

METALURŠKE RAZISKAVE PRI ARHEOMETALURŠKIH PROJEKTIH NARODNEGA MUZEJA SLOVENIJE

METALLURGICAL EXAMINATIONS IN THE ARCHAOMETALLURGICAL PROJECTS OF THE NATIONAL MUSEUM OF SLOVENIA

Andrej Paulin¹, Neva Trampuž Orel²

¹Oddelek za materiale in metalurgijo, Naravoslovnotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 6, 1000 Ljubljana, Slovenija

²Narodni muzej Slovenije, Prešernova 20, 1000 Ljubljana, Slovenija
apaulin@tt72.ntfmim.uni-lj.si

Prejem rokopisa – received: 2003-03-20; sprejem za objavo – accepted for publication: 2003-06-10

V članku je predstavljen pregled metalurških raziskav, ki potekajo v okviru sistematičnega arheometričnega študija bakrenih in bronastih predmetov iz Slovenije, ki izvirajo iz pozne bronaste dobe, torej iz obdobja med 12. in 9. stol. pr. n. š. Študij, ki temelji na kemijskih analizah (metoda ICP-AES), je bil realiziran v vrsti projektov med Narodnim muzejem Slovenije, Kemijskim inštitutom, Oddelkom za metalurgijo in materiale in Oddelkom za arheologijo ljubljanske Univerze ter Inštitutom za kovinske materiale in tehnologije v Ljubljani, ki potekajo že od leta 1994.

Prvi del članka je posvečen metalurškim raziskavam taljenja sulfidne bakrove rude; sledijo jim mikrostrukturne analize srpov in nato analize ingotov z nenavadno kemično sestavo z optično in elektronsko mikroskopijo (EDX) ter diferenčno termično analizo (DTA). Te so potrdile uporabo ingotov špajze v pozni bronasti dobi, kar je nasprotno splošnemu pojmovanju špajze, ki velja, razen v metalurgiji kobalta, za ne posebno zelen stranski proizvod pri pretaljevanju polimetalnih rud, ki vsebujejo arzenidne minerale.

Drugi del članka je namenjen podrobnim metalurškim preiskavam ingota iz baker-železove zlitine iz 12. stol. pr. n. š. – torej iz obdobja, ko pri nas še ni bilo pridobivanja železa. Predstavljen je možen postopek izdelave takšne zlitine in podana razlaga uporabe tega ingota v predmonetarnih sistemih. Zaradi nenavadno velikega deleža železa namreč spominja na podobne, vendar mlajše ingote iz 6. stol. pr. n. š., ki so imeli podobno vlogo kot poznejši prvi denar. Rezultati te preiskave so navedeni podrobneje zaradi prikaza načinov, ki se pri nas uporabljajo v arheometalurških raziskavah.

Ključne besede: arheometalurgija, bronasta doba, baker-železova zlitina, metalografske analize, ingoti

This paper presents a review of the metallurgical examinations of the systematic archaeological studies of Late Bronze Age copper and bronze artefacts in Slovenia (12th-9th cent. BC). The studies, which are primarily based on chemical analyses (the ICP-AES method), were carried out as part of various projects since 1994. The institutions involved in the study are the National Museum of Slovenia, the National Institute of Chemistry, the Department of Materials and Metallurgy and the Department of Archaeology of the University of Ljubljana, and the Institute for Metals and Technology in Ljubljana.

In the first part of the paper the metallurgical analyses of the smelting process of sulphidic ores and the microstructural analyses of sickles are presented. They are followed by the results of an examination of several ingots with unusual chemical compositions using optical and scanning electron microscopy (EDX) and differential thermal analyses (DTA). These metallographic studies were found to be particularly important because they revealed the use of speiss ingots in the Late Bronze Age. This contradicts current general opinion about speiss, which considers it (with the exception of cobalt metallurgy), as a not very desirable by-product of smelting arsenical polymetallic ores.

The second part of the paper is focused on the presentation of metallurgical examinations of a copper-iron alloy ingot with a high iron content from the 12th cent. BC, when ironmaking in Slovenia was not yet known. A possible process by which such copper ingots with a high iron content could be produced is explained and its role in the premonetary systems is suggested. Its unusually high iron content is reminiscent of similar but later ingots, dated to the 6th cent. BC, which played a monetary role preceding that of the first coinage. The results of this examination are presented in details from the approaches used in our archaeometallurgical research.

Key words: archaeometallurgy, Bronze Age, copper-iron alloy, metallographic analyses, ingots

1 UVOD

Prve slovenske sistematične kemijske raziskave arheoloških predmetov iz bakra in bakrovih zlitin so se začele v letih 1988-1989 na pobudo Bibe Teržan z Oddelka za arheologijo Univerze v Ljubljani. Izbrala je ustrezno gradivo – zakladne najdbe iz pozne bronaste dobe, torej s konca 2. tisočletja pred našim štetjem, in pritegnila prve sodelavce iz Narodnega muzeja Slovenije in s Kemijskega inštituta v Ljubljani. Izbrana je bila ustrezna analitska tehnika (ICP-AES) in prvih sto vzorcev gradiva iz muzejskega depoja je bilo analiziranih v

Laboratoriju za analizo kemijo na KI, kjer je bila izpeljana tudi večina poznejših analiz med letoma 1991 in 2000. Od leta 2001 se spektralne analize delajo v Laboratoriju za analizo kemijo na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije v Ljubljani. Od leta 1993 naše raziskave potekajo v okviru projektov, ki jih finančno omogoča Ministrstvo za šolstvo, znanost in šport. Uspešnemu začetku je namreč sledilo sistematično analiziranje velikega števila predmetov; raziskave so zajele gradivo s celotnega slovenskega ozemlja, hranjeno v domačih in tujih muzejih, v zadnjem času pa smo jih

razširili tudi na sosednje države. Množičnost analiz se je zdela obvezen pogoj za pridobitev zanesljivih in uporabnih rezultatov, čemur so zakladne najdbe s svojo posebno sestavo še posebej ustrezale. Vsebujejo velike skupine istovrstnih izdelkov – sekir, srpov, sulic, surovcev ipd., ki omogočajo statistično dobro podprto obdelavo rezultatov in njihovo primerjavo znotraj skupin in med njimi.

Namen naših raziskav je odkrivanje tehnoloških postopkov, ki so jih nekdanji kovinarji uporabljali pri izdelovanju omenjenih izdelkov – torej pri pridobivanju kovine, izdelavi zlitin in ulivanju. Zato so bili poleg glavnih sodelavcev – kemikov že kmalu pritegnjeni tudi metalurgi z Oddelka za metalurgijo in materiale Univerze v Ljubljani in z Inštituta za kovinske materiale in tehnologije. Prispevali so posamične, vendar pomembne metalografske raziskave bakrovih surovcev, ingotov in nekaterih drugih predmetov.

2 RAZISKAVE TALJENJA BAKROVE RUDE

Tako so metalografske preiskave dveh surovcev, ki izvirata iz zakladne najdbe, odkrite v Jurki vasi pri Ljubnu, južno od Novega mesta in zakopane v 12. stol. pr. n. š., pokazale, da tudi naši predmeti izvirajo iz taljenja sulfidne bakrove rude^{1,2}. Rezultat je podoben rezultatom raziskave rude in talilnih postopkov v vzhodnih Alpah, kjer so za območje Schwaz-Brixlegg (Buchberg pri Wiesingu) prav tako ugotovili pridobivanje in predelavo sulfidne rude, in sicer še iz starejšega obdobja – v zgodnji bronasti dobi, torej v 17. stol. pr. n. š.³. Namreč v severni in preostali Evropi z zmerno klimo naj bi bile že od vsega začetka na razpolago le sulfidne rude, ker je delovanje ledenikov v pleistocenu tam odstranilo oksidne bakrove minerale s površine rudnih izdankov⁴.

