EGY IGAZI „TŰZKŐ”: A FEHÉR SZÍNŰ SZELETAI KVARCPORFÍR ARCHEOMETRIAI VIZSGÁLATA

ARCHAEOMETRICAL STUDIES ON WHITE SZELETIAN FELSITIC PORPHYRY

TÓTH Zoltán Henrik[1]; KRISTÁLY Ferenc[2]

[1]Miskolci Egyetem, Mikoviny Sámuel Földtudományi Doktori Iskola

[2]Miskolci Egyetem, Ásvány- és Kőzettani Intézeti Tanszék

E-mail: tzhenator@gmail.com, askkf@uni-miskolc.hu

Abstract

As one of its early names – ash-gray chalcedony – shows, the most prevalent Palaeolithic raw material in Northeast Hungary is of greyish colour. Because of the oxidation of pyrite, yellowish-brown and reddish-coloured pieces are common in the geological occurrence of the raw material. That is why the few white coloured debris, Palaeolithic fragments, blades and tools we know from different archaeological sites are so interesting for us. The white pieces collected at the archaeological sites at the Upper Bagolyhegy Metarhyolite Formation near to the town Miskolc were subjected to archaeometrical examinations (XRD, SEM-EDS, ATR-FTIR) and were compared to the raw and the "white" samples we produced in the heat treatment kiln. Based on the test results we reconstruct the process of the formation of the white coloured felsitic porphyry tolls and outline the possible causes of it: natural fires and "fire setting".

Kivonat

Északkelet-Magyarország legelterjedtebb paleolit kőeszköz-nyersanyagának színe – ahogy azt egyik korai elnevezése (hamuszürke kalcedon) is mutatja – szürke. A benne található pirit oxidációja következtében sárgásbarna és vöröses elszíneződésű darabok gyakoriak a nyersanyag földtani előfordulásánál. Éppen ezért érdekes az a néhány fehér színű törmelék, paleolit szilánk, pengetöredék és eszköz, melyeket régészeti lelőhelyekről ismerünk. A Miskolctól nyugatra található, ún. Felső-Bagolyhegyi Metariolit Formáció területén azonosított őskori kőeszköz-nyersanyag kitermelő helyeken gyűjtött fehér színű darabokat archeometriai (XRD, SEM-EDS és ATR-FTIR) vizsgálatoknak vetettük alá és nyers, valamint laboratóriumi hőkezelő kemencében „előállított” fehér színű mintákkal hasonlítottuk össze őket. A vizsgálati eredmények alapján rekonstruáljuk a fehér színű szeletai kvarcporfírok keletkezésének folyamatát és felvázoljuk annak lehetséges okait: a természetes tüzeket és az ún. „sütést”.

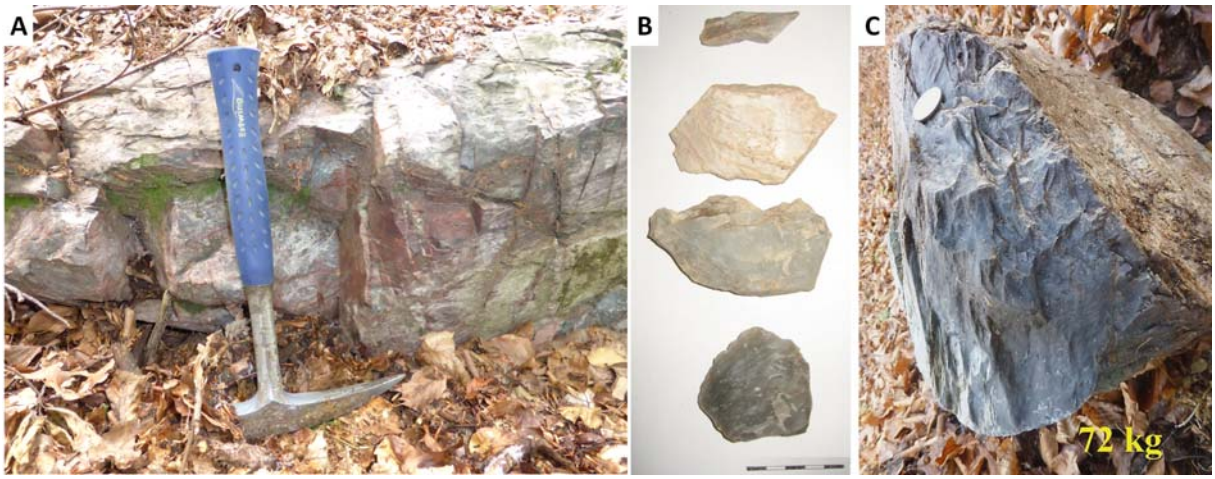
KEYWORDS: WHITE FELSITIC PORPHYRY, ARCHAEOMETRICAL INVESTIGATIONS, BURNED LIITHIC RAW MATERIAL, FIRE SETTING

KULCSSZAVAK: FEHÉR KVARCPORFÍR, ARCHEOMETRIAI VIZSGÁLATOK, ÉGETT KŐESZKÖZ-NYERSANYAG, SÜTÉS

Bevezetés

Egy híres nyersanyag, a „szeletai kvarcporfír”. Északkelet-Magyarország széles körben használt paleolit kőeszköz-nyersanyagát az idők során nevezték már tűzkőnek, hamuszürke kalcedonnak, szeletai üveges kvarcporfírnak, majd – ahogy a továbbiakban a szerzők is teszik – metariolitnak (T. Biró, 2010). Világos- és sötétszürke metariolit változatokból készültek a magyarországi paleolit kutatást elindító Bársony-házi szakócák (Herman, 1893; Ringer et al. in press), de előkerült a legtöbb északkelet-magyarországi középső és felső paleolit lelőhelyen is (Ringer 1983; Mester 1989; Markó et al. 2002; Markó et al. 2003; Markó 2008-2009; Szolyák 2008-2009, 2011; Szolyák & Mester 2011; Péntek et al. 2016). Elmondható, hogy a régió ős(kő)kori kőpattintóinak jelentős része valószínűleg találkozott ezzel a nyersanyaggal, vagy járt a kitermelő helyeken.

A metariolit pattintásra alkalmas változatainak kialakulása több földtani folyamat egymásra tevődő hatása. A metariolit főként a kelet-bükki Felső-Bagoly-hegy északkeleti lejtőin előforduló, mezozoikumi (késő-ladini/karni) eredetű, hidrotermás oldatok hatására átkovásodott metavulkanit. Jellegzetes szürkés színe és kagylós törése különbözteti meg a terület hasonló eredetű szericit- és kloritpaláitól (Ringer et al. in press). A területen a világosszürke-, a sötét csíkos és a sötétszürke kőzettípusokon kívül csak sárgásbarna és elvörösödött szélű nagy tömbök és kisebb törmelékek találhatóak (**1. ábra**), fehér színű változat kizárólag szórványosan, törmelékként ismert.



1. ábra: Metariolit színvariációk (Fotó: Tóth Z. H.).

1a: Vöröses elszíneződés egy metariolit sziklán, a Felső-Bagyolyhegyi Metariolit Formáció területén, **1b:** Nyers (legalul) és valószínűleg erős hőhatás nyomait viselő - kifakult színű – metariolitok a Felső-Bagolyhegyi Metariolit Formáció területén azonosított őskori nyersanyagkitermelő-helyekről, **1c:** Nagyméretű, 72 kg-os metariolit szilánkmagkő a Felső Bagolyhegyi Metariolit formáció kitermelési helyéről, pattintási hibákkal (lépcsők). Jelenleg a Miskolci Egyetem, Műszaki Földtudományi Kar, Ásványtani-Földtani Intézetében.

Fig. 1.: Colour variations of metarhyolite (photo by: Tóth, Z. H.)

1a: Reddish discoloration on a metarhyolite rock at the Upper Bagolyhegy Metarhyolite Formation, **1b:** Raw (bottom piece) and burnt (white and faded pieces) metarhyolites from prehistoric raw material sites identified in the Upper Bagolyhegy Metarhyolite Formation, **1c:** A large metarhyolite flake core of 72 kg weight from an exploitation site at the Upper Bagolyhegy Metarhyolite Formation with step fracture negatives. Currently at the University of Miskolc, Fakulty of Earth Science & Engineering, Institute of Mineralogy and Geology.

Az elszíneződések a metariolitban található Fe (oxidos, szulfidos vagy kőzetüvegben kötött) oxidációja során, a környezet és a nyersanyag nedvességtartalmától függően keletkező vasoxidok miatt alakultak ki, éppúgy, mint a vaseszközökön megjelenő rozsda: nedves környezetben sárgásbarna, száraz környezetben vörösesbarna. A metariolit nagyobb nyersanyagtömbjei néhány kivételtől eltekintve a gyengén kötött talaj miatt főleg a meredek hegyoldalakon, a kőzet palásságával megegyezően futó útbevágásokban és másodlagos helyzetbe csúszva, a mély patakvölgyek alján találhatóak meg (Németh, 2005). A metariolit ásványi és kémiai összetételének kutatása több évtizedre tekint vissza, ásványtani összetétele alapján 1963-ban röntgen-pordiffrakciós módszerrel különítették el a kovakőzetektől (Vértes-Tóth, 1963). A kőzet megnevezésének pontosítása után (Dobosi, 1978) a roncsolásmentes, nagyműszeres, prompt gamma aktivációs analízis segítségével is alátámasztották különálló eredetét (Markó et al. 2003). A Felső-Bagolyhegyi Metariolit Formáció részletes ásványtani és geokémiai leírását Zajzon et al. (2014) ritkaföldfémek kutatása kapcsán adta meg. A röntgen-pordiffrakcióval, elektronmikroszondás és nedveskémiai vizsgálatokkal kimutatott ritka elem-indikációról, valamint az azt befogadó anyakőzetről egyértelműen megállapítható, hogy hidrotermás-metaszomatikus folyamatok alakították ki a jelenlegi megjelenését és összetételét (Németh et al. 2016).

