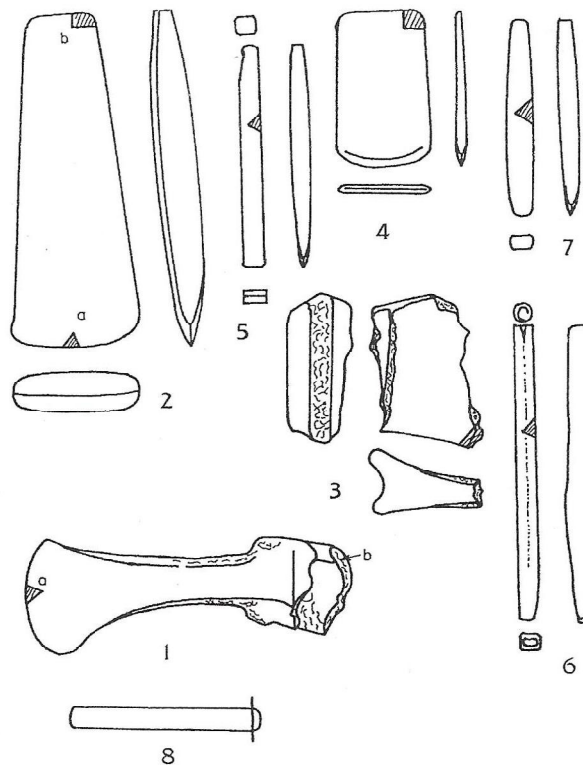


## ŠTRUKTÚRNA A CHEMICKÁ ANALÝZA ARCHEOLOGICKÝCH PREDMETOV NA BÁZE MEDI

MARGITA LONGAUEROVÁ – SVĀTOBOJ LONGAUER

Cieľom tejto práce je štruktúrne a chemicky analyzovať súbor ojedinelých kovových archeologických nálezov na báze medi z oblasti juhozápadného Slovenska, datovaných do obdobia eneolitu. Sú to nasledovné sekery a dláta (obr. 1):

- |  |                             |
|--|-----------------------------|
| č. 1 – sekeromlat, Tupá                | č. 5 – dláto, Veľký Grob    |
| č. 2 – masívna sekera, Pezinok         | č. 6 – dláto, Smolenice     |
| č. 3 – rozlomená sekera, Smolenice     | č. 7 – dláto, Dolné Orešany |
| č. 4 – tenká plochá sekera, Bratislava | č. 8 – dláto, Trnava        |



Obr. 1. Schematický vzhľad skúmaných nálezov

Vo všetkých prípadoch ide o ojedinelé nálezy náhodne nájdené na povrchu, okrem nálezu č. 7, ktorý sa našiel v Dolných Orešanoch pri archeologickom výskume. Nálezy sú datované do 3. tisícročia pred n.l., s výnimkou dláta č. 8, ktoré tvarovo možno datovať tiež do eneolitu, ale nemožno vylúčiť aj mladšiu dobu bronzovú. Predmety na analýzu poskytol PhDr. Z. Farkaš zo SNM - Archeologického múzea v Bratislave, ktorý uvádza popis celého súboru týchto nálezov vo svojej práci<sup>1</sup>.

Pre štruktúrnu a chemickú analýzu sa odobrali malé vzorky väčšinou z ostria predmetov tak, aby čo najmenej poškodili celkový vzhľad predmetov, ako to ilustruje obr. 1. Výbrusy sa pripravili bežnou metodikou - brúsením za mokra, leštením a leptaním v roztoku na báze

Tab. I. Výsledky plošnej i lokálnej EDX analýzy (%)