Sledila je še preiskava vzorca iz notranjosti ene izmed bronastodobnih talilnih peči, odkritih leta 1992 v Mühlbachu pri Hochkönigu^{5,6}. V dodatnih rezultatih teh preiskav⁷ in nadaljnjih laboratorijskih poskusih z baker-železovimi zlitinami in s simulacijo taljenja z železom obogatene sulfidne bakrove rude^{8,9} je že obravnavan problem namerne izdelave bakrove zlitine z velikim deležem železa, h kateremu so se naše metalurške raziskave po preteku nekaj let ponovno vrnile in ki so jedro našega članka.

3 RAZISKAVE SRPOV

Posebej pomemben rezultat so prispevale mikrostrukturne analize nekaterih srpov iz zakladnih najdb 12. stol. pr. n. š.¹⁰. Potrdile so naše predvidevanje, ki je izviralo iz analize kemijskih rezultatov – namreč, da so bili srpi namenoma izdelani iz bakrove zlitine z malo kositra (3–4 %), ki je vzdržala redno kovanje rezila. Nasprotno so bile sekire, meči in sulice ulite iz bakrove zlitine z več kositra (6–9 %). Tak bron se ni dal kovati,

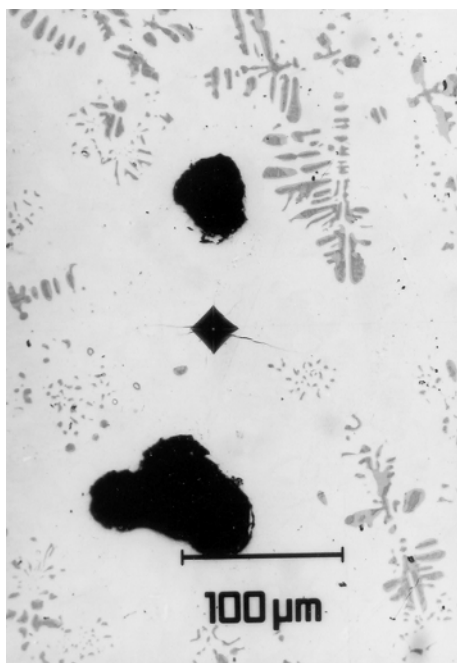
pač pa je bil zaradi večje trdote primeren za udarno orožje in orodje. Pri majhnem deležu kositra (< 4 %) se namreč povečata razteznost in kovnost brona, medtem ko se pri večjem deležu (> 4 %) povečata trdota in krhkost¹¹. Analize M. Doberška so tudi dokazale, da so bila rezila preiskanih srpov kovana in zato tudi uporabljena kot žetveno orodje. Obenem je ugotovil, da so bili srpi zaradi³ železovega sulfida (FeS) vsaj deloma uliti iz primarnega bakra, ne pa le iz starih, že pretaljenih predmetov. Njegovi sklepi se ujemajo z ugotovitvami raziskav izdelkov iz slovitega depoja San Francesco iz Bologne in bronastih izdelkov srednje in pozne bronaste dobe v Švici, ki tudi dokazujejo uporabo primarnega bakra v mlajših obdobjih bronaste dobe^{12,13}.

4 RAZISKAVE ŠPAJZ

Ko smo obdelovali kemijsko sestavo poznobronastodobnih izdelkov iz Slovenije – do sedaj imamo okrog 2000 analiz, in jo primerjali z njihovo arheološko opredelitvijo, smo opazili določene spremembe in novosti v tehnologiji in uporabi surovin, ki so postale pogoste in splošne prav na prehodu v 1. tisočletje pred našim štetjem. Med njimi je bila še posebej očitna uporaba nove vrste bakra, ki so jo zasledili tudi v drugih predelih srednje Evrope v predmetih iz 12.-11. stol. pr. n. š.¹⁴. Ker ta baker v nasprotju s predhodnimi vrstami vsebuje precejšnje deleže nečistoč, med katerimi sta po količini vodilna antimon in arzen, kaže, da so v tem obdobju začeli izkoriščati bakrovo rudo, ki je poleg sulfidnih mineralov vsebovala tudi bakrove medlice (nem. Fahlerz) – tetraedit in tenantit ($3 \text{ Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ in $3 \text{ Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$). Rude te skupine so zelo razširjene, nastopajo kot primes v svinčevo-cinkovih rudiščih in so pogosto nosilke srebra v svinčevem sijajniku (galenitu). Med znanimi nahajališči v Evropi sta Schwaz in Brixlegg na Tirolskem in Grimentz v Val d'Annivier v Švici. Večkrat predstavljajo minerali trdno raztopino tetraedita in tenantita in obenem vsebujejo precejšnje količine cinka, železa, niklja, kobalta, mangana in drugih elementov, zato jih imenujejo kompleksne ali polimetalne rude¹⁵. Uporabo prav takšne rude so nakazale analize številnih ingotov iz Posočja in Notranjske, ki izvirajo iz konca 11. stol. pr. n. š. (Kanalski Vrh nad Kanalom, Veliki Otok pri Postojni). Izjemno veliki deleži kobalta (do 8 %), niklja (do 19 %), arzena (do 26 %) in antimona (do 22,6 %) so opozorili, da bi utegnili biti takoimenovana špajza (nem. Speiss). Izraz špajza se v metalurgiji uporablja za kompleksno trdno raztopino arzenidov in antimonidov bakra, niklja, kobalta in železa, ki nastane kot stranski produkt taljenja rude, ki vsebuje tudi tetraedit in tenantit^{16,17}. Tvori se poleg kamna kot posebna plast, ki je lažja, navadno svetlejše barve in jo je mogoče odstraniti podobno kot žlindro. Strjena je trda in krhka ter neprimerna za izdelavo uporabnih predmetov. Nasploh velja v metalurgiji za

stranski proizvod, v katerem se zbirajo plemenite kovine, a ga je težko predelovati.

Špajza iz arheoloških obdobij je do sedaj zelo redka, po večini je bila najdena kot odpadni material pri taljenju svinčevih rud iz antičnega časa (Španija); iz pozne bronaste dobe je znanih le nekaj takšnih ingotov s Saške in primerki špajze iz Grčije. Zato se je zdelo še posebej pomembno ugotoviti, ali se špajza nahaja tudi v ingotih s Kanalskega Vrha. A. Paulin se je s sodelavci posvetil metalografskim raziskavam izbranih primerkov. Rezultati so bili spodbudni. Analize prvega ingota (**slika 1**) z optično in elektronsko mikroskopijo z EDX (energy dispersion X-ray microanalysis) so potrdile, da je kanalski ingot primarna špajza, ki je nastala sočasno kot bakrov kamen pri taljenju kompleksne rude s tetraedritom in tenantitom¹⁸. Vključki kamna v preiskovanem vzorcu špajze namreč pomenijo, da sta ob taljenju rude nastala kamen in špajza, ki so ju ločili, preden so ulili špajzo. Merjenje trdote tega vzorca je pokazalo, da je bila špajza zelo trda; njeno trdoto je mogoče po vrednosti primerjati celo s trdoto jekla (mikrotrdota med 500 in 600 HV). Metalografske in diferenčno termične analize (DTA) treh drugih ingotov¹⁹ pa so odkrile, da se ingoti, za katere se je po kemičnih analizah sklepalo, da so špajze, med seboj precej razlikujejo. Eden od treh preiskovanih ingotov je že pretaljena špajza, ki je bila v peči v stiku z žlindro, druga dva pa žlindra, ki je nastala pri pretaljevanju špajze. To pomeni, da nekdanji talilci niso ulivali ingotov le iz primarne špajze, ki so jo dobili



Slika 1: Mikroposnetek vzorca špajze, kjer so v njej (svetla osnova) dendritasti vključki bakrovega kamna (temnejši), odtis meritve mikrotrdote in dve pori. Povečava 200-kratna.