A fehér színű metariolit. A hőhatást a pattintott kőeszközök és azok nyersanyagain legtöbbször a vörös elszíneződés alapján feltételezik. Ennek fényében különlegesek azok fehér színű leletek, melyekről gyanítható, megállapítható, hogy nyersanyaguk a szürke Felső-Bagolyhegyi metariolit, melynek paleolit kőeszköz nyersanyag-lelőhelyét először a miskolci Avason feltételezték a belőle készült paleolit leletek ottani gyakori előfordulása miatt (Kadić 1916; v. ö. Markó et al. 2003; Ringer & Szakáll 2005). Tényleges geológiai előfordulásának helye 1963-ban vált ismertté (Vértes & Tóth 1963). A Kaán Károly forrás közelében több patakvölgyben is kerültek elő paleolitok (Simán 1986), de az első nagyobb nyersanyag kitermelőhely 2009-ben (Tóth 2011a), a második pedig 2012-ben lett azonosítva (Ringer et al. in press). A Kaán Károly-forrás környezetében német kutatók (Rengert Elburg, Matthias Rummer) a 2000-es évek elején találtak fehér színű metariolit szilánkot (flintsource.net). Régészeti lelőhelyen a vanyarci középső paleolit telep ásatása során előkerült néhány törmelékes darab, melyeket az ásató intuitíven határozott meg égett metariolitként (Markó 2008-2009), csakúgy, mint a Miskolc,

Avas-Tűzkövesen 2002-ben végzett ásatás alkalmával is (Tóth 2017 in press). A Felső-Bagolyhegyi Metariolit Formáció területén azonosított őskori kőeszköz-nyersanyag kitermelő helyeken több fehér, foltokban rózsaszínű, illetve kifakultnak tűnő törmeléket, szilánkokat (**1. ábra**) és egy pengetöredéket gyűjtöttünk, melyek egyértelműen megkülönböztethetőek a patinás felszínű daraboktól (Tóth 2016). A 2015. évben a Szeleta-barlang ásatásai során előkerült levéleszközök egy része is közlésre került jó minőségű fotókon; a bifaciális megmunkálású kőeszközök közül az egyik egy fehér metariolitnak, egy pedig barnás elszíneződésű, sötétszürke metariolit nyersanyagúnak tűnt (Vágó 2015, **I. melléklet Ia ábra**). Fontos, hogy az érintett avasi és a Szeletában előkerült darabokon nem láthatóak hirtelen és nagyfokú hőingadozásra utaló, rácsszerkezetű hajszál-repedések (**I. melléklet Ib ábra**).

Sütés, vagy tűznyomok, tűzhasználat. A kőkorszak embere bizonyítottan felhasználta a tüzet különféle nyersanyagok fontos tulajdonságának célzott megváltoztatására. A segítségével edzette keményebbre a falándzsák hegyét, egyenesítette ki eszközeinek nyelét, bővítette festékanyagainak színskáláját és ragasztóanyag (nyírfaszurok) előállításához, valamint nagyobb tömbökben előforduló kőeszköz-nyersanyagok feldarabolására is felhasználta (Weiner 2012). A tűz kőzetkitermelésre és feldolgozásra való alkalmazását rendszerint „tűzrakás”-nak (angolul: *fire setting*, németül: *Feuersetzen*) nevezik az idegen nyelvű régészeti szakirodalomban. A magyar bányászati szaknyelvben sütésnek nevezett fejtési mód alkalmazásáról: „A kemény kőzetű munkahelyeket csak akkor vették művelés alá, ha a könnyebben fejthető pászták kifogytak. … Ezen az akadályon a tűzzel való jövesztéssel segítettek, amit sütésnek is neveztek. Tüzet raktak a munkahelyen és úgy irányították a léghuzatot, hogy a lángok abba az irányban nyaldossák a kőzeteket, amelyik irányban előrehaladni akartak. A kőzet feltüzesedve lepattogott és kihűlése után, ha a bányában megtisztult a levegő, a le nem pattogott kőzet egy része is könnyen le volt verhető.” (Faller et al. 1997).

A magas hőhatásra kialakult termikus stigmákat mutató paleolit kőeszközöket hőkezeltnek, vagy hőkezelődöttnek nevezik (Bordes 1969, Mercieca 2000; Ringer 2004; Ringer & Szakáll 2005; Sunseri & Delage 2005; Cochrane et al. 2012; Schmidt et al. 2012a), ezt a folyamatot és jelenséget elméletben összeköthetjük a sütéssel, mint kitermelési és előkészítési módszerrel.

Korábbi mérőműszeres hőkezelési kísérletek során (Tóth, 2011/b) kiderült, hogy a lobogó tűzbe referenciamintaként helyezett metariolit nem pattogzik szét apró darabokra, mint a különféle limnoszilicitek, hanem egy darabban izzik és szürke színe idővel fehérre változik. Mivel ezt a színelváltozást sem a két hónapon át erősen savas, sem pedig a lúgos folyadékban tartott szürke metariolit mintáinkon nem figyeltünk meg, a fentebb felsorolt darabok valószínűleg az erős hőhatás következtében fehéredtek ki. Az erős hőhatás tényét infravörös spektroszkópiás vizsgálattal az avasi limnoszilicit két változatára sikeresen alkalmazták (Tóth 2016), korábbi hasonló eljárások módosított (Domanski & Webb 1992; Schmidt et al. 2011, 2012a, 2012b) alkalmazásával. A néhány milligrammnyi porított mintát igénylő módszerrel mérhető a nyersanyagban a hőhatás során bekövetkező vízvesztés és az átkristályosodás mértéke, melyek együtt jellegzetes elváltozást mutathatnak. Így a nyers és a meghatározott hőfokra hevített referenciaminták mérési görbéihez viszonyítva a hőhatás hozzávetőleges mértéke is megállapítható.

Vizsgálati módszerek, hőkezelési kísérletek

A metariolitok égetés hatására bekövetkező elszíneződését kültéri tábortüzes kísérlettel figyeltük meg, melynek elsődleges célja az egyik őskori nyersanyagkitermelő-helyen talált, fehér színű metariolit darab keletkezésének rekonstrukciója volt természetes körülmények között. A hőkezelési kísérlethez felhasznált három metariolit minta (egy kicsi, a sötétebb metariolit változatot képviselő, vastag, sárga kortexes szilánk – MIII; egy közepes méretű, jó minőségű darab – MII, és egy nagyobb méretű, lemezes, fehér kortexes nyersanyagtömb – MI) félkör alakban került egymás mellé a földre. A korábbi, eltérő kovakőzeteken megfigyelt termikus viselkedéssel való összehasonlítás végett Avasi limnoszilicit típusú rögöt is helyeztünk a tűzbe. Előttük erdeifenyő ágakból tűz égett, a teljes kísérletről videofelvétel készült.

A Miskolci Egyetem Ásvány- és Kőzettani Intézeti Tanszékének laboratóriumában a fenti 3 típusú nyers (I.: világosszürke; II: sötét sávos szürke; III.: sötétszürke) mintát készítettünk elő. Hevítési kísérleteink során a metariolit mintákat 500 °C, 750 °C majd 870 °C-ra hevítettük, 10°C/perc felfűtéssel (levegőn), hőntartás nélkül és szabad (~0,1 °C/perc) visszahűléssel. A kőzetben az áthevítés során végbemenő folyamatokat mindhárom metariolit változatban pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokkal is próbáltuk követni.

A laboratóriumban hőkezelt mintákon különböző, gyakran alkalmazott módszerekkel próbáltuk követni a változásokat. A röntgen-pordiffrakciós (XRD) vizsgálatokat Bruker D8 Advance (Cu-Kα sugárzás, 40 kV-40 mA generátor menet) készüléken végeztük, Göbel tükörrel előállított párhuzamos nyaláb geometriában, Vantec1

helyzetérzékelő detektorral (1° nyílással), 0,007 °(2θ)/14 sec rögzítéssel). A pásztázó elektronmikroszkópos és energiadiszperzív spektrométeres (SEM+EDS) méréseket Jeol JXA 8600 Superprobe (W-filamentum, 20 kV gyorsító feszültség, 20 nA mintaáram, karbon vezető réteg) készüléken végeztük. Az ATR feltéttel végzett Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiás vizsgálatokat (ATR-FTIR) egy Jasco FT/IR-4200typeA típusú berendezéssel végeztük, a 349,053 cm-1 es kiindulási hullámszám tartománytól 7800,65 cm-1 hullámszám értékig haladva, 4 cm-1-es felbontással, 7,1 mm-es apertúra nyílással, 2 mm/sec-os adatgyűjtési sebességgel, 30000 Hz-es filter alkalmazásával.

