

# Analysis of metal smelting slags from Rudabánya

## Analýza hutníckej trosky z Rudabánye<sup>1</sup>

JOZEF PETRÍK

### Archaeometallurgical analysis

Findings from 24.04.2025 in the stream Ormos, approx.  
48°22'18.89"/20°37'27.61" (?)

#### 1. Material and methods

After measuring, weighing, and testing the magnetism (determining the magnetism by the degree of attraction by a magnet), the samples were cut with a diamond saw and embedded in epoxy resin (dentacryl) to strengthen and facilitate handling. A part of the sample was ground in a vibrating mill, and the dust thus obtained was used for chemical analysis.

Metallographic surfaces (cuts) sections were prepared from the cast samples by dry grinding on 120 to 3000 ANSI / CAMI sandpaper and subsequent polishing with 0,0005 mm diamond paste moistened with kerosene. A Neophot 32 optical microscope was used for microscopic analysis in reflected light. The phase fraction was determined with ImageJ software.

The analysis of chemical composition of slag was performed with a Niton XL3 Gold spectrometer (prof. Ing. Jaroslav Legemza, PhD, Faculty of materials, metallurgy and recycling – IMTECH). The presence of secondary and trace elements was determined by semi-quantitative spectral analysis with a PGS2 plane grating spectrograph. Finally, the presence of sulfur was qualitatively determined by Bauman imprint, the method is described in more detail in [1]. The basicity of the slag was calculated using equation (1):

---

<sup>1</sup> A tanulmányt angol és szlovák nyelven közöljük. Köszönjük *doc. Ing. Jozef Petrik* docens úrnak (*Kassai Műszaki Egyetem*) a rudabányai fémolvasztási salakok elemzését. – The study is published in English and Slovak. We would like to thank Associate Professor *Jozef Petrik* (*Technical University of Košice*) for analyzing the metal smelting slag from Rudabánya. – Štúdia je publikovaná v anglickom a slovenskom jazyku. Za analýzu kovovej taveniny z Rudabánya ďakujeme docentovi *Jozefovi Petrikovi* (*Technická univerzita v Košiciach*).

$$B = \frac{CaO+MgO}{SiO_2+P_2O_5} \quad (1)$$

## 2. Technological introduction

At the beginning of the 16th century, Agricola described a square-shaped shaft furnace with a water drive of about 2 meters high with a permanently open tap hole, which (probably during the 15th century) became the dominant facility in European copper metallurgy and maintained its position until 19th century. The furnaces were usually grouped into batteries, with the back wall leaning against a common wall behind which there was a blower. To protect the operator from accidents, they were covered with a shelter or placed in a room.

Process of copper production in shaft (agricola) furnaces in the 16th-19th century:

- A. Oxidic ores were reduced directly.
- B. Sulphide ores were processed by a more complex process:
  1. Upon remelting of sulphide ores, a mixture of matte, slag and possibly metallic copper was formed.
  2. The process was repeated 4 times to enrich the matte and remove the iron into slag (the first stage of copper production).
  3. The matte (almost completely copper sulphide) was roasted at least three times.
  4. The matte was melted to increase homogeneity.
  5. The matte was roasted at least three times, the result being copper oxide.
  6. Melting (reduction) to crude "black copper" followed (the second stage of copper production).

If copper contained silver, this was obtained with the help of lead. The lead was added to the molten copper, while the silver from copper was concentrated in lead. A "bulion" was produced – an alloy of Cu–Pb–Ag, which was processed in an "seiger" furnace (seigern, liquation furnace – *fourneaux de division*). The typical immigration furnace for three loaf 'bulion' castings was 1,1 × 0,7 × 0,6 m. At the bottom, she had two oblique copper plates with a gap between them, under which was a trough for drained lead. Castings were placed on the boards, charcoal was placed on them and ignited. Lead containing silver trickled down the trough and captured. Silver was removed from lead by cupellation.

The 'bulion' was burnt (roast roasting) by removing the residue of lead and refined (in various complex procedures) in a refining (spleiss) furnace.

For an approximate picture of the process efficiency, around 1564, in Western Europe, this technology obtained from 500 kg of pure ore 150 kg of stone and 50 kg of copper from it.