Figure 1: Microstructure of the speiss in the ingot from Kanalski Vrh. In the speiss (bright phase) are dendritic inclusions of copper matte (dark) and traces of microhardness measurements and two pores. Magn. 200x.

pri taljenju kompleksne rude, ampak tudi iz ponovno taljene špajze in celo žlindre, ki je nastala pri tem taljenju. Primerjalne metalografske analize ingotov iz Velikega Otoka, ki so bile izdelane v Oxfordu, so naše odkritje o špajzi potrdile (P. Northover, neobjavljeno). Zato smo naredili še korak dalje – poiskali smo ležišča rud z rudno formacijo iz petih elementov (Cu-Ni-Co-Bi-Ag), ki so značilna za omejeno število evropskih rudišč. Ležišča baker-kobalt-nikljevih rudnih žil, ki vsebujejo tudi srebro in bizmut, in kamor spadajo tudi minerali skupine skutterudita (kobalt-nikljev arzenid), se v Evropi omenjajo predvsem na Saškem in v Turingiji (Erzgebirge) – Schneeberg, Annaberg, Marienberg, Saalfeld, Rammelsberg ter v Češkem rudogorju – Jáchymov in v avstrijskih Nizkih Turah – Mitterberg in Schladming, medtem ko na področju jugovzhodnih Alp niso omenjena^{15,20}. Od naštetih so za naše ingote najbolj zanimiva najbližja avstrijska ležišča, poleg Mitterberga pri Bischofshofnu in Schladminga še posebej območje Liezna. Tukaj so namreč sodobne raziskave sledov rudarjenja in taljenja bakrove rude ter arheološka izkopavanja v širši okolici rek Palten in Liesing prispevale pomembne dokaze o izkoriščanju polimetalnih rud v pozni bronasti dobi, torej v 12.-11. stol. pr. n. š. Analize tamkajšne bakrove rude in žlinder so pokazale, da so že tedaj kopali, prebirali, pražili in talili zmes halkopirita, pirita in tenantita z zelo majhnim deležem srebra skupaj s kobaltovimi minerali in arzenopiritom – torej zelo mešano sulfidno-arzenidno rudo. Ugotovili so tudi, da se pri taljenju takih rud veliko kobalta in/ali niklja izloča v žlindri in špajzi^{21,22}. Morda bi lahko iskali izvor špajze, ki so jo dokazale metalografske analize v nekaterih naših ingotih, prav na območju rudišč v Nizkih Turah. Hipotezo je seveda potrebno preveriti s primerjalnimi analizami rude, žlindre in ingotov, pri čemer bi bile potrebne predvsem analize svinčevih izotopov²³.

5 RAZISKAVE BAKER-ŽELEZOVE ZLITINE

Metalografske analize so imele pomembno vlogo tudi pri raziskavi nenavadno velikega deleža železa v nekaterih predmetih iz slovenskih zakladnih najdb. Kemijske analize so namreč pokazale, da ima več kot polovica bronastih izdelkov (58 %) od več kot 400 analiziranih predmetov iz obdobja 12. – 11. stol. pr. n. š. najbolj pogosto delež železa med 0,05 % in 0,5 %, torej razmeroma majhen in običajen za omenjeno obdobje. Med preostalimi predmeti je bilo odkritih le 8 % takih, ki vsebujejo več kot 0,5 % železa; med njimi pa še posebej izstopata dva bakrena ingota z več kot 14 % železa, eden od obeh s Hočkega Pohorja²⁴. Kot je splošno znano, prevelik delež železa zmanjšuje uporabne lastnosti bakra in navadno ni želen. Kljub temu je med arheološkimi predmeti znanih kar nekaj takih – vsi so bili opredeljeni kot ingoti – z deležem železa od 20 % do 30 %. Iz takih zlitin ni bilo mogoče izdelati uporabnih predmetov, pač

pa se domneva, da so se ti ingoti uporabljali v podoben namen kot pozneje denar. Podobno velik delež železa so namreč odkrili tudi v surovcih (aes rude), ki se nahajajo skupaj z novci v nekaterih rimskih novčnih zakladih iz republikanskega časa in veljajo za prednovčne oblike²⁵. V numizmatiki se je uveljavil izraz 'ramo secco' za najbolj številno skupino takšnih ingotov; uliti so bili v forme, običajno označeni z reliefno podobo suhe veje ali ribje kosti, in najdeni v največjem številu na ozemlju nekdanje Etrurije (današnja Toskana). Po mnenju raziskovalcev niso bili v uporabi pred 6. stol. pr. n. š., rabili pa naj bi kot menjalno sredstvo, ki je bilo v uporabi predvsem na ozemlju srednje Italije pred uveljavitvijo rimskega novčnega sistema^{26,27}. V zvezi z ramo secco ingoti je bila postavljena tudi zanimiva hipoteza, ki poskuša pojasniti velik delež železa v bakru. Bakrovo rudo, bogato z železom, naj bi talili v peči s temperaturo nad 1400 °C. Nastala kovina, zlitina bakra z železom, naj bi se stekala naravnost v formo²⁸.

Naš primerek ingota (**slika 2**) z velikim deležem železa (14,90 %) izvira iz zakladne najdbe s Hočkega



Slika 2: Ingot s Hočkega Pohorja (Pokrajinski muzej Maribor, inv. št. 2199) s sledovi udarcev ostrega predmeta in vidnim mestom, kjer je bil odrezan vzorec za metalografsko preiskavo: (a) fotografski posnetek, (b) risba

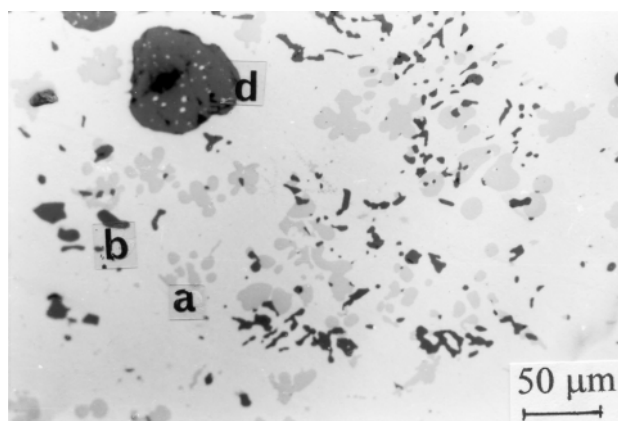
Figure 2: Ingot from the Hočko Pohorje (Regional Museum of Maribor, inv. no. 2199) with traces of blows made by a sharp edged tool; the point where the sample was cut for a metallographic analysis is clearly visible: a) photo, b) drawing