Vz. č.	Anal. miesto	Cu	Sb	Sn	Pb	Fe	As	S	Si	Bi
1b.	Plocha	94,5	0,1<	0,1<	0,4<	0,2<	3,8	0,1<	0,4	0,2<
1b.	Okraj. časť	96,2	0,0<	0,2<	0,2<	0,1<	3,1	0,1<	0,1<	0,0
1b.	Hran. časť	6,9	0,0	0,2<	0,1<	0,2<	0,0	0,2<	92,0	0,3<
2a.	Plocha	94,2	1,7	0,0	0,6<	0,0<	2,1<	0,0	0,3<	1,1<
2a.	Časť	34,5	43,0	0,2<	9,4	0,0	0,8<	0,0	0,0	12,1
2b.	Plocha	95,8	0,7	0,0	0,2<	0,0<	2,2	0,0	0,1<	1,0<
2b.	Dlhá časť	93,8	3,6	0,0	0,4<	0,2<	1,8	0,0	0,2<	0,0
2b.	Pretiah. časť	62,8	20,8	0,0	6,3	0,1<	1,4<	0,0	0,2<	8,5
2b.	Iná časť	31,8	55,8	0,0	4,2	0,0	0,0	0,0	0,2<	8,1
3.	Plocha	46,1	0,4<	0,5<	49,9	2,6	0,2<	0,2<	0,2<	0,0
3.	Plocha	58,4	0,4<	0,3<	35,1	3,2	1,6	1,0	0,1<	0,0
4.	Plocha	94,2	0,0	0,0	0,0	0,0	5,5	0,0	0,0	0,3<
4.	Plocha	94,5	0,1<	0,0	0,0	0,0<	5,4	0,1<	0,1<	0,0
4.	Hran. časť	98,3	0,2<	0,9<	0,0	0,0	0,4<	0,2<	0,0	0,0
4.	Neprav. časť	97,1	0,7<	0,0	1,4<	0,1<	0,0	0,2<	0,6	0,0
4.	Oval. časť	96,2	0,4<	0,4<	2,2	0,0<	0,0	0,3<	0,4<	0,1<
4.	Hran. časť	62,7	0,4<	0,5<	17,2	0,7	18,1	0,0	0,5	0,0
4.	Časť	90,7	0,2<	0,0	0,2<	0,3	8,6	0,0	0,1<	0,0
4.	Iná časť	96,7	0,0	0,0	0,0<	0,1<	2,3<	0,2<	0,1<	0,6<
4.	Oval. vmest.	99,2	0,0<	0,1<	0,0	0,1<	0,0	0,3<	0,2<	0,0
4.	Oval. časť	98,0	0,1<	0,0	0,9<	0,0	0,3<	0,0	0,6	0,0
5.	Plocha	85,5	1,3	9,2	0,0	0,4	2,6	0,2<	0,2<	0,5<
5.	Ostr. na okr.	73,8	2,2<	18,3	0,0	0,3<	4,4	1,0	0,0	0,0
5.	Okr. tm. časť	64,3	0,3<	0,8<	0,0	0,9	3,4	21,5	0,0	0,0<
6.	Plocha	95,0	0,0	0,1<	0,2<	0,1<	4,5	0,0	0,1<	0,3<
6.	Plocha	95,8	0,0	0,0	0,1<	0,1<	3,9	0,0<	0,1<	0,0
6.	Bod	95,8	0,0	0,0	0,3<	0,2<	3,4	0,0	0,2<	0,0
6.	Vmestok	92,8	0,7	0,0	0,5<	0,0	5,7	0,1<	0,2<	0,1<
6.	Vmestok	95,4	0,4<	0,3<	0,5<	0,2<	3,0	0,0	0,2<	0,1<
6.	Časť	72,9	4,1	0,5<	0,3<	0,0	21,9	0,1<	0,3<	0,0
6.	Vmestok	91,4	1,6	0,2<	1,6	0,1<	4,5	0,1<	0,3<	0,0
6.	Časť	63,5	5,2	0,9<	2,1	0,0	28,3	0,0	0,0	0,0
7.	Plocha	97,2	0,0	0,0	0,0	0,0	2,8	0,1<	0,0	0,0
7.	Lunker	79,1	0,2<	0,4<	0,0	0,0<	2,7	0,0	17,5	0,0
7.	Diera	32,4	0,0	0,0	0,0<	0,0<	0,2<	0,0	67,3	0,0
8.	Plocha	86,3	0,5<	8,3	2,8	0,1<	2,0	0,0	0,0	0,0
8.	Okraj. časť	38,8	0,0	4,0	55,2	0,0<	1,7	0,3<	0,0	0,0
8.	Iná časť	74,4	0,3<	5,3	16,8	0,2<	1,9	1,0	0,2<	
8.	Vypadn. časť	73,6	0,2<	3,2	8,3	1,0	2,7	10,6	0,3<	

