškinti reikalingi papildomi tyrimai.

LITERATŪROS ŠARŠAS

Foetisch M., 1984 – Plasma applications. Switzerland, 1984. Vol. 1, p. 85–93.

Kazakevičius V., 1996 – IX–XIII a. baltų kalavijai. Vilnius, 1996.

Körber F. Oelsen W., 1940 – Die Reduktionsgleichgewichte von Oxyden und Oxydgemengen als Grundlage wichtiger Probleme der Eisenerzeugung // Zeitschrift für Elektrotechnik. 1940. T. 46, p. 188–194.

Navasaitis J., Sveikauskaitė A., Selskis A., Matulionis E., 1998 – A study of phase compo-

sition in bloomery slag // Zjawiska powierzchniowe w procesach odlewniczych. Poznań–Kolobrzeg, 1998, p. 175–182.

Piaskowski J., 1965 – Metaloznawcze badania przedmiotów żelaznych z Miezan i Sudaty (LSSR) / Wiadomości archeologiczne. Warszawa, 1965. T. 31, p. 363–379.

Piaskowski J., 1981 – Technologia żelaza plemion bałtyjskich u schyłku czasów starożytnych i w początku wczesnego średniowiecza (I w. p. n. e. – VIII w. n. e.) // Rocznik Białostocki. Warszawa, 1981. T. 15, p. 11–42.

Piaskowski J., 1989 – Metallographic examination of ancient and medieval iron implements found on the territories of Poland // *Archometallurgy of Iron*. Prague, 1989, p. 407–423.
Schürmann E., 1958 – Die Reduktion des Eisens im Rennfeuer // *Stahl und Eisen*, 1958. T. 78, nr. 19, p. 1297–1308.

Straube H., 1996 – *Ferrum Noricum und die Stadt auf dem Magdalensberg*. Wien, New York, 1996.
Yalcin Ü., Hauptmann A., 1995 – *Archeometallurgie des Eisens auf der Schwäbischen Alb // Beiträge zur Eisenverhüttung auf der Schwäbischen Alb*. Stuttgart, 1995, p. 269–309.

THE DATA OF CHEMICAL ANALYSIS OF SOME IRON ARTEFACTS OF THE 2nd – 13th c.c. Jonas Stankus, Aušra Sveikuskaitė, Algirdas Selskis, Eimutis Matulionis

Summary

A considerable part of iron artefacts of various periods found in various regions of Lithuania were metallographically examined but the chemical composition of them was not explored up today. In the present paper the data of examination of the chemical composition of iron artifacts dated to 2nd – 4th, 5th–8th and 9th –13th centuries from the Western, Middle and Eastern Lithuania as well as the analysis of the data are presented.

In the most of the examined artefacts the obtained contents of carbon varies from ~ 0,1 to ~ 0,8%. In some artefacts carbon is distributed unevenly. The above-mentioned content of carbon is normal for the structure of raw iron.

Phosphorus was found both in metal matrix and slag inserts. The inverse interrelation of the contents of carbon and phosphorus was obtained in the artefacts. In the most samples dated to the 2nd – 8th c.c. (the Western Lithuania),

the 2nd – 13th c.c. (the Middle Lithuania) and the 2nd–13th c.c. (the Eastern Lithuania), which content less of carbon, the content of phosphorus is 0,083-0,176%. These data permit to suppose that in most places of Lithuania ores rich in phosphorus were used.

Manganese and silicon were found only in slag inserts. A low content of Mn in samples (0,002-0,1225%) shows that in the composition of the used marsh ores the contents of Mn also was low. The content of silicon in the samples was to 0,302%, only in the raw iron because of increased number, of slag inserts its content was much more (0,858%).

In two samples of the 9th – 13th c.c. inserts free of elements which are characteristic for slag inserts, such as silicon, aluminium, manganese, magnesium but rich in calcium were found. For determination of origin of such insert additional research is necessary.

THE LIST OF ILLUSTRATIONS

Fig. 1. The contents of C, P, Mn and Si in the artefacts from the Western, Middle and Eastern Lithuania dated to the 2nd – 4th, 5th – 8th and 9th – 13th c.c.

Fig. 2. The distribution of silicon and phosphorus in the samples of narrow-blade axe from Gruzai forest (the Eastern Lithuania, 2–4 th c.c. Magnif. 1000 times.