Pohorja, datirane v 12. stol. pr. n. š.²⁹. Njegova kemična sestava kaže, da bi ga lahko smatrali za prednovčni predmet – kot prej omenjene, a nekaj stoletij mlajše ramo secco ingote. Po drugi strani pa njegova ploščata oblika spominja na odlomljen del ingota vrste 'ox-hide'. Tako se imenujejo ingoti, ki imajo obliko odrte volovske kože, in so se uporabljali za trgovanje z bakrom v 12. in 11. stol. pr. n. š. Celi in v manjših kosih so bili najdeni v precejšnjem številu na Bližnjem vzhodu, v Turčiji, na Kreti in Cipru, pa tudi na Siciliji, Sardiniji in ponekod v srednji Evropi, zato po mnenju več raziskovalcev dokazujejo neposredne stike med vzhodnim Sredozemljem in Evropo. Ker se v nekaterih fragmentih teh ingotov prav tako omenja nenavadno velik delež železa, bi lahko v ingotu s Hočkega Pohorja videli prav takšen primerek, ki kaže odsev omenjenih stikov tudi na slovenskem ozemlju²⁴. Stiki so postali intenzivnejši v 11.–10. stol. pr. n. š., ko se je oblikovalo kulturno in ekonomsko omrežje med vzhodnim Sredozemljem in Alpami, ki je vključevalo tudi zahodni Balkan in italijanski polotok. Glavni vzrok je bilo iskanje novih rudnih nahajališč in širjenje tehnologije predelave bakra kakor tudi pridobivanja železa^{4,30}.

Da bi lahko dokazali zgoraj omenjeno predpostavko, so bile narejene metalografske raziskave ingota s Hočkega Pohorja³¹. Preiskava polirane površine vzorca, vzetega iz srednjega dela ingota, je v svetlobnem mikroskopu odkrila štiri glavne mikrostrukturne sestavine v bakrovi osnovi (**sliki 3, 4**):

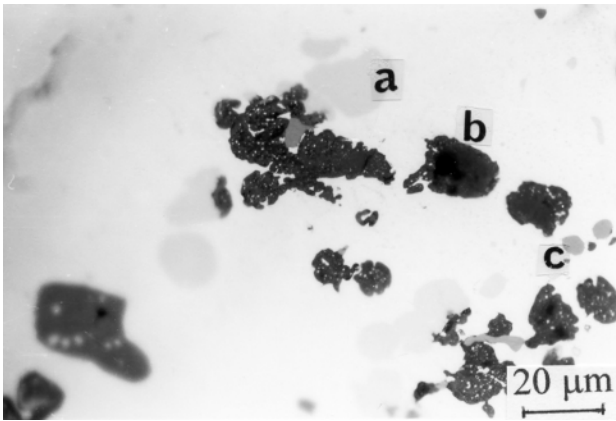
- svetle sivo-modrikaste dendrite
- drobnejše temne izločke, ki imajo včasih tudi dendritasti videz
- drobne sive delce med temnimi izločki
- večje zaokrožene heterogene vključke.

a) Svetli sivo-modrikasti dendriti. Mikrostruktura vzorca je videti sorazmerno homogena, toda razdelitev



Slika 3: Mikrostruktura vzorca, odrezanega od ingota s Hočkega Pohorja: a – svetlosivi dendriti transformiranega avstenita, b – drobnejši izločki, d – večji okrogel vključek, ki je bakrov kamen. Povečava 200-kratna

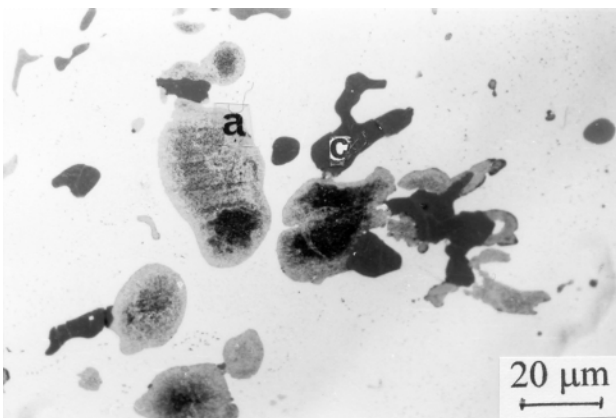
Figure 3: Microstructure of the Hočko Pohorje sample: a – bright-grey dendrites of transformed austenite, b – fine, dendritic precipitates, d – the bigger rounded inclusion represents copper matte. Magn. 200x



Slika 4: Mikrostruktura vzorca, odrezanega od ingota s Hočkega Pohorja: a – svetlosivi dendriti transformiranega avstenita, b – drobnejši temni izločki, c – drobni sivi izločki. Povečava 500-kratna.

Figure 4: Microstructure of the Hočke Pohorje sample: a – bright-grey dendrites of transformed austenite, b – fine, dark dendritic precipitates, c – fine, grey precipitates among finer, grey precipitates. Magn. 500x.

mikrostrukturnih sestavin (a) do (č) se nekoliko spreminja. Pri pripravi vzorca je bila površina najprej jedkana z nitalom, 2-odstotno raztopino dušikove kisline v metanolu, ki je značilno jedkalo za železo. Jedkalo je takoj nagrizlo svetle sivomodrikaste dendrite, kar kaže, da so bili železo – dejansko transformirani avstenit (**slika 5**). Z izrazom transformirani avstenit je poudarjeno, da se je iz taline med ohlajanjem izločala faza (γ_{Fe}), ki je vsebovala mnogo ogljika. V ohlajenem preskušancu pa je sodeč po videzu pri velikih povečavah nastal drobnolamnestasti perlit s sledovi proevtektoidnega ferita. Kemična mikroanaliza je tudi pokazala, da dendriti vsebujejo predvsem železo, ki se je kot avstenit izločilo iz bakrove taline med strjevanjem (**slika 6**). To se tudi ujema z rezultati Craddocka in Meeksa ter Merkla ²⁵,



Slika 5: Mikrostruktura jedkanega vzorca, odrezanega od ingota s Hočkega Pohorja: a – najedeni svetlosivi dendriti transformiranega avstenita, c – nenajedeni sivi izločki, povezani s sistemom Fe-Fe₃C in/ali Fe-C. Povečava 500-kratna.

Figure 5: Microstructure of the etched Hočke Pohorje sample: a – attacked, bright-grey dendrites of transformed austenite, c – unattacked, grey precipitates, bounded to the Fe-Fe₃C and/or Fe-C system. Magn. 500x.

kjer je bilo ugotovljeno, da je železo v ramo secco ingotih koncentrirano v obliki dendritov faze α v bakrovi osnovi ϵ . Nasprotno mi trdimo, da so dendriti transformirani avstenit (železo γ), ki je po binarnem faznem diagramu Fe-Fe₃C oz. ternarnem faznem diagramu Cu-Fe-C obstojen pri povišanih temperaturah, ki se spreminjajo z deležem ogljika. Pri ohlajanju se nato transformira v skladu s faznim diagramom Fe-Fe₃C glede na delež ogljika. Razlaga, da so izločeni dendriti železo α , velja lahko le za binarni sistem Cu-Fe (**slika 8**). Naši simulacijski poskusi izdelave zlitine Cu-Fe ^{8,9} pa so pokazali, da je zaradi ogljika ¹⁰ (kot oglja ali grafita) pri taljenju rud ali izdelavi zlitine iz bakra in železa treba upoštevati tudi ternarni sistem Cu-Fe-C (**slika 9**).