Az XRD méréseket ~20 mg-nyi pormintán, az ATR-FTIR méréseket ~2 mg-nyi pormintán végeztük, a SEM+EDS vizsgálatokhoz mm-nyi szilánkokat preparáltunk.

Kísérleti és vizsgálati eredmények

Rekonstruált terepi égetés. A lángok a tűz a meggyújtása után 17 perccel érték el legnagyobb méretüket, de az általuk kibocsátott hő még hosszú ideig nem okozott látható elváltozást a mintákon. Összehasonlításképp, az izzó parázsra helyezett avasi limnoszilicit a hő hatására pár percen belül apró, hasáb alakú darabokra pattant és csak néhány túlégett és elszíneződött törmelékdarab maradt utána (**2a ábra**). A tűz meggyújtása után 50 perccel a mintákon a következő elváltozások voltak megfigyelhetők: a jó minőségű (MI) minta tűz felőli oldala kifakult, tejszerűen fehér színű lett, de a másik fele megtartotta jellegzetes szürke színét (**2d ábra**).

2. ábra: Égetési kísérlet (Fotó: Tóth Z. H.)

2a: A kültéri rekonstruált égetés eredménye: a parázson percek alatt szétrobbant avasi limnoszilicit szilánk darabkái, **2b:** A kültéri rekonstruált égetés eredménye: balra az egyik vörösre színeződött, égett minta, jobb oldalon pedig egy friss szilánk ugyanarról a nyersanyagtömbről, **2c:** A kültéri rekonstruált égetés eredménye: az elszíneződött lemezes szerkezetű minta, **2d:** A kültéri rekonstruált égetés eredménye: a jó minőségű, világosszürke minta jobb szélén látható az átégett, megfakult rész.

Fig. 2.: Fire setting experiment (photo by: Tóth, Z. H.)

2a: Result of the fire setting experiment: burnt reference pieces of avas type limnic silicite, **2b:** Result of the fire setting experiment: one red-colored burnt sample to the left and a fresh piece of the same raw material on the right, **2c:** Result of the fire setting experiment: a reddish discolored slated sample.. **2d:** Result of the fire setting experiment : note the burnt and faded right side of the Type I metarhyolite.

3. ábra: Az első laboratóriumi hőkezelés eredményei (Fotó: Tóth Z. H.)

3a: Laboratóriumi hőkezelő kemencében 500 °C-ra hevített metariolit minták, **3b:** Laboratóriumi hőkezelő kemencében 750 °C-ra hevített metariolit minták.

Fig. 3.: Results of the first laboratory heat-treatment experiments (photo by: Tóth, Z. H.)

3a: Metarhyolite samples heated at 500 ° C in a laboratory heat treating kiln, **3b:** Metarhyolite samples heated at 750 ° C in a laboratory heat treating kiln.

A sárga kortex-rétegű minta kérge vörösesbarna színű lett (**2d ábra**). A harmadik, lemezes szerkezetű mintán a lemezek mentén több repedés keletkezett. A minták elszíneződése mellett izgalmas, a metariolit ellenálló képességét mutató eredmény, hogy a lemezes szerkezetű minta kivételével a forró mintákra ütőkővel mért, gyenge ütések hatására azokat a további felhasználásra alkalmas darabokra lehetett szétválasztani. A szétváláskor derült ki, hogy a lemezes szerkezetű minta rétegei között is elszíneződés ment végbe (**2c ábra**).

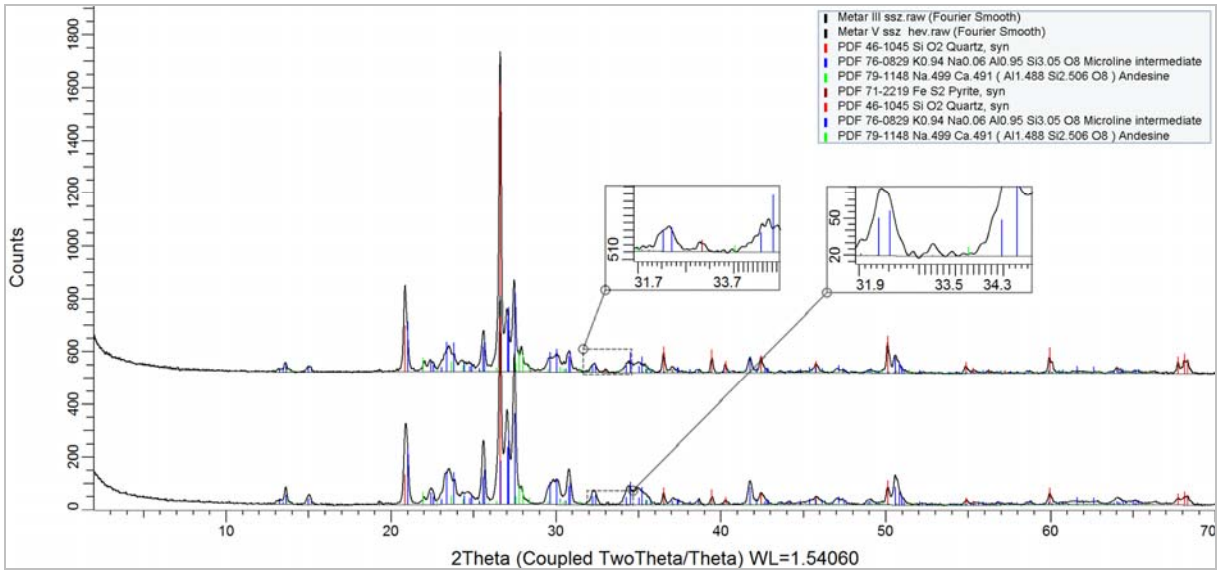
Laboratóriumi hőkezelés. Sütési kísérleteink során a metariolit minták színében 500 °C-ra hevítés után csekély (**3a ábra**), 750 °C-ra történő hevítés után közepes mértékű színelváltozást (**3b ábra**) figyeltünk meg. Fehér mintákat csak azok 870 °C-ra történt hevítése után kaptunk, kizárólag a nyersen világosszürke színű metariolitok (MI) esetében (**4 ábra**). A tipikus, sötét sávos szürke MII típus színe halványszürkévé változott, rózsaszínes foltokkal, az áthevített sötétszürke metariolit (MIII) minták színe pedig sávosan világosbarnává vált (**4 ábra**).

4 ábra: Az utolsó laboratóriumi hőkezelés eredményei (Fotó: Tóth Z. H.)

4a: I. (világosszürke, balra) és III. (sötétszürke, jobbra) típusú metariolitból készített levéleszközök nyers állapotban, **4b:** II. típusú, sötétszürke sávos metariolitból készített levéleszközök nyers állapotban, **4c:** I.(balra), II. (a középső kettő) és III. (jobbra, szépen megfigyelhető rajta a nyersanyag fluidális szövete) típusú metariolitból készült levéleszközök laboratóriumi hőkezelő kemencében 870 °C-ra történt hevítésük után.

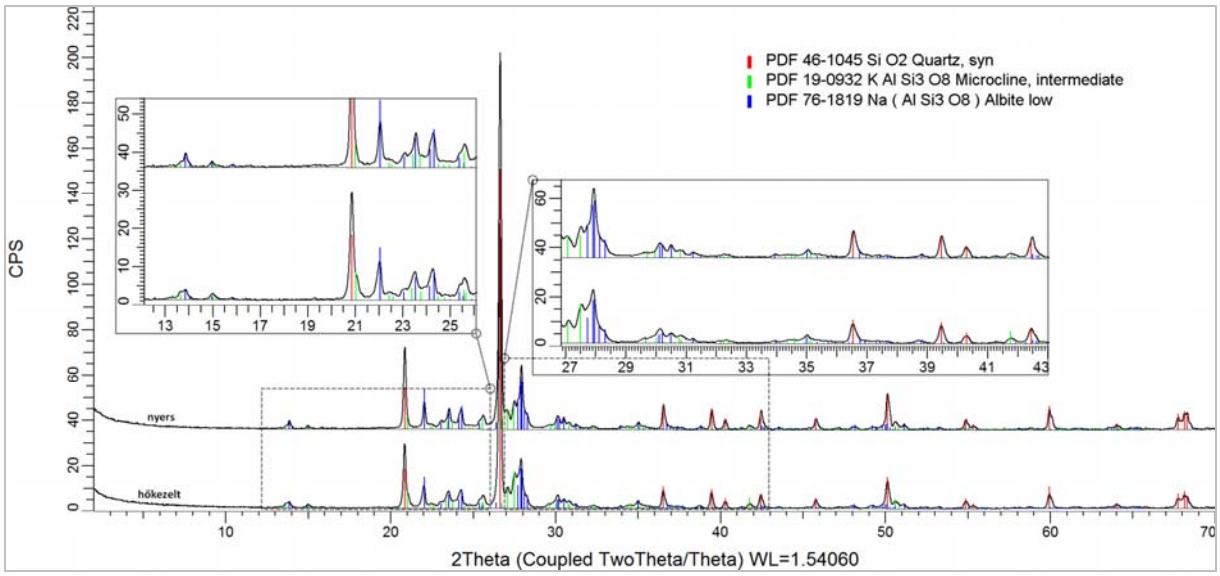
Fig. 4.: Results of the last laboratory heat treating experiments (photo by: Tóth, Z. H.)

