

Kőeszközök, kerámiák és fémek archeometriája

Fémek archeometriája

Geológus MSc kurzus

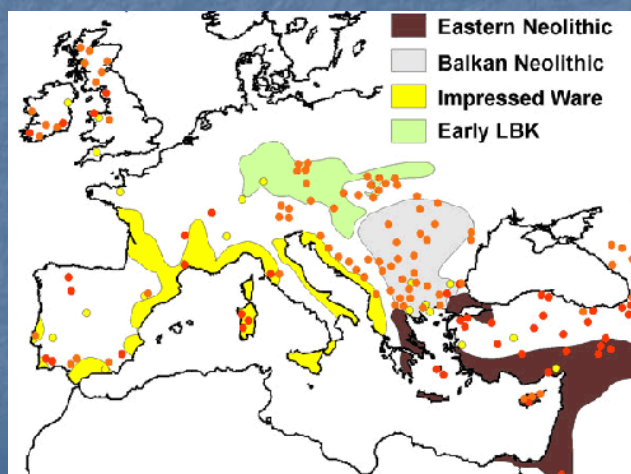
B. Kiss Gabriella dr.
Ásványtani Tanszék

Ércek az emberiség történetében

- Kőkor: felhasználási szempontból értékes kőzetek ill. festékföldök (pl. obszidián, tűzkő, porukban színes ásványok), ékszerek
- Réz: előbb természetesen feldolgozás, majd előállítás kohászattal
- Bronz: rézkohászat során véletlenek sora → bronz felfedezése (ötvözőanyag rézbe: Sn, As) (Kr.e.: 3500)
- Vas: ón-hiány a Közel-Keleten (Kr.e. 1400) → új nyersanyag kell



Európa bányászata a neolitikumban (~i.e. 5000)



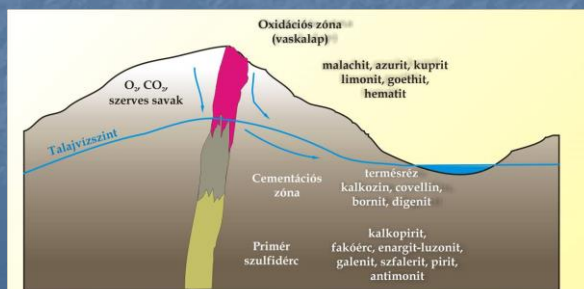
(Sárga körök az arany, narancs és piros körök pedig a rézbányászat; színes háttérű területek pedig a farmgazdálkodás zónáját jelzik.)

Réz - ércek

- Miért a réz? Jól megmunkálható, környezeti hatásoknak ellenálló, könnyebben elérhető (ellentétben pl. az arannyal)
- Szulfidos rézércek:
 - Likvidmagma
 - Hidrotermás (szárazföldi vulkáni, szubmarin vulkáni)
 - Epigén hidrotermás
- Telérek, lencsék, tömzsök az ideálisak (nagy Cu koncentráció)
- Könnyen elérhető zónák: fenti érctelepek erózió során felszínközelsébe kerülnek
- Előbb természet, majd oxidos érceket, még később nagy Cu-tartalmú szulfidos érceket is használtak