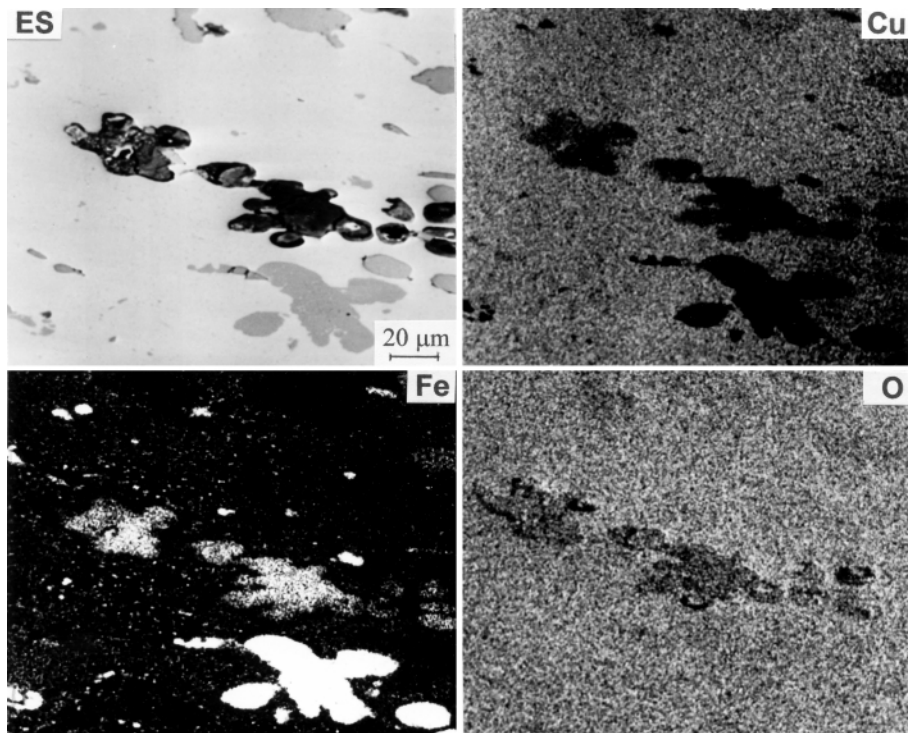
b) in c) Drobni temni izločki in drobni sivi izločki.

Ti dve zvrsti mikrostrukturnih sestavin sta novost glede na dosedanje preiskave ramo secco ingotov, ker v enaki ali podobni obliki nista bili odkriti v njih. Temni vključki – vendar drugačne oblike – so v ramo secco ingotih pomenili prisotnost fajalitne žilindre. Vendar pa Merklav vzorec št. 21 iz simulacijskega taljenja ²⁵ kaže prisotnost velikega vključka z mikrostrukturo litega železa, čeprav niso bile narejene kemične mikroanalize za vsakega od teh vzorcev.

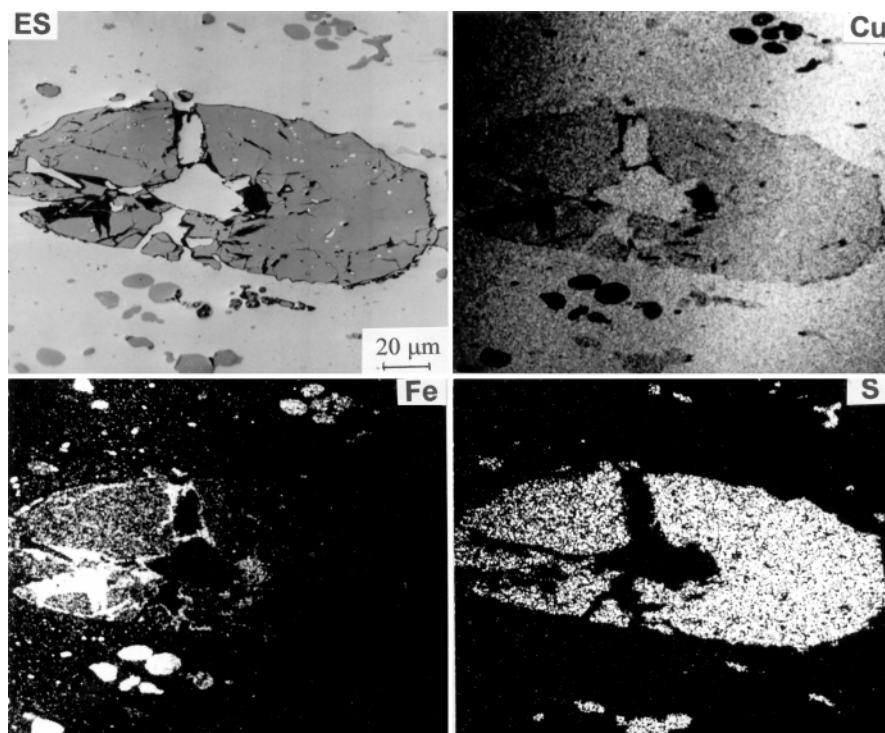
Vedenje temnih in sivih izločkov pri jedkanju je pokazalo, da so bili temni izločki bolj odporni proti jedkalo kot transformirani avstenit, sivih izločkov pa jedkalo sploh ni napadlo. Z elektronsko mikroanalizo, ki ni omogočala ugotavljanja ogljika, smo posredno pokazali, da so bili temni izločki tudi zelo odporni proti oksidaciji na zraku. Namreč, na oksidiranem vzorcu, ki je bil več mesecev izpostavljen na zraku, kisika ni bilo le na površini teh izločkov, medtem ko je bil ugotovljen tako na bakrovi osnovi kot na dendritih transformiranega avstenita. Natančnejši pregled temnih vključkov, ki so bili pred jedkanjem in po njem videti heterogeni, je pokazal pri večjih povečavah, da so ti kot zlepljene strjene kapljice z ledeburitno mikrostrukturo. Take kapljice pa so lahko nastale z izločanjem železove taline (L_1) pri ohlajanju bakrove taline (L_2) v skladu s **sliko 9**. Sivi vključki, ki so po barvi precej podobni transformiranemu avstenitu, in glede na to, da so bili odporni na uporabljeno jedkalo, bi lahko po **sliki 9c** predstavljali izločeni cementit.

č) Večji zaokroženi heterogeni vključki. Pričakovali smo, da so ti vključki bakrov sulfid ali celo kamen. Videti so krhki in imajo notranje razpoke. Rezultati mikrokemične analize (**slika 7**) so pokazali, da sta baker in žveplo glavni sestavini; prisotno je tudi železo, torej so vključki bakrov kamen. Ti veliki zaokroženi heterogeni vključki so podobni tistim, najdenim v ramo secco ingotih ²⁵. Vzrok za njihovo prisotnost v našem ingotu in v ramo secco ingotih je taljenje bakrove sulfidne rude.