4a: Type I. (gray, left) and Type III. (dark gray, to the right) metarhyolite bifaces in raw state, **4b:** Type II., (gray with dark gray lines) metarhyolite bifaces in raw state, **4c:** Type I-III. metarhyolite bifaces after heat treatment on 870 ° C in a laboratory heat treating kiln. Note the characteristic fluidal texture of the dark biface.



5. ábra: A III (sötétszürke) típus nyers és 870 °C-ra hevített mintájának XRD felvételei

Fig 5.: XRD patterns of raw and 870 °C heated samples of type III (dark grey)



6. ábra: Az I (világos szürke) típus nyers és 870 °C-ra hevített mintájának XRD felvételei

Fig 6.: XRD patterns of raw and 870 °C heated samples of type I (light grey)

Az XRD vizsgálataink alapján megállapítható, hogy a nyersanyagban az amorf komponens (kőzetüveg) is jelentős a kristályos kőzetalkotók mellett, melyek kvarc, mikroklin, és albit (**5.** és **6. ábra**). A szanidin csak a sötétszürke típusban jelenik meg, illetve ott a plagioklász (az XRD felvételen albittal és andezinnel jelölve) aránya lecsökken, amely a két típus eltérő pattintási viselkedését is befolyásolhatja. Az XRD felvételek Rietveld-illesztéssel történt kiértékelése során a mikroklin mellett szanidint is észleltünk (ezt a SEM+EDS eredmények is alátámasztják, **5. ábra**). A hevített mintákban lévő amorf anyag mennyisége csökken, éppúgy, mint minden áthevített kova nyersanyag típus esetében (Tóth 2017b in press). A hevített metariolit minták XRD eredményeinek Rietveld illesztéssel kiértékelt eredményei alapján pedig kiderült, hogy a K-földpát mennyisége nő, azaz a hevítés során illóanyag távozik a nyersanyagból, miközben át- és kikristályosodás történik (**2. táblázat**). Fontos megfigyelés, hogy minden esetben ortoklász képződik, amely a magasabb hőmérsékleten stabil K-földpát, illetve jelentősebb mértékben ott kristályosodik, ahol eleve szanidin is jelen van a nyers kőzetben.

1. táblázat: A SEM+EDS vizsgálatok során, a képeken jelölt mérési pontok kémiai összetétele (tömeg%)

Table 1.: Chemical compositions measured during SEM+EDS investigations, for the points marked on the images

Oxid	1. ábra		3. ábra		4b ábra					4c ábra		4d	5b ábra			
pont	1	2	1	2	1	3	4	5	6	1	2	1	1	3	4	5
Na_2O	1,5	4,8	0,3	1,4	0,5		0,1	1,2	1,2	3,2	1,1	0,4	2,4	3,7		
MgO													2,0			
Al_2O_3	22,5	23,0	20,8	4,7	2,9	1,6	0,7	20,6	21,1	5,7	21,4	12,8	1,8	20,4	1,2	2,4
SiO_2	70,0	69,5	68,5	74,7	25,9	98,4	2,8	65,9	67,5	10,9	67,7	77,9	4,3	65,5	98,5	5,7
P_2O_5																
SO_3				1,56 *	1,07 *		1,01 *						4,24 *			5,07 *
Cl				1,8	0,7		0,5									
K_2O	6,0	2,7	10,3	3,1	1,6		0,7	12,2	10,2	1,1	9,8	8,9	0,6	10,4	0,3	2,0
CaO				11,4			1,1									
TiO_2				1,1												
FeO		0,1		0,3	67,4		93,1			79,2			84,6			84,8
ásvány	K-fp	Sza-ni-din	K-fp	ko-va	Fe-ox**	ko-va	Fe-ox**	K-fp	K-fp	Fe-ox	K-fp	K-fp	Fe-ox**	K-fp	K-fp	Fe-ox**

Megjegyzés:

*: Az SO_3 a mérési pont környezetében lévő szulfidból jelenik meg, valószínűleg a felszín alatt jelenlévő mikroszemcsés piritből (FeS_2).

**: A pirit (hő hatására bekövetkezett) részleges bomlásából keletkezett reziduális vas-szulfid

Az anyagvesztést az amorf anyagban kötött illókhoz kötjük (H_2O, OH, Cl, F, CO_2), és ugyanígy a földpát mennyiségének növekedését a kőzetüvegből történő kristályosodással társítjuk. SEM+EDS méréseinkkel a finomszemcsés szövetben a kvarc és földpát kristályok (**II. melléklet, IIa ábra**) között gyakran figyeltünk meg olyan elemösszetételű kőzetüveget (**II. melléklet, IIa ábra** és **1. táblázat**, amelyet a környezetében lévő ásványok keverékéből sem lehet származtatni).

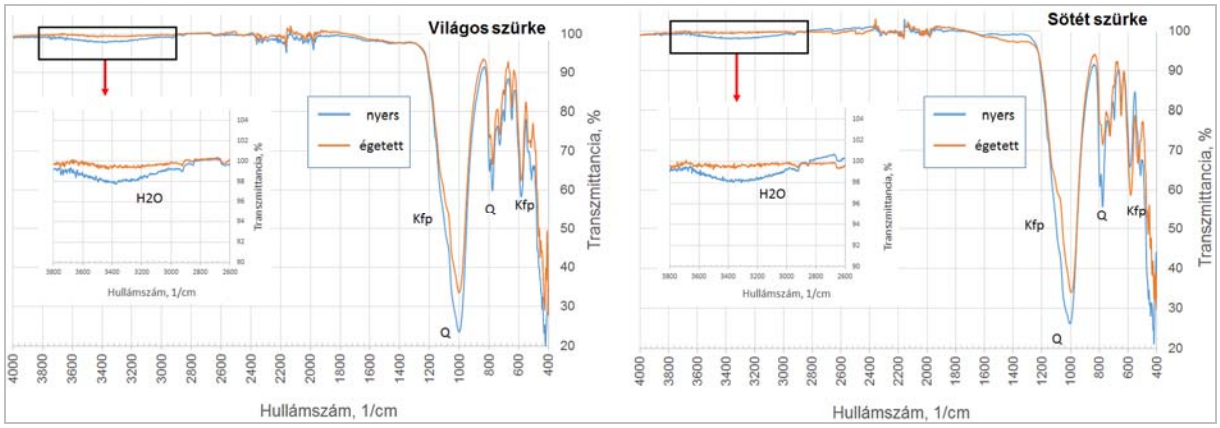
A legalacsonyabb pirittartalmú, világosszürke változatnál (I. típus, **II. melléklet IIc. ábra**) ez a nyersanyag kifehéredéséhez vezet, lilás-vöröses sávok kifejlődésével. Az apró pirites foltok színe a részleges hematit képződés miatt változik lilásra (lásd II. típus átalakulásai). A II. típusú metariolit (hamuszürke színű, sötétszürke pirites sávokkal, foltokkal tarkított) a hevítés hatására fakószürke, valamint feketés vagy rózsaszínes lett. Az alacsony pirit-tartalmú részeken a FeS_2 oxidációja során vöröses színű hematittá (Fe_2O_3), a dúsabb pirithintéseknél (**II. melléklet IIb ábra**) pedig feltehetően, elméleti reakciótermékekben gondolkodva, magnetittá (Fe_3O_4) és wüsztitté (FeO) alakul át és színe feketésre változik. A III. típusú, a FeS_2 és vasoxidok keverékétől eredetileg sötétszürke színű metariolit nyersanyaga sávosan, az erős hőhatás következtében, valószínűleg a pirit részleges oxidációja miatt (reziduális vas-szulfid, **II. melléklet, IIe ábra** és **1 táblázat**) szürkésbarnává változik. Bár a pattintásra alkalmas metariolitban gyakoriak a mikrométeres szemcsékből felépülő nagyobb piritfészkek, mi főleg olyan anyagot vizsgáltunk, ahol ezek nem láthatóak makroszkóposan. Ennek ellenére a gyakori, finom hintésben elszórt mikrométeres piritkristályokat tartjuk a szürke színért felelősnek (**II. melléklet IId ábra, 1. táblázat**).

2. táblázat: A nyers és égetett minták mennyiségi ásványtani összetétele (tömeg %)/

Table 2.: Quantitative mineralogical composition of raw and heated samples (weight %)

	Világos-szürke, nyers (M.I.)	Világos-szürke, hevített (M.I.)	Sötét-szürke, hevített (M.III.)	Sötét-szürke, hevített (M.III.)
Albit	27,3	28,6	6,8	4,1
Hematit				0,4
Kvarc	46,1	41,1	26,0	15,4
Mikroklin	15,6	19,1	30,7	50,3
Ortoklász		4,2		16,9
Pirit			0,4	
Szanidin			15,1	3,0
amorf	11,0	7,0	21,0	10,0

Az Avasi kovakőzetek esetében a termikus átalakulások követésére sikeresen alkalmazott ATR-FTIR méréseket (Tóth 2016) itt is kipróbáltuk, bár az ásványtani eltérések miatt eleve kisebb sikerre számítottunk. A vizsgált minták esetében sikerült H_2O és/vagy OH tartalmat kimutatni (**7. ábra**), amely nem köthető ásványok szerkezetéhez, az XRD és SEM+EDS mérésekkel való összevetés alapján. Így ennek a víznek az amorf (XRD), kőzetüveg (SEM+EDS) típusú alkotóban kell lennie (változó, 1-2 tömeg százalék közötti mennyiségben izzítási tömegvesztés mérés alapján).