Tab. II. Priemerné chemické zloženie (%)

Vz.č.	<i>Cu</i>	<i>Sb</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>	<i>Fe</i>	<i>As</i>	<i>S</i>	<i>Si</i>	<i>Bi</i>
1	94,4			0,4		3,8		0,4	
2	94,2	1,7		0,6		2,1			1,1
3	58,4			35,1	3,2	1,6	1,0		
4	94,5			0,1		5,4			
5	85,5	1,3	9,2		0,4	2,6	0,2		
6	95,0	0,2		0,2		4,5			
7	97,2					2,8		ojedinele	
8	86,3		8,3	2,8		2,0	0,1		

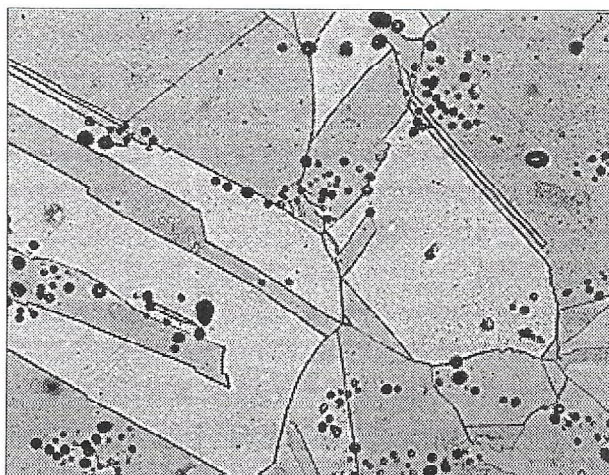
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a NH<sub>3</sub>OH. Mikroštruktúra sa analyzovala svetelným mikroskopom Metalloplan Leitz a chemické zloženie na ploche, resp. v mikroobjemoch sa hodnotilo energiovo disperznou (EDX) analýzou rtg. lúčov v rastrovacom elektrónovom mikroskope.

Výsledky plošnej i lokálnej EDX analýzy z rôznych miest pre všetky skúmané vzorky sú uvedené v tab. I. Pri ich interpretácii treba upozorniť, že obsah jednotlivých prvkov pri použitej EDX analýze je vierohodný len pri obsahu nad 1 %, lebo EDX analýza má presnosť ±0,5 %. Čo sa týka plošného zloženia, za hodnoverné sme preto ďalej považovali len tie koncentrácie prvkov pod 1 %, ktoré boli súčasne overené lokálnou analýzou z malých častíc, kde tieto prvky vykazovali podstatne vyššiu koncentráciu. Ostatné zistené prvky pod 1 % sa síce mohli vyskytovať rozptýlené v tuhom roztoku, ale zároveň ich signál mohol pochádzať aj z pristrojového pozadia spektra a teda neboli ďalej brané do úvahy.

Po takomto postupe sú uvedené v tab. II priemerné koncentrácie jednotlivých prvkov pre všetky nálezy. Z tabuľky vyplýva, že tri zo štyroch analyzovaných sekier (č. 1, 2, 4) sú vyrobené z medi s prísadou As a malým množstvom Pb. V prípade sekery č. 3 ide o olovený bronz s vysokým obsahom 35,1 % Pb a prímiesami Fe a S.

Dláta sú vyrobené buď z medi obsahujúcej aj prímies As (č. 6, 7), alebo z cínového bronzu (č. 5, 8), kde sa tiež vyskytuje As. Obsah As je vo všetkých skúmaných predmetoch pomerne vysoký, v rozsahu 1,6–5,4 %.

Mikroštruktúra medených nálezov č. 1, 2, 4, 6, 7 je podobná. Obr. 2 dokumentuje napr. mikroštruktúru sekeromlatu č. 1. Je tvorená rovnoosými zrnami Cu s typickými dvojčatami.