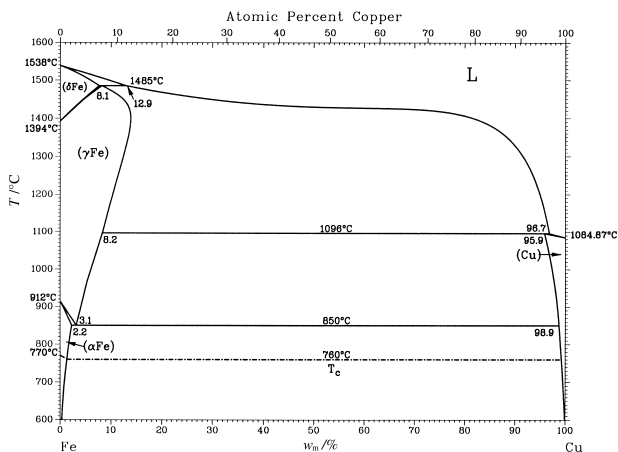
Da bi si predstavljali, kako so lahko v pozni bronasti dobi izdelali zlitino baker-železo, ker so bile temperature nad 1400 °C za izdelavo homogene taline bakra z nad



Slika 6: ES – SEM-posnetek; Cu, Fe, O – specifična rentgenska slika porazdelitve bakra, železa in kisika. Povečava 540-kratna.
Figure 6: ES – SEM; Cu, Fe, o – specific x-ray image of copper, iron and oxygen distribution. Magn. 540x.



Slika 7: Večji vključek bakrovega kamna: ES – SEM-posnetek, Cu, Fe, S – specifična rentgenska slika porazdelitve bakra, železa in žvepla. Povečava 540-kratna.
Figure 7: A bigger inclusion of copper matte: ES – SEM, Cu, Fe, S – specific X-ray image of copper, iron and sulphur distribution. Magn. 540x.

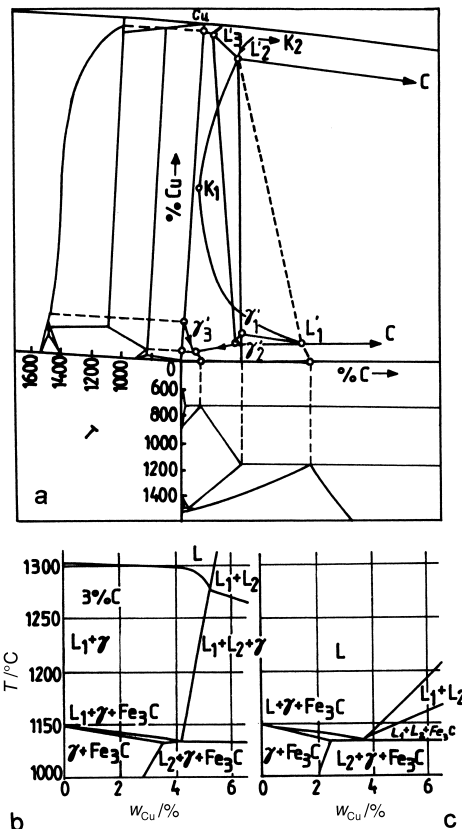


Slika 8: Binarni fazni diagram Cu-Fe (po T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International (1990), 1409)
Figure 8: Binary phase-diagram Cu-Fe (after T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International (1990), 1409)

15 % železa tedaj praktično nedosegljive, smo s taljenjem v ogljikovem lončku simulirali izdelavo zlitine iz kovinskega bakra in kovinskega železa ⁸. Ugotovili smo, da ogljik vpliva zaradi naogljčenja železa na njegovo tališče. V sistemu Fe-Cu-C, ki ga je zato treba upoštevati, je pri 1400 °C ena talina. Ko to talino ohlajamo, nastopi razmešanje na dve talini, bakrovo in železovo, ki se pri nadaljnjem ohlajanju vedeta neodvisno druga od druge. Tališče železove taline se zaradi naogljčenja zniža na okoli 1150 °C. Če pa se doda v staljeni baker pri temperaturi, nižji od 1400 °C, npr. pri 1300 °C, železo ob prisotnosti ogljika (grafitni talilnik), pa nastaneta že takoj dve talini. Temperatura 1300 °C pa je bila dosegljiva v pečeh v pozni bronasti dobi.

Metalografska analiza strjene simulirane zlitine po ulivanju je pokazala najprej, da sta nastali zaradi razmešanja talin dve območji – bakrovo in železovo ⁸. Nadalje je pokazala, da so se v bakrovem območju v bakrovi osnovi nahajali svetli sivo-modrikasti dendriti ter temni okrogli delci. Svetli sivo-modrikasti dendriti so se po videzu in vedenju pri jedkanju ujemali z mikrostrukturno sestavino (a), odkrito v ingotu s Hočkega Pohorja. Temni delci, ki so predstavljali kapljice železove taline, ki se je pri ohlajanju izločala iz bakrove taline, so imeli ledeburitno mikrostrukturo. Ta faza je torej primerljiva z mikrostrukturno sestavino (b) v ingotu s Hočkega Pohorja. Železovo območje pa so sestavljali dendriti transformiranega avstenita, ledeburit in izločki bakra. Mikrostruktura je bila podobna tisti pri litem železu, nasičenem z bakrom.

Naše odkritje dendritov transformiranega avstenita in izločkov železove taline, vključenih v osnovo ε-bakra, dokazuje, da je ingot s Hočkega Pohorja značilna zlitina baker-železo. V tem pogledu lahko smatramo, da je iste vrste zlitina kot ramo secco ingoti, čeprav se je pojavila več stoletij prej. Prisotnost železovega območja –

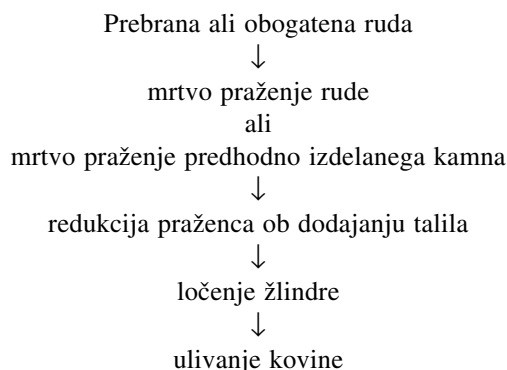


Slika 9: (a) Del ternarnega faznega diagrama Fe-Cu-C in politermna preseka metastabilnega faznega diagrama Fe-Cu-Fe₃C pri 3 % C (b) ter (c) pri eutektski sestavi Fe-Fe₃C (po Diagrammy sostojanija metalličeskikh sistem, 1965 (Moskva 1966), 210)
Figure 9: (a) A part of the ternary phase diagram Fe-Cu-C and polythermic sections of the metastable phase diagram Fe-Cu-Fe₃C at 3% C (b) and (c) at the eutectic composition Fe-Fe₃C (after Diagrammy sostojanija metalličeskikh sistem, 1965 (Moskva 1966), 210)

vklučkov litega železa – v ramo secco ingotih še ni bila dokazana, pač pa jo je ugotovil Merkel ²⁵ pri svojem simulacijskem taljenju. Rezultati naših analiz odpirajo očitno vprašanje, kako so bili ramo secco ingoti dejansko narejeni in kako so bile dosežene temperature, ustrezne za izdelavo zlitine z okoli 30 % železa. Ugotovili smo že, da zelo verjetno temperatur okoli 1400 °C, ki bi bile potrebne po binarnem faznem digramu Cu-Fe, niso dosegli niti v 12. stol. pr. n. š. pri izdelavi ingota s Hočkega Pohorja, niti v 6. stol. pr. n. š. pri izdelavi ramo secco ingotov. Logično pojasnilo pa pomeni naša ugotovitev, da je ob prisotnosti ogljika (kot oglja pri taljenju rude) treba upoštevati sistem Cu-Fe-C. Če predvidevamo, da je bil ingot s Hočkega Pohorja domač izdelek in da zlitine Cu-Fe tedaj niso mogli izdelati iz bakra in železa, saj tega na območju Alp v 12. stol. pr. n. š. še niso pridobivali, lahko sklepamo, da so jo dobili le s taljenjem ustreznih in dosegljivih rud, tj. bakrovih sulfidnih rud, bogatih z železom, ki vsebujejo minerale, kot so na primer halkopirit, bornit in podobno. To je najbolj verjeten ali edini način, kako so tedanji talilci

lahko izdelali ta ingot brez potrebe po nedosegljivo visokih temperaturah v pečeh.