Fig. 3. Slag inserts of various composition in metals: 1 – one-blade sword from Laiviai (the Western Lithuania, the 9th – 13 th c.c.), magnif. 600 times; 2 – one-blade

sword from Valdamai (the Middle Lithuania, the 9th – 13th c.c.), magnif. 300 times (a – the image of the section of the sample obtained by use of a flow of dispersed electrons; b – the distribution of silicon in the same place of ground edge as *a* (the density of the light spots is proportional to the relative concentration of silicon); c – the distribution of calcium at the same place of ground edge as *a* (the density of light spots is proportional to the relative concentration of calcium).

ДАННЫЕ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА НЕКОТОРЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ ИЗДЕЛИЙ II-XIII вв.

Йонас Станкус, Аушра Свейкаускайте, Альгирдас Сельскис,
Эймутис Матулионис

Резюме

Значительная часть железных изделий, найденных в разных регионах Литвы и датированных разными периодами, были исследованы металлографически, однако химический анализ изделий до сих пор не проводился. В настоящей работе представлены данные о химических исследованиях состава железных изделий II-IV, V-VIII и IX-XIII вв. из Западной, Средней и Восточной Литвы и анализ этих данных.

В большинстве исследованных изделий количество углерода – от ~ 0,1% до ~ 0,8%. В некоторых изделиях углерод распределен неравномерно. Указанное количество углерода характерно для структуры сырьевого железа.

Фосфор был обнаружен и в металлической матрице, и в шлаковых включениях. В изделиях была замечена обратная зависимость между количествами углерода и фосфора. В большинстве образцов II-VIII вв. из Западной Литвы, II-VIII вв. из Средней Литвы и II-

VIII вв. из Восточной Литвы, в которых содержание углерода ниже, содержание фосфора достигает 0,083-0,176%. Эти данные позволяют полагать, что в большинстве мест Литвы эксплуатировались руды, содержащие фосфор. Марганец и кремний обнаружены лишь в шлаковых включениях. Незначительное количество Mn в образцах (0,002-0,125%) свидетельствует о том, что в используемых болотных рудах количество Mn должно было быть невысоким. В образцах количество кремния было до 0,302%, лишь в сырьевом железе из-за большого числа шлаковых включений его обнаружено намного больше (0,858%).

В двух образцах IX-XIII вв. были обнаружены включения, не содержащие элементов, характерных для шлаковых включений (кремния, алюминия, марганца, магния), но содержащие много кальция. Для выяснения происхождения таких включений необходимы дополнительные исследования.

СПИСОК ИЛЛЮСТРАЦИЙ

Рис. 1. Содержание C, P, Mn и Si в изделиях II-IV, V-VIII и IX-XIII вв. из Западной, Средней и Восточной Литвы.

Рис. 2. Распределение кремния и фосфора в образце меча с узким лезвием из леса в Гужай (Восточная Литва, II-IV вв.). Увеличено в 1000 раз.

Рис. 3. Включения шлака различных составов в металле: 1 – однолезвийный меч из Лайвйяй (Западная Литва, IX-XIII вв.), увеличено в 6000 раз; 2 –

однолезвийный меч из Валдамай (Средняя Литва, IX-XIII вв.), увеличено в 3000 раз (a – изображение сечения изделия, полученное при помощи потока рассеянных электронов; b – распределение кремния в том же самом месте шлифа, как и a (плотность светлых точек пропорциональна относительной концентрации кремния); c – распределение кальция в том же самом месте шлифа, как и a (плотность светлых точек пропорциональна относительной концентрации кальция).

dr. Jonas Stankus
Lietuvos istorijos institutas,
Archeologijos skyrius,
Kražių g. 5, LT-2001, Vilnius.
Tel. 62 56 30.

dr. Aušra Sveikauskaitė
Chemijos institutas,
A. Goštauto g. 9, LT-2600, Vilnius.
Tel. 61 36 92.

dr. Algirdas Selskis
Chemijos institutas,
A. Goštauto g. 9, LT-2600, Vilnius.
tel. 61 36 92.

dr. Eimutis Matulionis
Chemijos institutas,
A. Goštauto g. 9, LT-2600, Vilnius.
Tel. 61 80 10.