Obr. 2.  
Mikroštruktúra medeného sekeromlatu č. 1.  
Zväčšené 300-krát

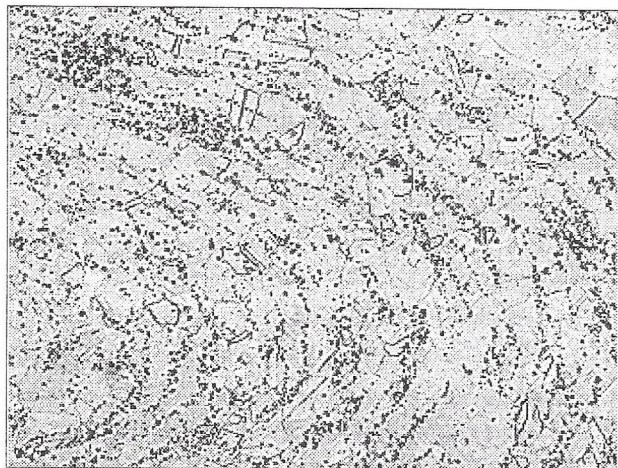


Tmavé disperzné častice sú oxidami Cu, obohatené As, resp. ide o častice Pb alebo častice na báze Si. Ich orientované usporiadanie odráža pôvodné pôsobenie deformácie, ako to vidieť na obr. 3. Preto možno povedať, že ide o tvarovanú meď v stave po žíhaní.

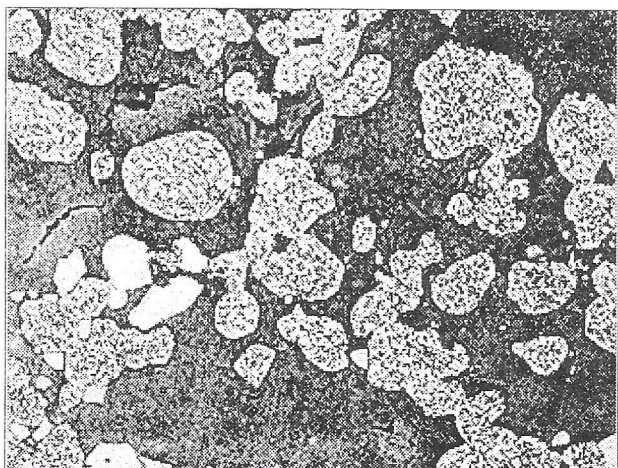
Celkom odlišná je mikroštruktúra sekery č. 3, ktorá je vyrobená z oloveného bronzu. Tvoria ju svetlé zrná Cu a eutektikum zložené prakticky z čistého olova (obr. 4). Biele častice predstavujú Fe.

Posledné dva nálezy - dláta č. 5, 8 - sú vyrobené z cínového bronzu, približne s rovnakým obsahom Sn (9,2 %, resp. 8,3 %). Mikroštruktúra oboch nálezov sa však výrazne odlišuje. Dláto č. 5 má charakteristické zrná tuhého roztoku alfa s dvojčatami (obr. 5), t. j. ide o stav deformovaný po rekryštalizácii. Ďalej sa v štruktúre vyskytujú inklúzie, a to sírniky Cu a častice obohatené As, Sb.

V prípade nálezu č. 8 z cínového bronzu ide o liaty stav po žíhaní, lebo sa zachovala dendritická distribúcia častíc (obr. 6). Sú to oxidy obohatené Sn, sírniky Cu a častice Pb. V niektorých zrnách tuhého roztoku alfa sa pozorujú sklzové čiary ako dôsledok deformácie za studena (obr. 7).



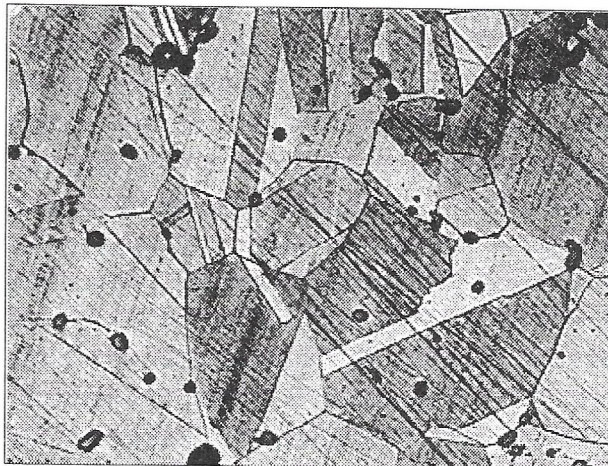
Obr. 3.  
Orientovaná distribúcia inklúzií  
v medenom sekeromlate č. 1.  
Zväčšené 75-krát