Another method consisted of filling the fore-furnace with molten lead. Molten matte with slag were poured into the fore-furnace. After solidification, three layers formed: lead containing silver, copper matte and slag. They were mechanically separated, and the lead (cupelled), matte (roasted) and, if it contained copper, the slag (added to the batch) were further processed.

Copper slag production has similar phases to iron slag. In the first stage it could contain matte and metallic copper, in the second stage the matte should no longer be present, on the other hand depending on the efficiency of the process metallic copper is present. Ideally the slag is copper-free.

If the charge contains iron oxides, wüstite  $\text{Fe}_x\text{O}$  (or  $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ ) or metallic iron may occur in the slag. As reduced iron dissolves in copper, it reduces its plasticity. Copper slag usually contains olivine (iron-calcium silicates), or fayalite in various shades of gray, as well as black iron glass, with a composition close to melilite.

The description of silicon compounds in slag is complicated by the presence of a certain amount of  $\text{CaO}$  which displaces the composition of ferrous silicate  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  (fayalite) between iron-calcium olivine (silicates)  $\text{Fe}_x\text{Ca}_{2-x}\text{SiO}_4$ , where  $x$  is in the range 0-2, at  $x = 2$  of fayalite and at  $x = 0$  it is dicalcium silicate  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ .

Sometimes ferrous silicate is significantly separated from the iron-oxide olivine (dark gray) but often optically coincides. Often the problem is optically to distinguish between iron-oxide olivines and ferrous/iron glass (dark gray to black).

*Note:* According to X-ray structural analysis (DRON 3 M) of slag from copper production in Opátka (1763-1827) from the first stage of smelting (to matte), the main structural component is crystallized fayalite, with chalcopyrite and aluminum silicate of uncertain composition occurring.

### 3. Metallographic analysis

#### P538

Gray, brain-like,  $120 \times 80 \times 60$  mm. The cut is black, slightly porous, the dust is dark gray, the Baumann imprint is strongly positive (1,62% S). The microstructure consists of columnar crystals of iron-calcium silicates (olivi-

nes, gray) and iron glass (black). Wüstite (iron oxide  $\text{Fe}_x\text{O}$  or  $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ ) was not detected. The microstructure contains about 2% inclusions, probably copper, orange-colored, mostly globular. The slag contains 0,032% Cu and 0,162 % Pb, As was not detected. The Sb content is 0,018%, Ag in hundredths of %. The presence of Pb and the low Ag content may be the result of desilvering with lead in the first stage of the process – during the production of the matte.

### **P539**

Gray, locally brownish brainy,  $120 \times 60 \times 40$  mm. The cut is black, slightly porous, the dust is dark gray, the Baumann test is negative (1,67% S; unlike sample P538 where it was positive with a similar test content – the test is really only indicative in nature). The microstructure consists of angular crystals of iron-calcium silicates (olivine, gray) and iron glass (black). Wüstite was not detected. The microstructure contains about 2,8% orange-colored inclusions, mostly angular, probably copper. The slag contains 0,033% Cu, 0,016% As, tenths % of lead, and Ag in hundredths of %.

### **P541**

Gray, locally brownish brain-like, on the lower side there is an imprint of the soil on which it solidified,  $120 \times 80 \times 25$  mm. The cut is black, slightly porous, the dust is dark gray, the Baumann imprint is slightly positive (2,55% S). The microstructure consists of angular, to a lesser extent also needle-shaped crystals of iron-calcium silicates (olivine, gray) and iron glass (black), without wüstite. The microstructure contains about 4,5% orange-colored inclusions, both globular and angular. The slag contains 0,038% Cu, 0,176% Pb; arsenic and silver were not detected. The presence of lead may be a result of silver removal. Probably in the first stage, during the production of the matte.

### **P542**

Gray, brain-like,  $100 \times 70 \times 30$  mm. The cut is black, slightly porous, the dust is dark gray, the Baumann test is strongly positive. The microstructure consists of needle-shaped crystals of iron-calcium silicates (olivine, gray) and iron glass (black). Wüstite was not detected. The microstructure contains about 1,5% orange-colored inclusions, mostly small globular, probably copper.