Réz - ércek

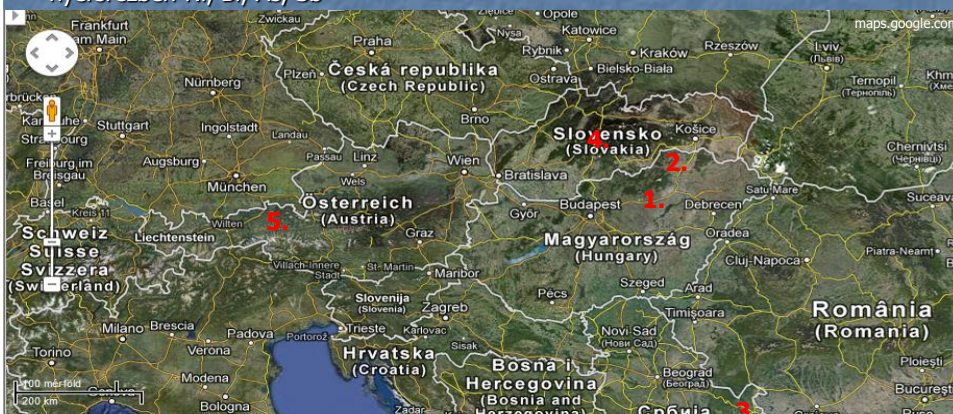
- Oxidációs zóna: Talajvízszint felett, O és CO₂-dús csapadékvizek, aprózódás, átalakulás során felszabaduló kénsavas vizek hatása.
 - Kuprit, tenorit, azurit és malachit keletkezik, ill. általában vasoxidok és – hidroxidok (hematit, goethit, limonit, lepidokrokit) is → „vaskalap”
- Cementációs zóna: talajvízszint körül vagy alatt, leszivárgó oxidatív és savas vizek redukzív közegbe kerülnek, így fém tartalom kiválik.
 - Termésrész, magas réz-kén arányú szulfidok (kalkozin, kovellin, bornit, digenit)
- Primer ércek: rézászványokon kívül egyéb szulfidok → a fémek a nyersrészbe átöröklődnek, így eredetre lehet következtetni!



Kiss, 1982

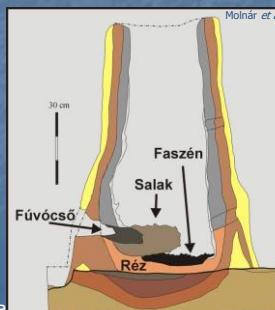
Réz - ércek

- 1. Recsk: felszínközelségben en-luz, így nyersrészben As, Sb, Ag, Au
- 2. Rudabánya: oxidációs zóna, nyersrészben Sb, Ag (Ba)
- 3. Rudná Glava: felszínközelségben en-luz, így nyersrészben As, Sb, Ag, Au
- 4. Špania Dolina (Úrvölgy) és Dobsiná: teléres hidrotermás szulfid érc, nyersrészben Ni, Bi, As, Sb
- 5. Grauwacke-zóna (pl. Kitzbühel, Mitterberg): teléres hidrotermás szulfid érc, nyersrészben Ni, Bi, As, Sb



Réz - kohászat

- Legidősebb lelet (kohósalak). Kr.e. 6500-7000, Catal Hüyük (Törökország, Anatólia)
- Igazi elterjedés: Kr.e. 3500-5000 között (Törökország, Irán, Egyiptom)
- Eljárás: törés, majd oxidos rézérc redukciója. Később szulfidos rézérc felhasználása: előbb kohón kívül pörköl, ezzel feloxidál.
 - Kezdetben: malachit, azurit könnyen kohósítható, ~800°C elegendő, ez akár fatüzeléssel is elérhető (szellős domboldal)
 - Később: faszenet alkalmazó kohó, akár 1000°C fölötti hőmérséklet is elérhető
 - Kohó: kb. 1 m-es, kortóyszerű kohó, kerámia fúvócső, kívül bőr tömlő
 - Salak képző anyag: fp-tartalmú kvarchomok



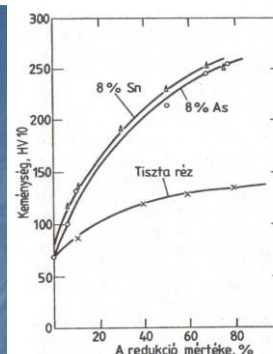
A Mülbachnál feltárt kohó rekonstrukciója

Réz - leletek

- Vizsgálati lehetőségek: csiszolat, ércmikroszkópia, SEM, EPMA, stb. Roncsolásos vs. roncsolás mentes vizsgálatok!
- Réz eszközök: ha természetesből, kalapálással (tehát nincs kohászat), akkor csiszolatban deformáció nyomai láthatók. Ha sok kalkozin zárvány van, biztosan nem esett át kohászaton!
- Kohászat esetén: félkész termékek (rézlepény), depók, pörkölt gödör, kohó maradványai, salak (!) (ércben található Si, Al, Ca, Mg, egyéb alkáliák üveges fázisba mennek, összetevői, megjelenése hasonlóak a vaskohászatnál megjelenőkhöz, ott tárgyaljuk)