7. ábra: ATR-FTIR spektrumok a minták víztartalmát jelző tartománnyal, amely hevítés hatására eltávozik (világos szürke = MI, sötét szürke = MIII)

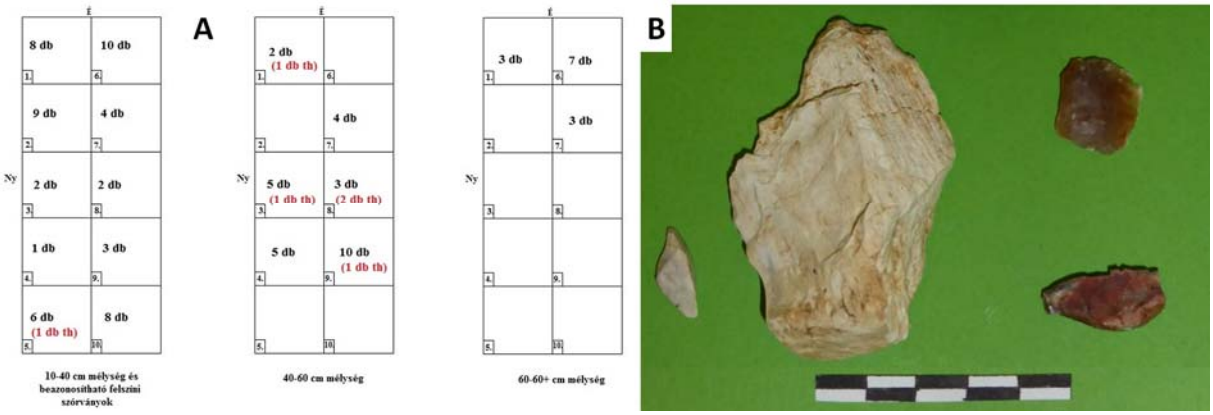
Fig. 7.: ATR-FTIR spectra of samples indicating their water content, which is eliminated by heating. (világos szürke = light gray = MI, sötét szürke = dark gray = MIII)

Diszkusszió

Az átégetett metariolitokon sem terepen, sem a vizsgált leletanyagokban, sem pedig az előállított mintákon nem figyeltünk meg az ún. „hőkezelődött" kőeszköz-nyersanyagokra jellemző termikus kipattanásokat, íves repedéseket, tompa fényű-, illetve a pattintott darabokon zsírfényes felszínt (Bordes 1969; Domanski & Webb 1992; Schindler et al. 1982; Schön 2012; Weiner, 2012). Így elmondható, hogy a metariolitnak az elszíneződés az egyetlen ún. „termikus stigmája" amelyet már korábban is feltételeztek (Holló et al. 2004).

A színelváltozás lehetséges kiváltó okai között ásványtani, főleg kristálykémiai reakciókat kell keresnünk. Bár néhány mikroelemzési módszer közelebb vinne a direkt megfigyeléshez (pl. mikro Raman spektroszkópia), az XRD és SEM+EDS eredményekből is tudunk ezekre következtetni. Az általunk kísérletileg megfigyelt elszíneződések: fehéredés, lilulás illetve vörösödés. Az átkristályosodási jelenség tanulmányozása érdemesnek mutatkozik részletesebb kutatásra is, nagyobb számú kísérlettel és több módszer bevonásával.

A kérdésre, hogy mi idézhette elő a metariolitok elfehéredését, illetve színük megfakulását (**I. melléklet, Ia ábra**), az első válasz egyértelmű: a tűz. A metariolit szervesanyag-tartalma magas hőmérsékletre való hevítés során valószínűleg kiég. Pontosabban, mivel a mérőműszeres kísérletek alapján a természetes- és tábortüzek nem képesek az alattuk lévő talajra 400 °C-nál nagyobb hőt sugározni, ± 100-200 °C (Kinnunen 1993; Weisgerber & Willies 2001; Rowlett 2007; Tóth 2017b in press), az elváltozást egyedül egy huzamosabb ideig égő tűz lángjának hője okozhatta.



8. ábra: Fehér metariolitok Miskolc, Avas-Tűzkövesről (Herman Ottó Múzeum, Fotó: Tóth Z. H.)

8a: Miskolc, Avas-Tűzköves 2002-es ásatási szelvényében talált metariolit leletek elhelyezkedése. Piros jelölés: „termikus hatást" mutató, azaz fehérre égett darabok, **8b:** Fehérre égett (870 °C <, nem patinásodott felszínű) metariolit darab, balra tőle levált töredék. Mellettük két, bordóra változott színű avasi limnoszilicit. Avas-Tűzköves, 2002. 8. négyzet, 40-60 cm mélységből.

Fig. 8.: White metarhyolites from Miskolc, Avas-Tűzköves, NE. Hungary (HOM, photo: Tóth, Z. H.)

8a: Location of metarhyolite finds found in Miskolc, Avas-Tűzköves 2002 in the excavated area. Red marking: "thermally affected", ie. white pieces, **8b:** Burnt white (870 ° C <, non-patinated surface) metarhyolite with fragment piece. Next to them, two Avas-type limnosilicies with thermic changed, reddish color. Avas-Tűzköves excavation 2002; square 8, 40-60 cm deep.

Ehhez egy termikus stigmát hordozó metariolit darabnak legalább 10-15 cm magasan kellett elhelyezkednie a tűz mellett, hogy a láng direkt módon hasson rá.

Vegyük sorra azokat a lelőhelyeket, amelyekről információkkal rendelkezünk:

a) A Felső-Bagolyhegyi Metariolit Formáció területén Bükkszentlászló és Bükkszentkereszt lakói üveghutákat és szénégető boksákat működtettek (Ringer et al. in press), melyek nyomai néhol felismerhetőek. Ezek közül az üveghuták üzemi hőfoka már kiválthatta az elszíneződést, viszont ilyen ipari tevékenységről nem tudunk sem a Szeletában, sem az Avason. A természetes tüzeket is számításba kell vennünk (erdő-vagy bozóttűz), de a nyersanyagkitermelő-helyeken mindössze pirosas elszíneződésű nagyobb metariolitokat ismerünk (**1. ábra)**, fehérre színeződött I-es és barnára színeződött III. típusú tömböket nem.

b) A miskolci Avason aktív mezőgazdasági tevékenység –szőlőművelés- folyt, melynek a modernebb fűtőrendszereknek a XX. század második felében történt bevezetése után szoros velejárója volt a venyigeégetés. Ezen kívül természetes tüzek is előfordulhattak a térségben a történelem előtti időkben. A mélyszántásokkal átforgatott talaj (Tóth 2017a in press) felső 40 cm-es mélységében bárhová kerülhetett az átégett és valamilyen módon a földfelszín felett elhelyezkedő, a lánggal kontaktusba lépő metariolitokból - akárcsak a helyi kovakőzetből. Ez azonban már nem nyújt elégséges magyarázatot a 40 cm-nél jóval mélyebben előkerült átégett metariolitokra (**8 ábra**). Megemlítendő, hogy a lelőhelyen jelentős a többféle termikus stigmát felmutató helyi limnoszilicitek száma is (Ringer & Szakáll 2005; Tóth 2016).

c) A Szeleta-barlangban kormos felületű metariolit levéleszköz is előkerült, de két, rácsszerkezetű repedésektől mentes, legalább 870 °C-os hőhatás nyomát magán viselő levéleszköz is ismert (**I. melléklet, Ib ábra**). Véleményünk szerint utóbbi kettő vagy egy tábortüzet körbekerítő kőrakás részei lehettet (valószínűleg mindkettő mélyebb rétegekből került elő – Mester Zsolt szíves közlése alapján), vagy már ilyen állapotban kerültek a barlangba. A lelőhely lehetséges tűzhelynyomaival foglalkozó munkák (Kadić 1915; Ringer & Szolyák 2004; Markó 2016) nem említik őskori főzőgödör nyomát, az egyetlen lehetséges tűzhelytípust, amiben a hőmérséklet a farakás összeomlásáig a mélyedésben cirkuláló huzat segítségével képes elérni akár a 900 °C-ot is (Groenendijk & Smit 1990). Főzőgödör nyoma a többi lelőhelyen sem került még elő.

A III. metariolit változat átégetve könnyen összetéveszthető a világosbarna patinájú bükki fekete radiolarittal (Pelikán 1986), átégett változata ezért nem ismert régészeti lelőhelyekről.

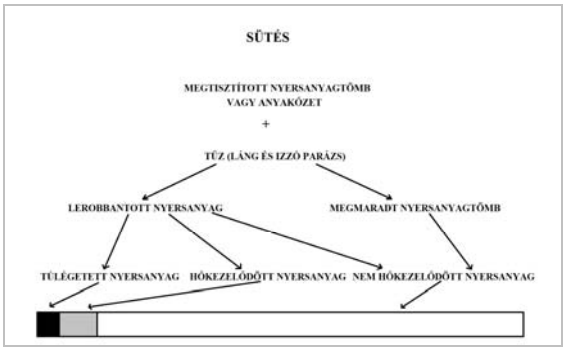
Milyen további elképzelések ismertek még az égett kőeszköz-nyersanyagokkal kapcsolatban?