## **Conclusions**

The higher sulfur content in the slag may indicate that it is a residue from the first stage of the process (smelting to matte). It is possible that the higher

sulfur content is the result of imperfectly roasted matte, which was melted in the second stage and therefore the slag comes from the second stage. The orange inclusions are probably copper particles. Further analyses aimed at inclusions and the detection of flint would be appropriate. The low antimony content may indicate that “yellow ore” (chalcopyrite) was processed rather than “black ore” (tetrahedrite). The presence of lead may indicate a targeted attempt to obtain silver, which was also detected in the slag.

**Tab. 1** Analysis (in wt. %) by Niton XL3 Goldd spectrometer (prof. Ing. Jaroslav Legemza, PhD. Faculty of materials, metallurgy and recycling – IMTECH).3

**Tab. 1** Analýza (v hm. %) spektrometrom Niton XL3 Goldd (prof. Ing. Jaroslav Legemza, PhD. Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie – IMTECH).

	FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	B	Cu	S	Pb	As
P538	28,16	13,30	1,56	0	0,98	2,16	1,22	0,48	0,035	0,032	1,62	0,162	0
P539	23,35	13,91	1,81	0	1,39	2,30	1,29	0,59	0,045	0,033	1,67	0,032	0,016
P541	29,07	12,03	1,16	0	1,43	2,18	1,27	0,57	0,026	0,038	2,55	0,176	0

**Tab. 2** Presence of minor and trace elements by semi-quantitative spectral analysis on a PGS 2 spectrograph, sample P516/2 (Cr and V determined by a Niton XL3 Goldd spectrometer).

**Tab. 2** Prítomnosť vedľajších a stopových prvkov semikvantitatívnou spektrálnou analýzou na spektrografe PGS 2, vzorka P516/2 (Cr a V stanovený spektrometrom Niton XL3 Goldd).

	Ag	Al	Ca	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Si	Sn	Ti	V	Zn	Cr
P538	3	1	1	0	2	1	2	1	5	1	1	0	3	3	5	5
P539	3	1	1	0	2	1	1	1	5	1	1	0	3	3	5	0

1: above 0,1%; 2: 0,1%; 3: 0,01%; 4: below 0,01%; 5: Traces

1: nad 0,1%; 2: 0,1%; 3: 0,01%; 4: Pod 0,01%; 5: stopy

## Archeometalurgická analýza

Nález z 24.04.2025 v potoku Ormos, cca 48°22'18.89"/20°37'27.61" (?)

### 1. Materiál a metódy

Po zmeraní, zvážení a orientačnom stanovení magnetizmu (magnetom) boli vzorky delené diamantovou pilou a zaliate do epoxidovej živice (denta-

crylu) za účelom spevnenia a uľahčenia manipulácie. Zrkadlová časť zaliatej vzorky bola pomletá vo vibračnom mlyne, takto získaný prach bol použitý na chemickú analýzu.

Zo zaliatych vzoriek sa pripravili metalografické výbrusy brúsením za sucha na brúsnych papieroch zrnitosti 120 až 3000ANSI/CAMI a následným leštením diamantovou pastou zrnitosti 0,0005 mm, zvlhčovanou petrolejom. Na mikroskopickú analýzu v odrazenom svetle bol použitý optický mikroskop Neophot 32. Podiel fáz sa stanovil softvérom ImageJ.

Analýza chemického zloženia sa robila spektrometrom Niton XL3 Goldd (prof. Ing. Jaroslav Legemza, PhD. Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie – IMTECH), Tab. 1. Prítomnosť vedľajších a stopových prvkov sa určovala semikvantitatívnou spektrálnou analýzou spektrografom PGS2 s rovinnou mriežkou, Tab. 2. Na záver sa orientačne stanovila prítomnosť síry (kvalitatívne) Baumanovým odtlačkom, metóda podrobnejšie v [1]. Bazicita trosky sa počítala pomocou rovnice (1):

$$B = \frac{CaO+MgO}{SiO_2+P_2O_5} \quad (1)$$

## 2. Technologický úvod

Na začiatku 16. storočia opísal Agricola šachtovú pec štvorcového prierezu s vodným pohonom dúchacieho zariadenia vysokú asi 2 metre s permanentne otvoreným odpichovým otvorom, ktorá sa (pravdepodobne v priebehu 15. storočia) stala dominantným zariadením v európskej metalurgii medi a svoje postavenie si udržala až do 19. storočia. Pece sa obyčajne zoskupovali do batérií, zadnou stenou sa opierali o spoločný múr, za ktorým bolo dúchacie zariadenie. Na ochranu obsluhy pred nepohodou boli prekryté prístreškom alebo umiestnené v miestnosti.