Bronz - érc

- Miért jó a bronz? Jobb tulajdonságokkal rendelkeznek (pl. ellenállóbb)
- Réz: ld. korábbiak
- Antimon és arzén: szulfidos Cu-ércekkel együtt többnyire megjelennek, szükségszerűen belekerülnek a nyersrészbe → Sb-bronz és As-bronz
- Ón: szulfidos Cu-ércek lelőhelye ritkán esik egybe kassziterit lelőhellyel (granitoid intrúziókhhoz kötődő greizen), tehát különböző lelőhelyekről szállítani kell.
- Kora és középső bronzkorban az érc összetétele szabja meg a bronz összetételét, így változatos lesz a bronz → nyomozható az eredet



Bronz - kohászat

- Első Sn-bronz tárgyak: Kr.e. 3500-3200, Ur (Mezopotámia), kassziteritet is tartalmazó oxidos Cu-érből
- Első nyersrészhez szándékosan adagolt Sn-ércre bizonyíték: Kr.e. 2500-2000
- Első sárgaréz (Zn) leletek: Kr.e. 1400-1200, Palesztina (Zn-carb, smithsonit került hozzá, valószínűleg véletlenül, gyakori a tethysi övezetben)
- Tudatos ötvözés: Kr.e. 1000 már elterjedt



Mezopotámiai bronz tárgyak a British Museum-ban

Bronz (és réz) - leletek

■ Ciprus

- Kőkor óta lakott terület (első leletek Kr.e. 10000, Khirokitia: Kr.e.6800, neolitikumi település, UNESCO Világörökség része)
- Egyiptomiak betelepülése
- Görögök betelepülése → bronzkor
- Ókori világban a rézbányászat egyik központja → ciprusi-típusú VMS telepek!



Kr.e. 1600-1200 közötti réz és bronz tárgyak Ciprusról a British Museumban



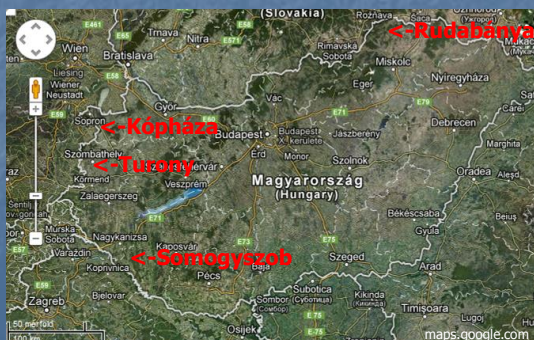
Bronz - leletek

- Ércmikroszkópia: erős reflexió, struktúra jól látható (világosabb és sötétebb részek, Cu szegény és Cu gazdag)
- Dendrites, cellás, pecsétetes mikroszövet lehet.
- Először csak Cu kristályosodik (dendrit), marad intersticiális anyag, utána már Sn-ben gazdagabb kristályosodik, eljutunk a Sn ~21%, többi Cu arányig. Így még mindig marad intersticiális rész, nem lesz tömött a szövet. Ha Pb-t adnak hozzá, az oda is bejut. Kell ehhez megfelelő hűlési sebesség, és szaktudás!
- Fémműves központok a Kárpát-medencében: Velem, Ság-hegy, Uzsabánya környéke



Vas - ércek

- Oxidos Fe-ércek szulfidos telepek oxidációs zónájából: P-szegény, sajátos nyomelemasszociáció (Zn, Ag...)
- Gyepvasércek: mocsári körülmények között keletkezett, 20-30% Fe-tartalom, P-gazdag összetétel (kial.: redukív környezet mint geokémiai gát, Fe-tartalom kiválik sziderit, chamosit (vasklorit), vivianit (foszfát) és egyéb Fe-foszfátok formájában.
- A modern kohászattal ellentétben P-gazdag érc is hasznosítható. P-gazdag vas kevésbé korródeál, ridegebb, de nehezebben formálható. (Pl.: Damaszkuszi acél titka: P-gazdag penge, rugalmasabb, P-szegény marokolat)