Obr. 4.  
Mikroštruktúra sekery č. 3  
z oloveného bronzu.  
Zväčšené 300-krát



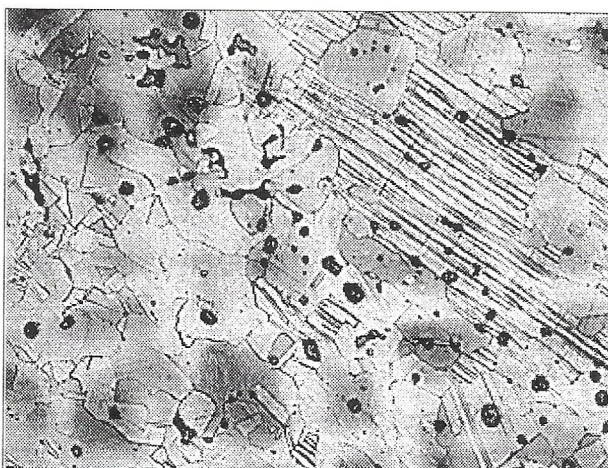
Obr. 5.  
Mikroštruktúra dláta č. 5  
z cínového bronzu.  
Zväčšené 300-krát



Obr. 6.  
Dendritické usporiadanie inklúzií  
v dláte č. 8 z cínového bronzu.  
Zväčšené 75-krát



Obr. 7.  
Mikroštruktúra dláta č. 8  
so sklzovými čiarami v niektorých  
zrnách tuhého roztoku alfa.  
Zväčšené 300-krát



Z chemickej i metalografickej analýzy vyplýva, že skúmané archeologické nálezy – sekery a dláta – sú vyrobené z rôznych materiálov, a to medi, oloveného bronzu alebo cínového bronzu s vysokým obsahom As. Boli rôzne spracované, buď tvarovaním s následným rekryštalizačným žíhaním, alebo žíhané po odlievaní s miestnou deformáciou za studena. Všimnime si, že nielen predmety z medi obsahovali As, ale aj všetky ostatné použité zliatiny.

Podľa J. A. Charlesa<sup>2</sup> panuje názor, že obdobie, kedy sa používali arzénové materiály vo vsádzke, predstavovalo samostatnú etapu vo vývoji metalurgie na začiatku bronzovej doby. Tento časový úsek bol kratší v porovnaní s dlhším obdobím, kedy sa vyrábal cínový bronz. V porovnaní s čistou medou majú zliatiny Cu - As mnohé výhody pri výrobe a spracovaní, t.j. pri odlievaní a tvárnení. Samozrejme majú aj isté nevýhody. Majú tiež lepšie mechanické vlastnosti, ktorými sa približujú k cínovým bronzom, ktoré nasledovali neskôr. Aj keď toto obdobie bolo relatívne krátke, nasledovalo za ním obdobie (asi 500 rokov), kedy sa oba materiály Cu - As a Cu - Sn vyskytovali spolu v rovnakých kultúrach v široko roztrúsených metalurgických centrách.

### Záver

Z metalografickej a chemickej analýzy súboru ôsmich ojedinelých kovových archeologických nálezov (sekery a dláta) na báze medi z juhozápadného Slovenska, datovaných do obdobia eneolitu, vyplýva nasledovné. Sekery a dláta sú vyrobené z rôznych materiálov, a to medi, oloveného bronzu alebo cínového bronzu, pričom všetky materiály boli vysoko obohatené arzénom. Metalografická analýza preukázala rôzne spracovanie nálezov, buď tvarovaním s následným rekryštalizačným žíhaním, alebo žíhanie po odlievaní s miestnou deformáciou za studena.

### POZNÁMKY

<sup>1</sup> FARKAŠ, Z. 1997: Ojedinelé nálezy medenej industrie na juhozápadnom Slovensku. Zborník SNM, Archeológia 7, s. 9 a n.

<sup>2</sup> CHARLES, J. A. 1979: From Copper to Iron – the Origin of Metallic Materials. Journal of Metals, Vol. 31, No.7, July, s. 8-13.