Postup výroby medi v šachtových (agrikolovských) peciach v 16.-19. storočí:

- A. Oxidické rudy sa redukovali priamo.
- B. Sulfidické rudy sa spracovávali zložitejším postupom:
  1. Po pretavení sulfidických rúd vznikla zmes kamienka, trosky a prípadne kovovej medi.
  2. Proces sa opakoval  $4 \times$  na obohatenie kamienka a odstránenie železa do trosky (prvá etapa).
  3. Kamienok (východzí takmer úplne sulfid medi) bol aspoň trikrát pražený.

4. Kamienok bol pretavený na zvýšenie homogenity.
5. Kamienok bol znovu aspoň trikrát pražený, výsledok bol oxid medi.
6. Nasledovalo tavenie (redukcia) na surovú „čiernu med“ (druhá etapa).

Pokiaľ med obsahovala striebro, toto sa získavalo zolovňovaním. Do roztavenej medi sa pridávalo olovo v ktorom sa striebro koncentrovalo. Vznikol “bulion“ – zliatina Cu–Pb–Ag ktorý bol spracovaný v saigrovacej peci (sciedzanie, vycedzovanie, saigrovanie, seigern, liquation furnace – furneaux de division). Typická saigrovacia pec na tri bochníkovité odliatky “bulionu“ mala rozmery:  $1,1 \times 0,7 \times 0,6$  m. Na spodku mala dve šikmé medené dosky s medzerou medzi nimi, pod ktorým bol žľab na odvádzanie vycedeného olova. Na dosky sa poukladali odliatky, na ne sa dalo drevené uhlie a zapálilo. Olovo obsahujúce striebro stekalo po žľabe dolu a zachytávalo sa. Striebro sa z olova odstraňovalo kupeláciou.

“Bulion“ sa poodstránení olova prepaľoval (prepaľovanie, praženie výškvarkov) a rafinoval (rôzne zložitou procedúrou) v rafinačnej (šplajsovacej, spleiss) peci.

Kôli približnému obrazu o efektivite procesu sa okolo roku 1564 v západnej Európe uvedenou technológiu z 500 kg čistej rudy získalo 150 kg kamienka a z neho 50 kg medi.

Iná metóda spočívala v naplnení predpecia roztaveným olovo. Do predpecia sa vypustil roztavený kamienok. Po stuhnutí sa v predpeci vytvorili tri vrstvy – olovo s obsahom striebra, kamienok a troska. Mechanicky sa separovali, olovo sa kamienok, prípadne aj troska pokiaľ obsahovala med sa ďalej spracovávali.

Troska z výroby medi má podobé fázy ako troska z výroby železa. V prvej etape mohla obsahovať kamienok a kovovú med, v druhej etape by sa kamienok už nemal vyskytovať, na druhej strane sa v závislosti od efektivity procesu vyskytuje kovové med. V ideálnom prípade je troska bez medi.

Ak vsádzka obsahuje oxidy železa, môže sa v troske vyskytnúť wüstit  $\text{Fe}_x\text{O}$  (alebo  $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ ), prípadne kovové železo. Pokiaľ sa vyredukované železo rozpúšťa v medi znižuje jej plasticitu. Medená troska spravidla obsahuje olivíny (železnato-vápenaté kremičitany), prípadne fayalit v rôznych odtieňoch sivej farby ako aj čierne železnaté sklo, zložením blízke melilitu.

Opis kremičitých zložiek v troske je komplikovaný pre prítomnosť určitého množstva  $\text{CaO}$ , ktoré posúva zloženie železnateho kremičitanu  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  (fayalit) medzi železnato – vápenaté olivíny (kremičitany)  $\text{Fe}_x\text{Ca}_{2-x}\text{SiO}_4$ , kde x je v rozmedzí 0 – 2, pri  $x = 2$  ide o fayalit a pri  $x = 0$  ide o dvojjápenatý kremičitan  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ .

Niekedy je železnatý kremičitan (svetlosivý) jasne oddelený od železovápénatého olivínu (tmavosivý), často však opticky splývajú. Často je problém opticky rozlíšiť i železovápénaté olivíny a železnaté sklo (tmavosivé až čierne).

*Poznámka:* Podľa röntgenovej štruktúrnej analýzy (DRON 3 M) trosky z výroby medi v Opátke (1763-1827) z prvej etapy tavenia (na kamienok) je hlavnou štruktúrnou zložkou kryštalizovaný fayalit, vyskytuje sa chalkopyrit a hlinitý kremičitan neurčitého zložení.

### 3. Metalografická analýza

#### P538

Sivý, mozgovitý, 120 × 80 × 60 mm. Výbrus je čierny, mierne pórovitý, prach tmavosivý, Baumannov odtlačok je silne pozitívny (1,62% S). Mikroštruktúra tvorená stĺpovitými kyštálmi železnatovápénatých kremičitanov (olivíny, sivé) a železnatým sklom (čierne). Wüstit (oxid železa  $Fe_xO$  alebo  $Fe_{0,95}O$ ) nebol zachytený. V mikroštruktúre je asi 2% inklúzií, pravdepodobne meď, oranžovo sfarbených, zväčša globulárnych. Troska obsahuje 0,032% Cu a 0,162% Pb. As nebol zachytený. Obsah Sb je 0,018%, Ag v stotinách %. Prítomnosť Pb a nízky obsah Ag môže byť výsledkom ostriebrenie pomocou olova v prvej etape procesu – pri výrobe kamienka.

#### P539

Sivý, lokálne hnedý mozgovitý, 120 × 60 × 40 mm. Výbrus je čierny, mierne pórovitý, prach tmavosivý, Baumannov odtlačok je negatívny (1,67% S; na rozdiel od vzorky P538 kde bol pri podobnom obsahu síry pozitívny – test má skutočne iba orientačný charakter. Mikroštruktúra tvorená hranatými kyštálmi železnatovápénatých kremičitanov (olivíny, sivé) a železnatým sklom (čierne), bez wüstitu. V mikroštruktúre je asi 2,8% inklúzií oranžovo sfarbených, zväčša hranatých, asi medi. Troska obsahuje 0,033% Cu, 0,016% As a desatiny % olova, Ag v stotinách %.

#### P540

Sivý, lokálne hnedý mozgovitý, 100 × 90 × 35 mm. Výbrus je čierny, mierne pórovitý, prach tmavosivý, Baumannov odtlačok je negatívny. Mikroštruktúra tvorená nevýraznými, v menšej miere aj ihlicovitými kyštálmi železnatovápénatých kremičitanov (olivíny, sivé) a železnatým sklom (čierne), bez wüstitu. V mikroštruktúre je asi 2,7% inklúzií oranžovo sfarbených, zväčša drobných globulárnych. Troska je pravdepodobne z 2. etapy výroby medi (redukcia praženca).

### **P541**

Sivý, lokálne hnedý mozgovitý, na spodnej strane odtlačok pôdy na ktorej stuhla, 120 × 80 × 25 mm. Výbrus je čierny, mierne pórovitý, prach tmavosivý, Baumannov odtlačok je mierne pozitívny (2,55% S). Mikroštruktúra tvorená hranatými, v menšej miere aj ihlicovitými kryštálmi železnatovápenatých kremičitanov (olivíny, sivé) a železnatým sklom (čierne), bez wüstitu. V mikroštruktúre je asi 4,5% inklúzií oranžovo sfarbených, globulárnych aj hranatých. Troska obsahuje 0,038% Cu, 0,176% Pb; arzén a striebro neboli zachytené. Prítomnosť olova môže byť následok odstriebovania. Asi v prvej etape, pri výrobe kamienka.

### **P542**

Sivý, mozgovitý, 100 × 70 × 30 mm. Výbrus je čierny, mierne pórovitý, prach tmavosivý, Baumannov odtlačok je výrazne pozitívny. Mikroštruktúra tvorená ihlicovitými kryštálmi železnatovápenatých kremičitanov (olivíny, sivé) a železnatým sklom (čierne). Wüstit nebol zachytený. V mikroštruktúre je asi 1,5% inklúzií oranžovo sfarbených, zväčša drobných globulárnych, asi medi.