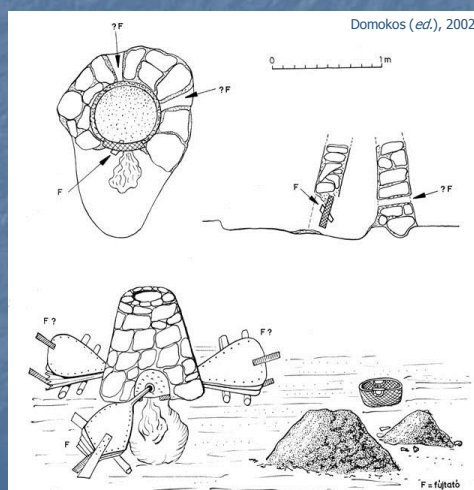


Vas - kohászat

- Vas: ismert volt a réz kohászatának kezdeteikor. Vasmeteoritok → korlátozott használat (pl. szakrális tárgyak)
- Kohászati úton már bronzkorban előállították (ok: oxidos rézércekkel együtt vasoxi-hidroxidok is megjelennek, a rézkohászati eljárás a vasat is redukálja színvassá, főleg, ha kissé magasabb a hőmérséklet (~1100°C). De: ez a vas törékeny, nehezen megmunkálható.
- Technológiai újítás kellett: a kohóban keletkező szivacsos, salaktartalmú vasbuca karburizálásával (szénnel való telítés), redukív környezetben, faszénen való kovácsolással, tisztítással jó minőség érhető el.
- Bucakohászat: magasabb hőmérséklet, intenzívebb légbefúvás, magasabb kohók.
- Kr.e. 1400-1200, hettiták (Kis-Ázsia). Ok: ón-hiány.

Vas - kohászat

- Középkor végéig hasonló technológia:
 - Kőből épített aknakemence, salakkifolyóval és mesterséges fűjtatással.
 - Vasérc és faszén keverékét adagolták, majd begyújtották.
 - A hőmérséklet növelését fűjtatóval érték el.
 - Befúvócső a fenékrésznél, vele szemben salakcsapoló nyílás.
 - A salak magas hőmérsékleten megömlött és kifolyt a kemencéből, a vasszivacs pedig a kohó fenekére rakódott le.



A kányaszurdoki (Magyarfalva, Sopron m.) vasolvasztó kemence rekonstrukciós rajza

Vas - leletek

- Kohászat: bucakohó maradványai (gyakran egyszer használatos), fúvócső, vasbuca, kohósalak (!), őrlőkö, érc és adalékanyag depók, pörkölő gödrök
- Kovácműhely: kovácstűzhely, vasbuca, kovács salak (!), szerszámok, félkész és késztermékek
- Kárpát-medencében: korai fémművesség és bányászat szkítákhoz és keltákhoz köthető (pl. Kr.e.VIII-VI. sz. EK-Mo-n szkíták), majd középkorban pl. avarok.



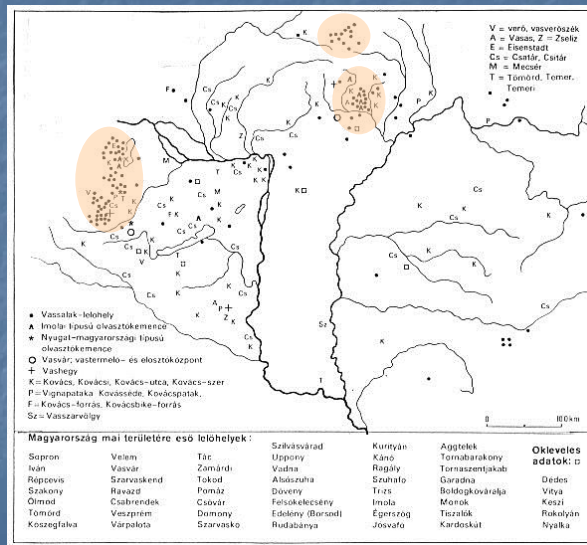
Ásatás: Avar kori vaskohót találtak az M6-os építésekor Bátaszéknél