Po analogiji izdelave Monelove zlitine (zlitina Cu-Ni), tj. tehnologije, ki se je uporabljala v prvi polovici 20. st., smo laboratorijsko simulirali izdelavo zlitine Cu-Fe tako, da smo mrtvo pražili halkopiritne koncentrate in dobljeni praženec reducirali z ogljem ob prisotnosti kremenovega peska kot talila⁹. Nastale kovinske kapljice, vključene v žlindre, so vse od večjih do najmanjših vsebovale dve območji, bakrovo in železovo. Mikrostrukturi obeh območij sta bili precej podobni mikrostrukturam obeh območij pri simulacijski izdelavi baker-železove zlitine iz bakra in železa. Dodatno sta obe območji vsebovali še številne vključke bakrovega kamna. Kamen je posledica redukcije bakrovega in železovega sulfata, ki je nastal in ostal po mrtvem praženju, številnost vključkov pa pripisujemo dejstvu, da proces ločenja kovinske taline od žlindre in združitve kapljic v enotno talino ni bil končan ob zaustavitvi poskusov. Te ugotovitve so omogočile, da smo predpostavili naslednjo možno tehnologijo izdelave zlitine Cu-Fe s taljenjem rud, ki vsebujejo baker-železove sulfidne minerale:



Če je bilo ulivanje kovine počasno in ohlajanje dolgotrajnejše, sta se v formi, kamor so ulili kovino, bakrova in železova talina ločili in strdili ločeno. Če je ulivanje kovine potekalo turbulentno (talina se je premešavala) in se je kovina nato hitro strdila, se je železova talina, ki jo je bilo manj, razbila v kapljice, ki so plavale v bakrovi talini, se strdile pri okoli 1150 °C, nato pa se je pri okoli 1080 °C strdila še bakrova talina kot osnova. V tem primeru najdemo v bakrovi osnovi poleg dendritov transformiranega avstenita še okrogle vključke z mikrostrukturo litega železa.

6 SKLEPI

Pri odkrivanju tehnoloških postopkov, ki so jih nekdanji talilci uporabljali za pridobivanje bakra, bakrovih zlitin in izdelkov, so poleg kemičnih analiz nujno potrebne tudi metalurške raziskave, predvsem metalografska analiza.

Raziskave bakrovih surovcev iz Jurke vasi so potrdile, da so v 12. stol. pr. n. š. tudi v jugovzhodnih

Alpah uporabljali baker, pridobljen iz sulfidnih rud. Raziskave srpov so pokazale, da so livarji iz tega obdobja poznali različno mehansko vedenje bronov z različnimi odstotki kositra in so temu ustrezno uporabljali različne zlitine za različne izdelke. Metalografske analize ingotov špajz pa so odkrile, da so talilci v 10. stol. pr. n. š. uporabljali za pridobivanje bakra poleg bakrovih sulfidnih rud tudi bakrove medlice – tetraedrit in tenantit, pri čemer je poleg bakrovega kamna kot prvi produkt taljenja rud nastajala še špajza. Špajze niso imeli za odpadek kot žlindro, ampak za vmesni produkt kot kamen in so jo predelovali, verjetno ločeno od kamna.

Jedro članka je odkritje zlitine baker-železo iz 12. stol. pr. n. š., saj so doslej take zlitine v Evropi znane šele iz 6. stol. pr. n. š. Nasprotno od dosedanjih domnev glede tehnologije izdelave zlitin, ki so sonele na binarnem faznem diagramu Cu-Fe, smo ugotovili, da je zaradi prisotnosti oglja pri taljenju potrebno upoštevati ternarni fazni diagram Cu-Fe-C. Predložili smo najverjetnejšo tehnološko shemo postopka, ki zajema mrtvo praženje obogatene rude ali celo že dobljenega bakrovega kamna ter redukcijo praženca z ogljem. Lahko je temu sledilo še pretaljevanje, ker v preiskovanem kosu zlitine Cu-Fe s Hočkega Pohorja nismo našli vključkov žlindre, kot so jih našli pri preiskavi ingotov podobne zlitine (ramo secco ingoti) iz 6. stol. pr. n. š. Ugotovili smo, da pri taljenju bakrovih sulfidnih rud, ki vsebujejo železo, nastajata dve kovinski talini – baker z raztopljenim železom in železo z raztopljenim ogljikom in bakrom (podobno litemu železu, nasičenemu z bakrom), ter po strjenju dve območji. Ti dve območji sta lahko popolnoma ločeni, možno pa je v primeru dobrega mešanja in hitrega strjevanja zlitine doseči, da je železovo območje vključeno v bakrovi osnovi v obliki drobnih strjenih kapljic. To zadnje stanje smo delno dosegli pri simulacijski izdelavi zlitine Cu-Fe iz obeh kovin, kaže pa, da smo kapljice litega železa našli tudi v preiskovanem delu ingota s Hočkega Pohorja. Ker v 12. stol. pr. n. š. v srednji Evropi po sedaj znanih podatkih še niso izdelovali kovinskega železa, sta možni dve razlagi – da je ingot prispel do nas po trgovskih poteh zaradi stikov med vzhodnim Sredozemljem in Alpami, ali pa da so zlitino izdelali domači talilci s taljenjem sulfidnih rud, ki vsebujejo baker-železove minerale, kot so na primer halkopirit, bornit in drugi.

ZAHVALA

Avtorja se želita zahvaliti Pokrajinskemu muzeju v Mariboru (posebej arheologu Dragu Omanu), ker je ljubeznivo dovolil uporabo ingota za več vrst analiz, dr. Spomenki Kobe (Odsek za raziskave nanostrukturnih materialov, Institut "Jožef Stefan" v Ljubljani), ki je izvedla vzorčenje za metalografske analize, gospe N. Breskvar (Oddelek za materiale in metalurgijo, FNT, Univerza v Ljubljani) za kvalitativne mikroanalize na

elektronskem mikroanalizatorju in fotografu Narodnega muzeja Slovenije T. Lauku za posnetek.