## **Záver**

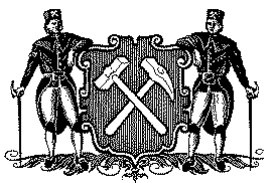
Vyšší obsah síry v troskách môže svedčiť o tom, že je odpad z prvej etapy procesu (tavenie na kamienok). Je možné, že vyšší obsah síry je výsledkom nedokonale praženého kamienka, ktorý bol tavený v druhej etape a teda troska pochádza z druhej etapy. Oranžové inklúzie sú pravdepodobne čiastočky medi. Vhodné by boli ďalšie analýzy cielené na inkúzie a na detekciu kamienka. Nízky obsah antimónu môže svedčiť, že sa spracovávala skôr „žltá ruda“ (chalkopyrit) ako „čierna ruda“ (tetraedrit). Prítomnosť olova môže svedčiť o cielenom pokuse získať striebro, ktoré bolo zistené aj v troske.

## **References / Literatúra**

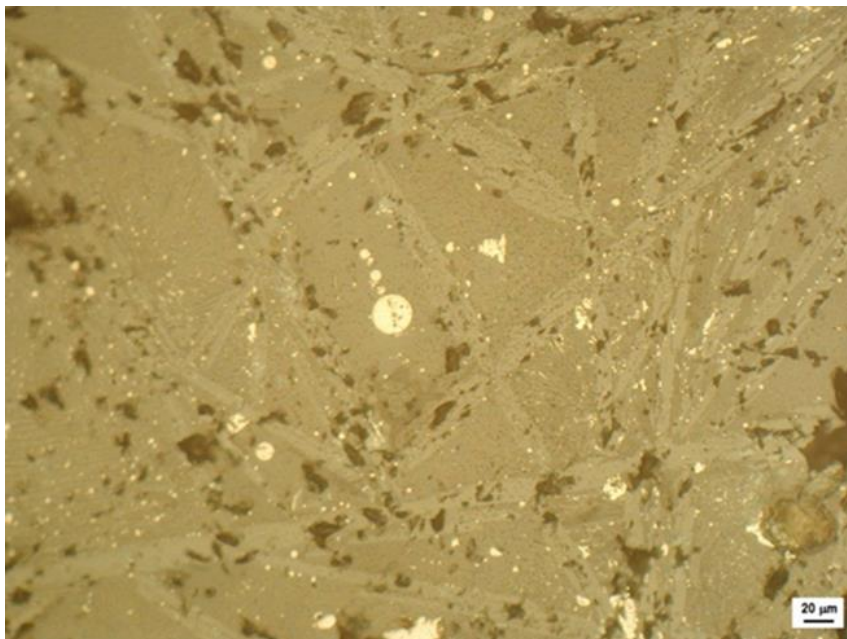
- [1] Petřík, J. – Moravčíková, E.: Stanovenie síry v muzejných. = *Múzeum*, 52. 2006. (4.) 7-11.
- [2] Tylecote, R. F.: *A history of metallurgy*. London, 2002. The Institute of Materials.
- [3] Kamenický, M.: *Stredoslovenské striebro a jeho hutnícke spracovanie do konca 18. storočia*. Bratislava, 1995. Veda.
- [4] Mihok, Ľ. – Cengel, P. – Wyderko, M.: Hodnotenie štruktúry zvárkových trosiek.

- (Evaluation of the structure of bloomery slag.)=*Hutnické listy* 42. 1987, 371-374.
- [5] Mihok, L. – La Salvia, V. – Roth, P.: Research of medieval smithy slags. = *Archeometallurgy. Proceedings of the 10th International Symposium Metallography'98*, Stará Lesná – Košice, 1998, 475-477.
- [6] Petřík, J. – Mihok, L. – Magula, R. – Janák, G. – Fröhlich, L.: Metallurgia medi v Opátke. = *Archeologia technica* 15. Brno, 2004, p. 3. ISBN 80-86413-14-4