Salak és más törmelékek a pun-kori Karthago régészeti feltárásából



www.mult-kor.hu

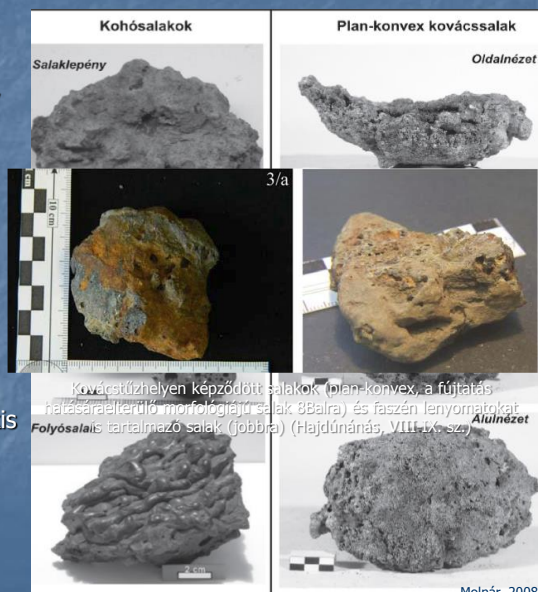
Vastermelés Magyarországon a IX-XIII. században



<http://www.scitech.mtesz.hu/04faller/faller1.htm#f1>

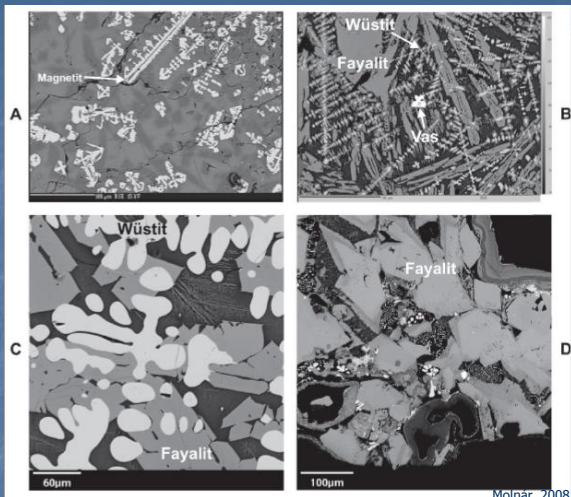
Vas - leletek

- Kohósalakok:
 - Aknakemencében: lepényszerű, kemence tapasztása látszódnak, lehet plan-konvex, nagy fajsúly, tömör, mágneses
 - Bucakohóban: lepényszerű, kisebb fajsúly, gázhólyagok, helyenként mágneses, üveges alapanyag. Lehet folyósalak (egyértelmű jel!)
- Kovácssalakok:
 - Plan-konvex salak: felső rész üveges (fújtató légáram!), sima. Lehet mágneses, tömör, nagy fajsúlyú és gázhólyagos, kis fajsúlyú, üveges is.
 - Lehet egyenetlen felsőrésű, salakcseppes, réteges, aszimmetrikus salak is.