A sütés. Az áthevített metariolitokban a megmunkálhatóságukat megkönnyítő szerkezeti változás nem következett be, ami által hőkezeltnek, vagy hőkezelődöttnek minősülne, egyik elnevezést sem tartjuk rájuk megfelelőnek. Mivel az áthevítésért természetes tüzek is felelősek lehetnek, helyesebbnek tartjuk az „átégett" jelző alkalmazását, még akkor is, ha tudjuk, hogy az elváltozás egy célzatos emberi tevékenység során is bekövetkezhetett.

A hőkezelésnek és a sütésnek nem mindig vannak makroszkopikusan felfedezhető nyomai, de például a Bagolyhegytől nyugatra fekvő miskolci Avas paleolit limnoszilicit bányáiban a tüzes fejtés jeleit vélték felfedezni (Gyenis et al. 2001, 2004; Ringer & Szakáll 2005). Az ebben a cikkben bemutatott jelenségek is az avasi nyomok archeometriai vizsgálata során kerültek feldolgozásra (Tóth, 2016).

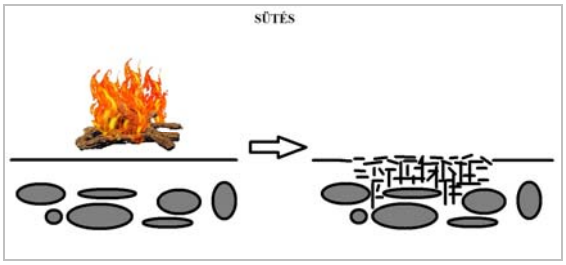
A sütés egyesek szerint a bányászat legegyszerűbb módja volt kezdetektől, leírása a számos korai emlékben megtalálható, Európában egészen a 19. század végéig alkalmazták (Weisgerber & Willies 2001). A sütés során alapesetben huzattal hevített tűzzel nagyon gyors hőhatásnak tesszük ki a fejtendő kőzetet, majd esetenként vízzel hirtelen lehűtjük. Az ilyenkor fellépő termikus sokk miatt a kőzetben repedések keletkeznek, felületének egy része lepattan. Egyedül a hővel közvetlenül érintkező lepattant részeken figyelhetőek meg termikus stigmák, a negatívokon már nem. (**9. ábra**) Hatalmas sziklákat nem lehet sütéssel szétrepeszteni, inkább csak nagyobb szilánkok leválasztására való. (Rösler 1700) A kovás kőzeteket nem locsolták le vízzel, magas víztartalmuk miatt (amely a melegítés hatására a kőzet pórusaiban gőzzé alakult, mely hirtelen hőtágulással járt) már 200-300 °C-os hőhatás is elég volt a feldarabolásukhoz (Kinnunen 1993; Ringer & Szakáll 2005; Tóth 2011a).

Kovakőzetek és más kőeszköz-nyersanyagok fejtésére, illetve darabolására Észak-Amerikában (Gould 1976; Gregg & Grybush 1976) és Ausztráliában is széles körben alkalmazták (Akerman 1979, 2006; Florek 2000). A sütés őskori, a mezolitikumtól kezdődő alkalmazásának nyomaira Európában is több kőeszköz-nyersanyag kitermelő helyen rábukkantak. Kopinkallio dél-finnországi mezolitikus (i.e. 9000-6200) kvarcbányájában a sütés alkalmazására elsődlegesen a nagyméretű, konkáv formájú termikus negatívokból következtettek (Kinnunen, 1993). A nyugat-norvégiai Bomlo szigetén i.e. 4000- 2500 között, a neolitikum idején fejtették tűzzel a kovásodott riolitot, amelyből főleg nyílhegyeket készítettek. A fejtési módszer jelei, a koncentrikus, konkáv bemélyedések a mai napig megőrződtek (Stormyr 2015).



9. ábra: A sütés kovás kőzetekre gyakorolt hatását bemutató sematikus ábra. A metariolit esetében a fekete és a szürke színnel jelölt mező is az átégett nyersanyagot jelöli.

Fig. 9.: Shematic illustration of the effect of fire setting on rocks. In the case of metarhyolite, the black and gray fields indicate the burnt part.

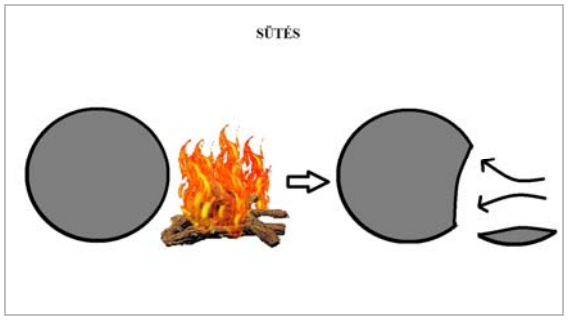


10. ábra: A kőeszköz-nyersanyagot magába foglaló kemény anyakőzet felaprózása, porózussá tétele sütéssel

Fig. 10.: Spreading the hard matrix of the raw material by making it porous with fire setting

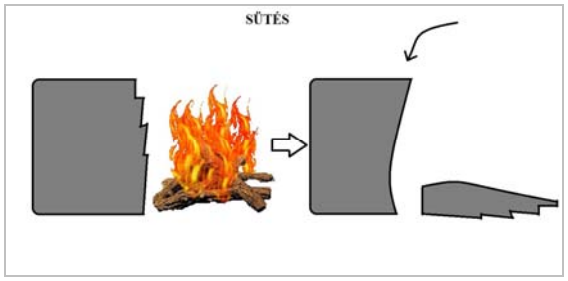
Sütéssel aprózták fel a szarukő gumókat rejtő kemény mészkövet (**10. ábra**) a baden-würtenbergi Kleinkrems, Isteiner Klotz lelőhelyén és a dél-francia Veaux-Malaucéne kovabányájában (Gayck 2000; Weisgerber & Willies 2001). Svájc területén Schaffhausen Kantonban neolit kovabányászok szintén a fedő mészkőréteget távolították el tűz segítségével (Altorfer & Affolter 2011). Az anyakőzet fejtésén kívül a sütést nagyobb, jó minőségű nyersanyagtömbök fejtésére használták, mert így ezekből hiányoztak a mechanikus behatások nyomai, például a további megmunkálást negatívan befolyásoló, korábbi ütések okozta repedések (Kinnunen 1993).

Kis művelésű bányákban a sütést a konvencionális bányásztechnikákkal (ütés, vésés, vágás, kiékelés / repesztés/hasítás, fúrás) együtt alkalmazták. Ezekben a bányákban a sütés alkalmazásának 3 alapesetét különböztethetjük meg: 1. kalapálás (ütőkő, csákány, kalapács/véső stb.) a sütés opcionális bevetésével; 2. sütés kalapálás segítségével; 3. kizárólagos sütéses fejtés. (Weisgerber & Willies 2001) Az opcionálisan alkalmazott sütés nyomai sajnos nagyon hasonlítanak a természetes tüzek nyomaira.



11. ábra: Leütési felszín kialakítása domború nyersanyagtömbön, fő tömegének roncsolása nélkül sütéssel. A nyersanyagtömb mentes az ütéses megmunkálást akadályozó repedésektől és ütési kúpoktól (Holló et al. 2004). A lerobbantott darab egy része is felhasználható eszközkészítésre. A termikus törmeléket nem ábrázoltuk.

Fig. 11.: Creating a striking surface with fire setting on a convex raw block without damaging its main mass. Parts of the exploded piece can also be used for tool making. Thermal debris not depicted.



12. ábra: A nyersanyagtömb további megmunkálását akadályozó leütési hibák (lépcsők) eltávolítása sütéssel a leütési felszín és a nyersanyagtömb fő tömegének roncsolása nélkül. A nyersanyagtömb mentes az ütéses megmunkálást akadályozó repedésektől és Hertz-kúpoktól. A lerobbantott darab egy része is felhasználható eszközkészítésre. A termikus törmeléket nem ábrázoltuk.

Fig. 12.: Removing of parts with knapping failures for further processing of the raw material block with fire setting. Thermal debris not depicted.

A sütés és a metariolit. A jó minőségű metariolit könnyen és kagylósan törik, anizotróp-lemezes szerkezete pedig különösen alkalmassá tette pengemagkövek és vékony levéleszközök előállítására (Simán 1986; Mester 2011; Ringer et al. 2017, in press). A megfelelő formájú és méretű tömbök, lencsék feldolgozása nem jelenthetett problémát, így alapesetben nem volt szükség a sütéses bontásukra. Megfelelő formájú tömbökön olyan metariolit sziklákat értünk, melyek rendelkeznek megfelelő elhelyezkedésű leütési felszínnel, vagy azt könnyen ki lehet alakítani rajtuk. Ez azt jelenti, hogy ütőkő segítségével könnyen feldarabolhatóak, illetve könnyen üthetőek le róluk szupportként szolgáló szilánkok, darabok. Felületük általában szögletes, konkáv. Optimális esetben hosszú, természetes élekkel (~gerincekkel) rendelkeznek. A nem megfelelő formájú tömbök felülete szinte minden oldalról domború. Ha ezek a tömbök nem lemezes szerkezetűek, tapasztalataink alapján feldarabolásuk még acélkalapáccsal is igen nehéz - néhány kilós ütőkövekkel valószínűleg nem is lehetséges - és a sok besült ütés miatt a kinyert darabok szerkezete roncsolódott, ami további feldolgozásukat akadályozza. A sütés ezen segíthet egy konkáv felület (a lerepesztett darab termikus negatívjának) létrehozásával, amin a tömb lehűlése után ki lehet alakítani az első leütési felszínt (**11. ábra**).