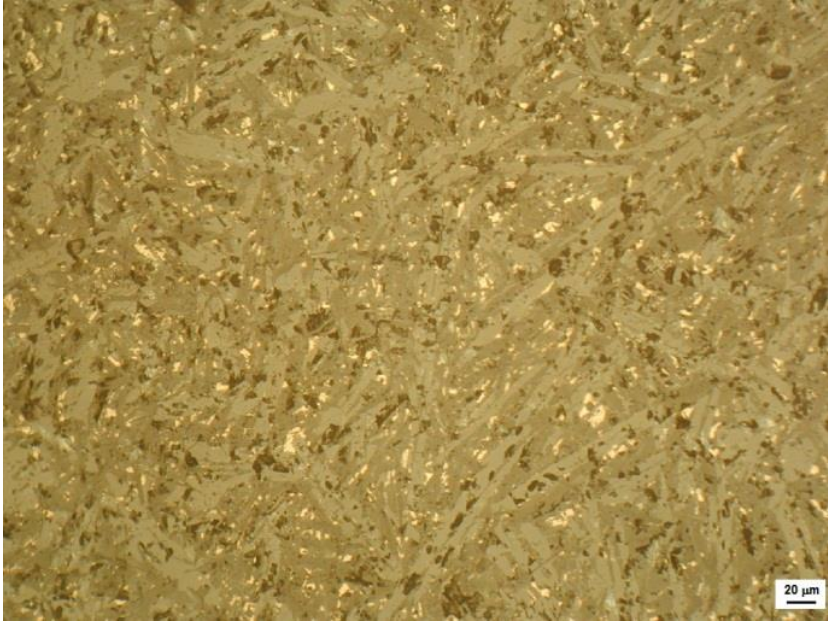
**Košice, 26. 08. 2025.**



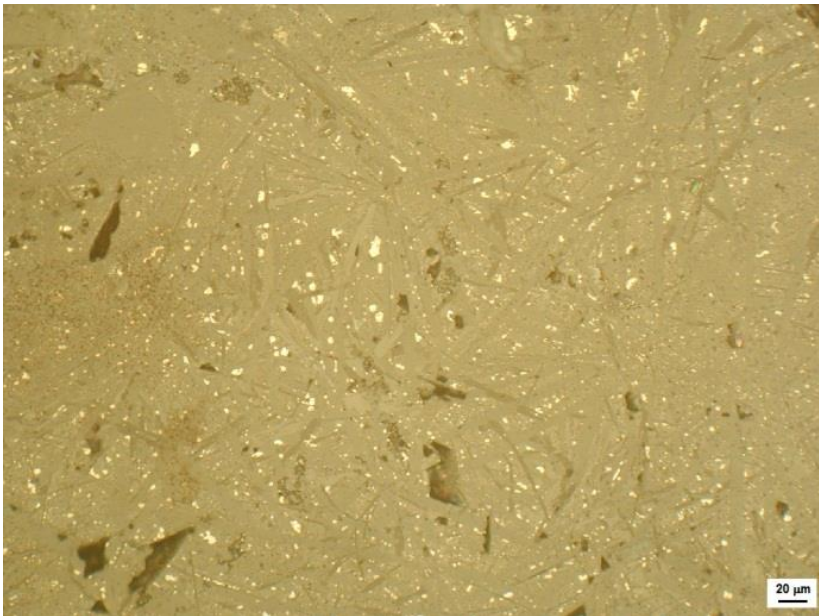
## **Photos – Fotografie**



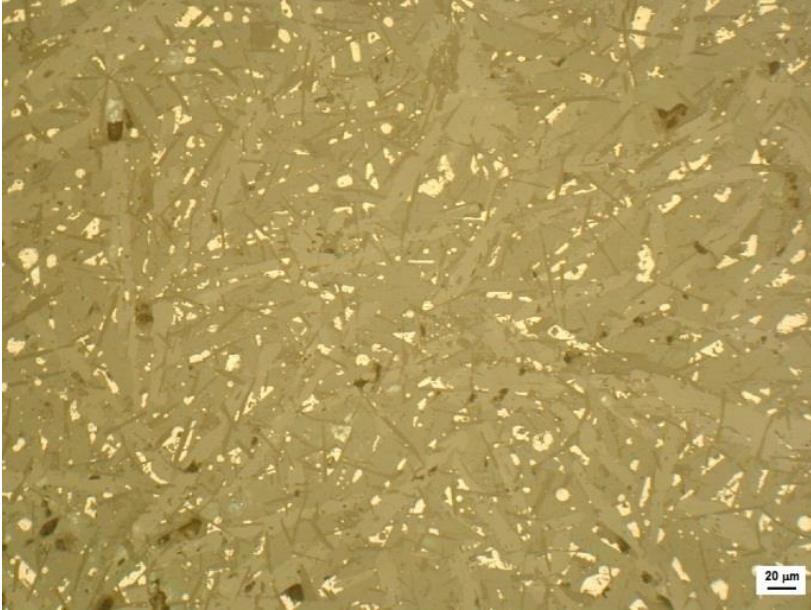
P538, 200 ×



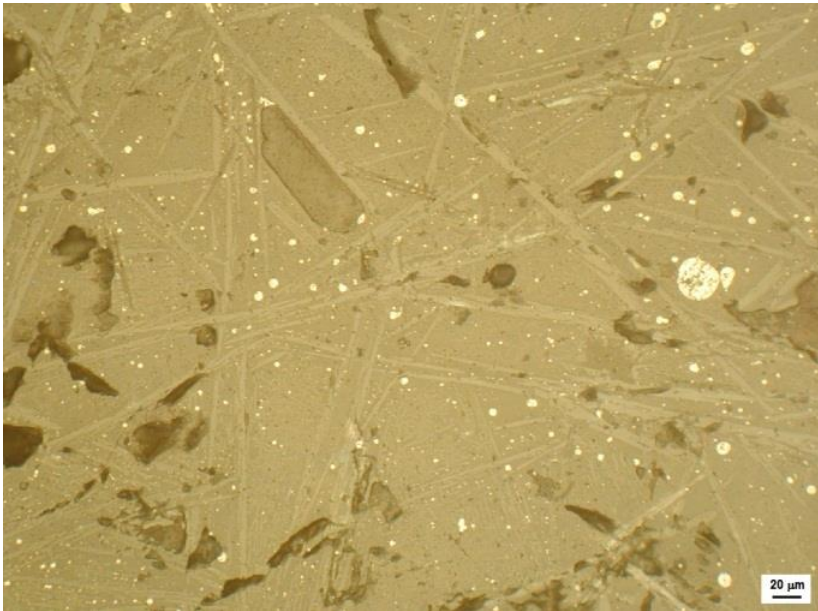