Vas - leletek

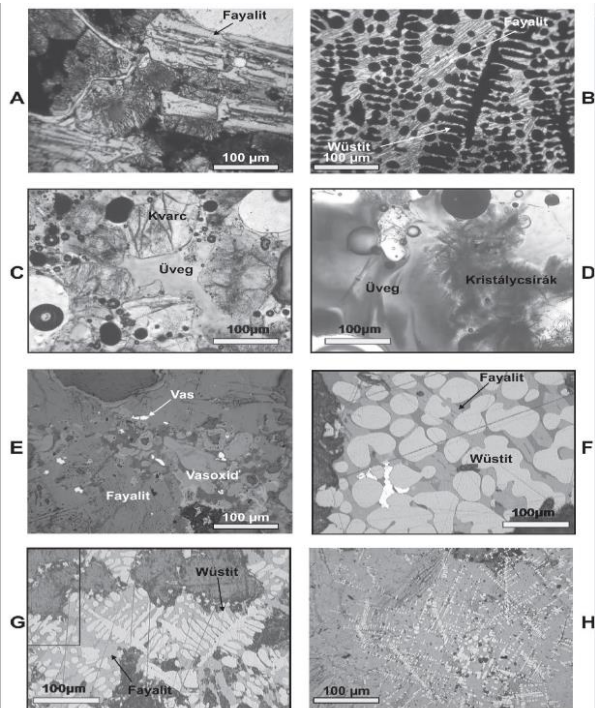
- Mikroszkópban fő alkotók:
 - Wüstit (FeO): tús, dendrites, agytekervényes (utóbbi biztos kohósalak)
 - Magnetit (FeFe_2O_4): vázkristályos, üveges, kis-fajsúlyú, főleg kovácssalakokban, wüstittel együtt nem
 - Fayalit (Fe_2SiO_4): vázkristályos, táblás, kévés
 - Piroxének és földpátok: fayalit-wüstit halmazok közti üveges alapanyagban, főleg kristálycsíráként
 - Vas és vasötvtözet szemcsék
 - Üveg (alkáliákban és alkáliföldfémekben gazdag)
 - Adalékanyag maradványok: kvarc és földpát szemcsék



BSE képek vassalakok jellemző szöveteiről: **A** – magnetit vázkristályok a világosszürke fayalitból és a sötétszürke üvegből álló alapanyagban (kovácssalak). **B** – tús-dendrites wüstit és vázkristályos fayalit. A fekete háttér az üveges alapanyag alkotója (folyósalak). **C** – dendrites wüstit vázkristályos fayalitban. A fayalit kristályok között kitöltő inhomogén anyag leucitba ágyazott wüstit tolszerű képleteit tartalmazza (kovácssalak). **D** – durvakristályos fayalit összetételei zónássággal (a Fe-, Ca-, és Mg-tartalom változásából eredően). A fayalit kristályai közötti teret wüstit-szemcséket tartalmazó leucitos-üveges alapanyag tölti ki (kovácssalak) (Molnár, 2008)

Vas - leletek

- Jellegetes vassalak szövetek polarizációs mikroszkópban. **A** – vázkristályos fayalit cseppszerű üveges alapanyag-halmazokban (kovácssalak). **B** – tús-dendrites wüstit sugaras-kéves fayalit mátrixban. A fayalitkristályok közeit üveg tölti ki (kovácssalak). **C** – az adalékanyag kvarcsejtszemcsék maradványai az üveges alapanyagban (kovácssalak). **D** – kristálycsírák (piroxénfélék) üveges alapanyagban (kovácssalak). **E** – szilánkos-tört vasszemcsék uralkodóan durvakristályos fayalitból álló alapanyagban (kovácssalak). **F** – durvakristályos, agytekervényszerű wüstit vázkristályos fayalitból és a fayalit közeit kitöltő üveges-leucitos alapanyagban (kohósalak). **G** – dendrites wüstit fayalitos alapanyagban (kohósalak). **H** – tús-dendrites wüstit durvakristályos fayalitból álló alapanyagban (folyósalak). (A, B, C és D képek 1N, míg E, F, G és H képek ref11N). (Molnár, 2008)



Molnár, 2008

Római kor

- Komoly fejlesztések, új bányászati módszerek (pl. víz felhasználása a meddő/érc elszállítására, egyszerű gépek meghajtására...) → vízvezetékek, víztározók építése
- Mélyművelésű bányák is
- Jelentős bányászat Spanyolországban (Au, Cu, Zn), és Nagy-Britanniában (pl. Cornwall, Sn, Pb, Au, Ag).



Carterhouse, római kori ólombánya panorámaképe

(en.wikipedia.org)



Középkor

- Kezdetben igény: Cu, Fe, nemesfémek (érmék, ékszerek...)
- XIV. századtól fegyverek és páncélok elterjedése miatt Fe igény nőtt
- Külszíni bányászat és mélyművelés is terjedt
- Au és Ag bányászat központjai Európában: Németországi Harz-hegység, Cseh-Szász-érchegység és Kárpátok neogén vulkáni íve



Schneeberg, középkori vágat

Selmebánya, pre-modern bányászat (L. F. Marsigli, 1726)