Megfelelő méretűek azok a metariolit tömbök, melyekről egy szakember ütőkővel pattintási hibák (Holló et al. 2004) előidézése nélkül tud kisebb-nagyobb darabokat leválasztani. Ilyen pattintási hibák a besült ütések pattintási kúpjai és a csapott szilánkok után maradó lépcsők (Holló et al. 2004). Ezek a nem megfelelő erősségű ütések (és általában a nem megfelelő ívű gerinc) miatt keletkeznek. Ilyen lépcsők sora figyelhető meg az egyik nyersanyag-kitermelő helyen előkerült, 72 kg súlyú metariolit szilánkmagkő laposabb oldalán (**1. ábra**). A pattintási hibák a tömb e részének a további ledolgozását akadályozzák, ezért, ha más oldalról nem lehet folytatni a munkát, a teljes sérült területet el kellene távolítani. Ez néhány kilós ütőkövekkel véleményünk szerint nem mindig lehetséges, viszont egy kis tűz gyújtásával könnyen és energiatakarékosan megoldható (**12. ábra**).

Amennyiben a sütött metariolit tömbökről lepattant, átégett (kifakult/kifehéredett) termikus töredékek lassan hűltek le, nem képződtek bennük rácsos szerkezetű repedések. Az ilyen metariolitokat eszközkészítésre is felhasználhatták. Nyomatékosítjuk, hogy a nyersanyaglelőhelyen pusztító természetes tüzek is elérhették ugyanezt a hatást: ez is megmagyarázná a Szeletában előkerült levéleszközök kifakult színét. De a sütés ugyanúgy a fent említett paleolit lelőhelyeken előkerült metariolitok színének egyik lehetséges magyarázata lehet.

Következtetések

Archeometriai vizsgálataink eredményei, valamint kísérleti régészeti és terepi megfigyeléseink alapján kijelenthetjük, hogy az egyes paleolit lelőhelyeken talált, kifakult vagy elfehéredett metariolitok színelváltozásáért egy igen magas – legalább 870 °C hőmérsékletű - és valószínűleg őskori hőhatás a felelős.

A magasabb pirittartalmú metariolitok szürke színe csak kifakul, illetve gyakrabban figyelhető meg rajtuk vöröses elszíneződés. Ez a Fe-szulfid részleges oxidációjának, illetve különböző Fe-oxidok képződésének az eredménye, amely végső

soron a kőzet pórusaiban lévő oxigéntartalom függvénye.

A sötétszürke metariolit változat színe a magas hőhatásra szürkésbarnává változik. A nagyobb Fe-szulfid arány még kevesebb elérhető oxigént eredményez, mint a világosszürke típusnál, így főleg redukált (magnetit, wüsztit) Fe-oxidok képződnek.

Lehetséges, hogy a Szeleta-barlangban előkerült, kifakult és fehér színű metariolit kőeszközök átégett nyersanyagból készültek.

Köszönetnyilvánítás

Tanulmányunk megjelenésének támogatásáért köszönet szeretnénk mondani T. Biró Katalinnak (Magyar Nemzeti Múzeum). Hasonlóképp köszönettel tartozunk Markó Andrásnak (Magyar Nemzeti Múzeum) a Magyar Nemzeti Múzeumban található vonatkozó leletek képanyagának és néhány nehezen beszerezhető szakirodalmi mű biztosításáért, Harman-Tóth Erzsébetnek (ELTE TTK Természetrajzi Múzeum) az építő kritikákért, Mester Zsoltnak (Eötvös Loránd Tudományegyetem) pedig a tárgyalt szeletai kőeszközökről nyújtott információkért.

Irodalom

ALTORFER, K., AFFOLTER, J. (2011): Schaffhauser Silex-Vorkommen und Nutzung – Virtschaftsarchäologische Untersuchungen an den Silices der jungneolitischn Stationen Büttenhardt-Zelg, Schaffhausen (Herblingen)-Grüthalde und Lohn-Setzi. *Beiträge zur Schaffhauser Archäologie* **5**.

AKERMAN, K. (1979): Heat and Lithic Technology in the Kimberleys, W. A. *Archaeology & Physical Anthropology in Oceania* **14/2** 144–151.

AKERMAN, K. (2006): High tech–low tech: lithic technology in the Kimberley Region of Western Australia. Skilled Production and Social Reproduction. *SAU Stone Studies* **2** 323–346.

BORDES, F. (1969): Traitement thermique du silex au Solutréen. *Bulletin de la Société Préhistorique Française* **LXVI/7** 197.

COCHRANE, G.W.G., HABGOOD, P.J., DOELMAN, T., HERRIES, A.I.R., WEBB, J.A. (2012): A progress report on research into stone artefacts of the southern Arcadia Valley, central Queensland. *Australian Archaeology* **75** 104–109.

DOBOSI V. (1978): A pattintott kőeszközök nyersanyagáról. *Folia Archaeologica* **45** 31–51.

DOMANSKI, M., WEBB, J. (1992): Effect of heat treatment on siliceous rocks used in prehistoric lithic technology. *Journal of Archaeological Science* **19** 601–614.

FALLER G., KUN B., ZSÁMBOKI L. szerk., (1997): *A magyar bányászat évezredes története.* I. Országos Magyar Bányászati és Kohászati Egyesület, Budapest. I. kötet.

FLOREK, S. (2000): Fire in the Quarry. *The Australian Museum* **29** 22–27.

GAYCK, S. (2000): Urgeschichtlicher Silexbergbau in Europa – Eine kritische Analyse zum gegenwärtigen Forschungsstand. *Beiträge zur Ur- und Frühgeschichte Mitteleuropas* **15**.

GOULD, R.A. (1976): A Case of Heat Treatment of Lithic Materials in Aboriginal Northwestern California. *Journal of Californian Anthropology* **33/3** 142–144.

GREGG, M.L., GRYBUSH, R.J. (1976): Thermally Altered Siliceuos Stone from Prehistoric Contexts: Intentional versus Unintentional Alteration. *American Antiquity* **41/2** 189–192.

GROENENDIJK, H., SMIT, J.(1990): Mesolithische Herdstellen: Erfahrungen eines Brennversuchs. *Archäologische Informationen* **13/2** 213–220.

GYENIS GY., HEVESI A., KORDOS L., MESTER ZS., RINGER Á.., T. DOBOSI V. (2001): *Emberelődök nyomában. Az őskőkor emlékei Északkelet-Magyarországon*. Miskolc: Borsod-Abaúj-Zemplén Megyei Levéltár.

HEGMAN N., PEKKER P., KRISTÁLY F., VÁCZI T. (2011): *Nanometrológia.* Miskolc. Miskolci Egyetem.

HERMAN O. (1983): A miskolczi paleolith lelet. *Archaeológiai Értesítő* **13** 1–25.

HOLLÓ ZS., LENGYEL GY., MESTER ZS., SZOLYÁK P. (2004): Egy pattintott kőeszköz vizsgálata. Magyar kifejezések a technológiai vizsgálatokhoz 3. *Ősrégészeti Levelek* **6** 62–80.

KADIĆ, O., (1916): Ergebnisse der Erforschung der Szeletahöhle. *Mitteilungen aus dem Jahrbuche der kgl. Ungarischen Geologischen Reichanstalt* **23** 161–301.

KINNUNEN, A. (1993): Mineralogical methods applied to the study of stone age quartz quarries in Finland. *Fennoscandia Archaeologica* **X** 9–17.

MARKÓ, A., PÉNTEK, A., BÉRES, S. (2002): Chipped stone assemblages from the environs of Galgagyörk (Northern Hungary) Praehistoria 3. 245–258.

MARKÓ, A., T. BIRÓ, K., KASZTOVSZKY, Zs. (2003): Szeletian felsitic porphyry: non-destructive analysis of a classical Palaeolithic raw material. *Acta Archaeologica Hungarica* **54** 297–314.

MARKÓ, A. (2008-2009): Raw Material Use at the Middle Palaeolithic Site of Vanyarc (Northern Hungary) *Praehistoria* **9-10** 183–194.

MARKÓ, A. (2016): Considerations on the Lithic Assemblages from the Szeleta Cave. *Communicationes Archaeologicae Hungariae* 2015-2016 5–44.

MERCIECA, A. (2000): Burnt and broken: An experimental study of heat fracturing in silcrete. *Australian Archaeology* **5/1** 40–47.

MESTER ZS. (1989): A Subalyuk-barlang középső paleolitikus iparainak újraértékelése. *Folia Archaeologica* **XL** 99–106.

MESTER, ZS. (2002): Excavations of the Szeleta Cave before 1999; methodology and overview. *Praehistoria* **3** 57–78.