7 LITERATURA

- ¹ A. Paulin / A. Smolej, O tehnologiji pridobivanja bakra v Evropi v bronasti dobi (I.-II. del). Rudarsko-metalurški zbornik 40 (1993) 1-2, 203-219, 221-232
- ² A. Paulin / A. Smolej, Technology of copper smelting in the Late Bronze Age. Minerals Industry International 10, (1993)1-2, 16-20
- ³ K.-P. Martinek, Archäometallurgische Untersuchungen zur früh-bronzezeitlichen Kupferproduktion und -verarbeitung auf dem Buchberg bei Wiesing, Tirol. Fundberichte aus Österreich 34 (1995) 575-584.
- ⁴ P. T. Craddock, Paradigms of metallurgical innovation in prehistoric Europe. V: A. Hauptmann, E. Pernicka, T. Rehren, Ü. Yalçin (ur.), The Beginnings of Metallurgy, Proceedings of the International Conference (Bochum 1995). Der Anschnitt 9 (1999) 175-192
- ⁵ H. Herdits, Zum Beginn experimentalarchäologischer Untersuchungen einer bronzezeitlichen Kupferverhüttungsanlage in Mühlbach, Salzburg. Archaeologia Austriaca 77 (1993) 31-38
- ⁶ A. Paulin / H. Herdits, On copper smelting technology in the bronze-age smeltery in Mühlbach, Austria. Rudarsko-metalurški zbornik 43 (1996) 1-2, 111-123
- ⁷ A. Paulin, An idea how ancient copper smelters could have discovered smelting of metallic iron. Rudarsko-metalurški zbornik 43 (1996) 1-2, 125-135
- ⁸ A. Paulin / M. Jeram / S. Spaić / L. Kosec, Studies on Copper-Iron Alloys. Metall 52 (1998) 7-8, 438-442
- ⁹ A. Paulin / J. Roth / S. Spaić, Simulation of Possible Bronze Age Copper-Iron Alloy Production by Smelting Dead-Roasted Ferruginous Sulphidic Copper Ores. CIM Bulletin 94 (2001) 1051, 105-110
- ¹⁰ M. Doberšek / A. Paulin, Arheometalurške raziskave na Slovenskem. Kovine, zlitine, tehnologije 32 (1998), 99-103
- ¹¹ N. Trampuž Orel / M. Doberšek / D. J. Heath / V. Hudnik, Untersuchungen an Sichel aus spätbronzezeitlichen Hortfunden Sloweniens. Prähistorische Zeitschrift 71 (1996) 2, 176-193
- ¹² E. Antonacci Sanpaolo / C. Canziani Ricci / L. Follo, Il deposito di San Francesco (Bologna) ed il contributo delle indagini archeometallurgiche. In: Archeometallurgia. Ricerche e prospettive. Atti del colloquio intern. di archeometallurgia (Bologna 1988), 1992, 159-206
- ¹³ V. Rychner, L'analyse chimique du bronze préhistorique: pourquoi? Zeitschrift für Schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte 47 (1990) 201-212
- ¹⁴ G. Goldenberg, L'exploitation du cuivre dans les Alpes autrichiennes à l'âge du bronze. V: C. Mordant / M. Pernot / V. Rychner (eds.), L'Atelier du bronzier, Bronze '96. Colloque international, Neuchâtel et Dijon 1996, II, Paris, 1998, 9-24
- ¹⁵ H. Schröcke / K.-L. Weiner, Mineralogie – Ein Lehrbuch auf systematische Grundlage, Berlin-New York, 1981
- ¹⁶ P. T. Craddock, Early metal mining and production, Edinburgh, 1995
- ¹⁷ A. Paulin, Speiss – term and origin of word. RMZ – Materiali in geookolje 45 (1998) 3-4, 437-477
- ¹⁸ A. Paulin / S. Spaić / S. Spruk / J. D. Heath / N. Trampuž Orel, Speiss from the Late Bronze Age. Erzmetall 52 (1999) 11, 615-622
- ¹⁹ A. Paulin / S. Spaić / D. J. Heath / N. Trampuž Orel, Analysis of Late Bronze Age Speiss. Bulletin of the Metals Museum 32, Japan, 2000, 29-41
- ²⁰ M. Drovenik, Nahajališča mineralnih surovin, Ljubljana, 1984
- ²¹ W. Prochaska / H. Presslinger, Palten-Liesing-Tal: Kupfererze und prähistorische Laufsclacken. Aufschlussreiche geochemische Untersuchungen. Da Schau her – Beiträge aus dem Kulturleben des Bezirkes Liezen 4 (1989), 9-14
- ²² H. Presslinger / C. Eibner, Prähistorische Kupfererzbergbau und die Verhüttung der Erze. V: H. Presslinger / H.-J. Köstler (ed.), Bergbau und Hüttenwesen im Bezirk Liezen (Steiermark). Kleine Schriften 24, Trautenfels, 1993, 25-36
- ²³ N. Trampuž Orel / D. J. Heath, Depo Kanalski Vrh – študija o metalurškem znanju in kovinah na začetku 1. tisočletja pr. n. š./The Kanalski Vrh hoard – a case study of the metallurgical knowledge and metals at the beginning of the 1st millennium BC/. Arheološki vestnik 52 (2001), 143-171
- ²⁴ N. Trampuž Orel / D. J. Heath / V. Hudnik, Spektrometrične raziskave depojskih najdb pozne bronaste dobe/Spectrometric Research of the Late Bronze Age Hoard Finds/. – In: B. Teržan (ed.), Depojske in posamezne najdbe bakrene in bronaste dobe na Slovenskem /Hoard and Individual Metal Finds from the Eneolithic and Bronze Ages/ II. Katalogi in monografije /Catalogi et monographiae/ 30 (1996), 165-242
- ²⁵ P. T. Craddock / N. D. Meeks, The First Iron in the Mediterranean. In: G. Sperl (ed.), Proceedings of the Populonia/Piombino 1983 Symposium. PACT 21, 1988, 119
- ²⁶ F. Panvini Rosati (ed.), Aes signatum. Un aspetto dell' economia nell' Emilia preromana, Reggio Emilia, 1988
- ²⁷ D. Neri, Aspetti premonetali e monetali nell' Emilia centrale – aes signatum e moneta greca da Castelfranco Emilia. Quaderni di archaeologia dell' Emilia Romagna 1 (1998)
- ²⁸ P. T. Craddock / N. D. Meeks, Iron in Ancient Copper. Archaeometry 29 (1987) 2, 187-204
- ²⁹ P. Turk, Datacija poznobronastodobnih depojev /The Dating of Late Bronze Age Hoards/. – In: B. Teržan (ed.), Depojske in posamezne kovinske najdbe bakrene in bronaste dobe na Slovenskem /Hoard and Individual Metal Finds from the Eneolithic and Bronze Ages/ II. Katalogi in monografije /Catalogi et monographiae/ 30 (1996), 89-124
- ³⁰ B. Teržan, Sklepna beseda / Conclusion.- In: B. Teržan (ed.), Depojske in posamezne najdbe bakrene in bronaste dobe na Slovenskem /Hoard and Individual Metal Finds from the Eneolithic and Bronze Ages/ II. Katalogi in monografije /Catalogi et monographiae/ 30 (1996) 243-258
- ³¹ N. Trampuž Orel / A. Paulin / S. Spaić / B. Orel, Premonetary Objects from the South-Eastern Alpine Region – Chemical and Metallographic Analyses. – In: A. Giumlia-Mair (ed.), Produzione e tecnologia : Atti del XV Congresso Internazionale sui Bronzi Antichi, Grado-Aquileia, 22-26 maggio 2001, Monographies instrumentum 21, Montagnac, 2002, 69-81