P539, 200 ×



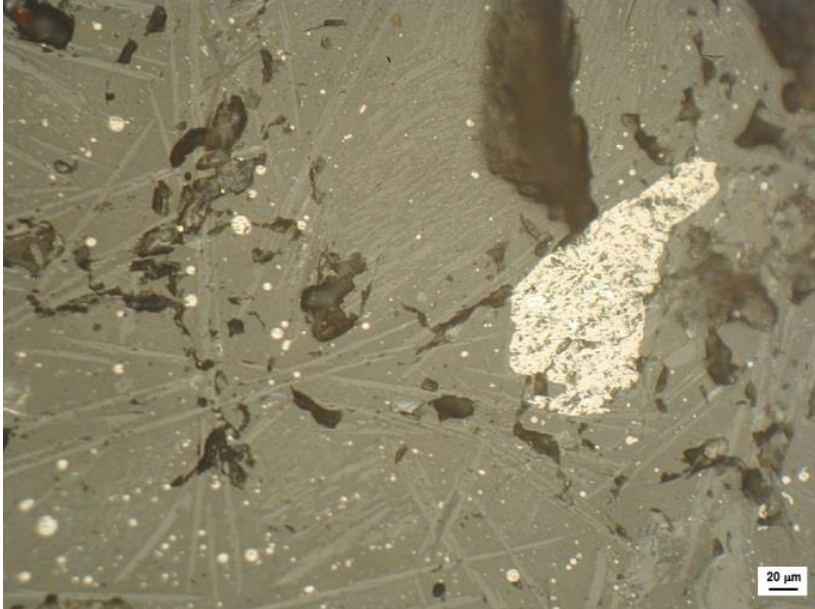
P540, 200 ×



P541, 200 ×



P542, 200 ×



P542, veľká inklúzia – large inclusion, 200 ×

---



*Az Etelka-huta Alsósajón (Nižná Slanás, Slovákia), épült 1867-ben*