MESTER ZS. (2011): A magyarországi középső és felső paleolitikum bifaciális levéleszközeinek technológiája / Technologie des pièces foliacées bifaces du Paléolithique moyen et supérieur de la Hongrie. In: T. BIRÓ K. & MARKÓ A. szerk., Emlékkönyv Violának - Tanulmányok T. Dobosi Viola tiszteletére. Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest, 15–42.

NÉMETH N. (2005): A Délkeleti-Bükk keleti részének szerkezetföldtani viszonyai. *Ph.D disszertáció,* Miskolci Egyetem, Műszaki Földtudományi Kar, Földtan- Teleptani Tanszék, Miskolc.

NÉMETH N., BARACZA M.K., KRISTÁLY F., MÓRICZ F., PETHŐ G., ZAJZON N. (2016): Ritkaföldfém- és ritkaelem-dúsulás a Bükk hegység délkeleti részének vulkáni eredetű kőzettesteiben. *Földtani Közlöny* **146/1** 11–26.

PELIKÁN, P. (1986): The mesozoic siliceous rocks of the Bükk Mountains. In: T. BIRÓ K. ed., *Papers for the 1st International Conference on Prehistoric Flint Mining and Lithic Raw Material Identification int he Carpathian Basin* **1** KMI Rota, Budapest, 177–180.

PÉNTEK A., TÓTH Z. H., GUTAY M., SZEGEDI K. I., BÁLINT CS. (2016): Három mátraaljai gravetti lelőhely kőeszköz-nyersanyagainak összehasonlítása – Előzetes eredmények. Előadás:

https://www.academia.edu/30380285/H%C3%A1rom_m%C3%A1traaljai_gravetti_lel%C5%91hely_k%C5%91eszk%C3%B6znyersanyagainak_%C3%B6sszehasonl%C3%ADt%C3%A1sa 2016.12.12.

RINGER, Á. (1983): Bábonyien. Eine mittelpaläolithische Blattwerkzeugindustrie in Nordostungarn, *Dissertationes Archaeologicae*, **Ser. II. No. 11** Budapest.

RINGER, Á.(2004): Old Stone Age Stone Mine, Miskolc, Avas Hill 2004-2005 excavations and its beginnings. *Praehistoria* **4-5** 233–235.

RINGER, Á., NÉMETH, N., TÓTH, Z.H. (in press):: Neuer Beitrag zum Vorkommen des Szeletien Quartzporphyr in Bükkszentlászló. In press for *Praehistoria* **11.**

RINGER, Á., SZAKÁLL, S. (2005): Palaeolithic stone raw material mining and processing on the Avas Hill of Miskolc. *Praehistoria* **6** 23–32.

RINGER Á., SZOLYÁK P. (2004): A Szeleta-barlang tűzhelyeinek és paleolit leleteinek topográfiai és sztratigráfiai beosztása – Adalékok a leletegyüttes újraértékeléséhez / The topographic and stratigraphic distribution of the Palaeolithic hearths and finds in the Szeleta cave. Contribution to re-interpretation of the assemblage. *Herman Ottó Múzeum Évkönyve* **LXIII** 13–32.

ROWLETT, R. (2007): Detecting Ancient Fires and Simple Fireplaces in the Old World. The Archaeology of Fire. Understanding Fire as Material Culture. *Archaeolingua Series Minor* **23** 229–240.

RÖSLER, B. (1700): Speculum Metallurgiae Politissimum / Hell-polierten Berg-Bau-Spiegel. Drezda http://www.e-rara.ch/zut/content/titleinfo/4000571 2016.01.01.

SCHINDLER, D.L., HATCH, J.W., HAY, C.A., BRADT, R.C. (1982): Aboriginal Thermal Alteration of a Central Pennsylvania Jasper: Analytical and Behavioral Implications. *American Antiquity* **47/3** 526–544.

SCHÖN, W. (2012): Veränderungen an Steinartefakten durch Wind, Hitze und Frost. Steinartefakte vom Altpaläolithikum bis in die Neuzeit, In: FLOSS, H. ed.,: Steinartefakte vom Altpaläolithikum bis in die Neuzeit, Kerns Verlag Tübingen 101–104.

SCHMIDT, P., BADAU, A., FRÖHLICH, F. (2011): Detailed FT near-infrared study of the behaviour of water and hydroxyl in sedimentary length-fast chalcedony, SiO_2, upon heat treatment. *Spectrochimica Acta* **Part A 81** 552– 559.

SCHMIDT, P., PORRAZ, G, SLODCZYK, A., BELLOT-GURLET, L., ARCHER, W., MILLER, C.E. (2012): Heat treatment in the South African Middle Stone Age: temperature induced transformations of silcrete and their technological implications. *Journal of Archaeological Science,* 3519–3531. http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2012.10.016.

SCHMIDT, P., LÉA, V. SCIAU, Ph., FRÖHLICH, F. (2012): Detecting and quantifying heat treatment of flint and other silica rocks: a new non-destructive

method applied to heat-treated flint from the neolithic chassey culture, southern france. University of Oxford. *Archaeometry*, **55/5** 1–12.

SIMÁN, K. (1986): Felsitic quartz porphyry. In: T. BIRÓ K. ed., *Papers for the international conference on prehistoric flint mining and lithic raw material identification in the Carpathian Basin.* Budapest-Sümeg, KMI Rota, Budapest, 271–276.

STORMYR, P. (2015): The rhyolite quarries at Bomlo in Norway: Traces of firesetting in the Neolithic (Per Storemyr Archaeology & Conservation) Electronic version only, https://per-storemyr.net/2015/10/11/the-rhyolite-quarries-at-bomlo-in-norway-traces-of-firesetting-in-the-neolithic/ 2017.01.01.

SUNSERI, J.U., DELAGE, C. (2016): The Color of Transformation: Investigations into Heat Treatment of Natufian Artifacts from Hayonim Terrace (Israel) *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* **16/3** 51–64.

SZOLYÁK, P. (2008-2009): Upper Palaeolithic Blade Cores and Flake Cores from the Herman Ottó Cave, Miskolc-Alsóhámor, Notheast Hungary *Praehistoria* **9-10** 225–240.

SZOLYÁK P., MESTER Zs. (2011): Középső paleolitikus kaparó a miskolci Avas-hegyről (Görgey Artúr u. 4.) In: T. BIRÓ K. & MARKÓ A. szerk., Emlékkönyv Violának - Tanulmányok T. Dobosi Viola tiszteletére. Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest. http://mek.oszk.hu/09200/09253/pdf/kotet.pdf

SZOLYÁK P. (2011): Elsődleges nyersanyag-feldolgozás nyomai a szeletai kvarcporfír lelőhelyén Bükkszentlászló). *A Herman Ottó Múzeum Évkönyve* **L** 47–66.

T. BIRÓ K. (2010): Prehistoric mining in Hungary. — Őskori bányászat Magyarországon. *A Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése 2010-ről* 149–154.

TÓTH Z. H. (2011): Újabb adalék a szeletai üveges kvarcporfír előforduláshoz: Bükkszentlászló, Hideg-víz. *Gesta* **X** 147–149.

TÓTH Z. H. (2011): Egy hőkezelési kísérlet a Rátka-hercegkövesi limnokvarciton. *Archeometriai Műhely* **VIII/3** 9–13.

TÓTH Z. H. (2016): Palaeolithic heat-treating in Northeastern-Hungary? An archaeometric examination of the possible use of fire-setting in Stone Age quarries in the Bükk Area. *Archaeologia Polona* **54** 129–135.

TÓTH Z. H. (in press 2017a): Vértes László munkássága a Miskolci Avason. In press for *Folia Archaeologica* **55.**

TÓTH Z. H, (in prep. 2017b): A Miskolc Avas-Tűzköves középső paleolit kovabányáiban feltételezett tűzzel történő fejtés nyomainak archeometriai vizsgálata. *PhD értekezés.* Miskolci Egyetem, Mikoviny Sámuel Földtudományi Doktori Iskola.

VÁGÓ Á. (2015): *A Kárpát-medence ősi kincsei* Magyar Nemzeti Múzeum- Kossuth Kiadó, Budapest.

VÉRTES, L., TÓTH, L. (1963): Der Gebrauch des Glasigen Quarzporphyrs im Paleolithikum des Bükk-Gebirges. *Acta Archaeologica Academiae Scientiarum Hungaricae* **15** 3–10.

WEINER, J. (2012): Hitzebehandlung (Tempern) Steinartefakte vom Altpaläolithikum bis in die Neuzeit, In: FLOSS, H. szerk., Steinartefakte vom Altpaläolithikum bis in die Neuzeit, Kerns Verlag Tübingen 105–116.

WEISGERBER, G., WILLIES, L. (2001): The use of fire in prehistoric and ancient mining-firesetting. *Paléorient* **26/2** 131–149.

ZAJZON, N., NÉMETH, N., SZAKÁLL, S., KRISTÁLY, F., GÁL, P., FEHÉR, B. (2014): Be-Nb-W-Sn-Li-Ti-U-Mn-phosphate-mineralization in the metarhyolite of Bükkszentkereszt, NE-Hungary. in: MACEK, I. ed., Proceedings of the international symposium CEMC 2014, 4th Central European Mineralogical Conference, At Skalsky Dvur, Czech Republic, 145–146.