

Karolina PIEPRZYK-KLIMASZEWSKA<sup>1</sup>

## **MINERALIZACJA KRUCHYCH ARTEFAKTÓW W PRAKOPALNIACH MIEDZI**

W artykule przedstawiono informacje o prakopalniach i centrach przemysłowych przeróbki rud miedzi w Rosji i na Ukrainie. Te zabytkowe mało znane kopalnie są obecnie inwentaryzowane i badane przez interdyscyplinarne zespoły naukowe. W obrębie pozostałości po prakopalniach odkryto impregnowane związkami miedzi narzędzia kościane wykonane z żeber, łopatek, i szczęk lokalnych zwierząt. Zmineralizowane związkami miedzi kości zwierząt, wydobyte z zawodnionych kopalń, zostały przebadane, przede wszystkim pod kątem mineralogicznym, w laboratoriach AGH. Praca podaje wyniki tych badań.

### **1. Wprowadzenie**

Na terenach obecnej Rosji, Ukrainy, Uzbekistanu, Kazachstanu, Tadżykistanu, Afganistanu, Pakistanu oraz Iraku istniały, począwszy od połowy trzeciego tysiąclecia przed naszą erą, tysiące kopalń miedzi, zarówno odkrywkowych jak i podziemnych. Niektóre z tych historycznych obiektów górniczych, tworzących wówczas centra przemysłowe są obecnie stopniowo inwentaryzowane, dokumentowane i kompleksowo badane przez zespoły naukowe wielu specjalistów z dziedziny archeologii górniczej, geologii, górnictwa, metalurgii i innych (Mikoś & Chmura, 2006).

W przeciwieństwie do starych kopalni Europy Zachodniej i Środkowej, które są dość dobrze udokumentowane, spenetrowane, a najciekawsze z nich zaadaptowane głównie do ruchu turystycznego, zabytkowe wyrobiska na Wschodzie pozostają nadal nierozpoznane i niezbadane (Mikoś, 2004).

Do najciekawszych i dobrze poznanych terenów wykopaliskowych kopalń miedzi zalicza się obecnie rejon Kargały (Rosja) i Kartamyszy (Ukraina) (Czernych, 2002).

W trakcie zwiadów satelitarno-lotniczych i podczas polowych badań archeologicznych prowadzonych w mikrorejonie archeologicznym we wspomnianym Kartamyszu stopniowo kształtuje się obraz śladów górniczo-hutniczego centrum przeróbki miedzi pochodzącego sprzed około 3,5 tys. lat. Uwagę zwracają pozostałości kamiennych domów zbudowanych w XV–XIV wieku p.n.e.

---

<sup>1</sup> Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.

Dzięki badaniom archeologicznym „białe plamy historycznego górnictwa” odkrywają wiele tajemnic związanych z górnictwem epoki brązu. Kompleksowe badania specjalistów potwierdzają istnienie na tych terenach wysokiej kultury przemysłowej, która rozwijała się już przed tysiącami lat.

W przyszłości rejon starych kopalń miedzi ma zostać dostosowany do celów turystyki naukowej. Po odpowiedniej adaptacji w mikroregionie archeologicznym „Kartamysz” projektuje się powołanie Archeologiczno-Przyrodniczego Rezerwatu - Muzeum. Idei utworzenia Muzeum w Kartamyszy przyświeca jeszcze inny cel: zebranie i prezentowanie informacji o starych, prehistorycznych lub historycznych kopalniach i podziemiach na terenie Ukrainy.

Źródła archeologiczne niosą informacje o dawnej działalności ludzkiej, zwłaszcza o poziomie rozwoju gospodarki, a więc technice wytwarzania narzędzi i dóbr konsumpcyjnych. Archeologia jest ważną nauką pomocniczą prehistorii i historii, przy czym archeologia pradziejowa zajmuje się społecznościami nie znającymi pisma, natomiast archeologia historyczna bada zabytki materialne społeczeństw piśmiennych. Przez termin „prakopalnie” rozumie się zakłady wydobywcze związane z pradziejami, czyli odległymi czasami, w których nie używano pisma. Pracujące tam osoby określane są mianem pragórników. Zgodnie z powyższą definicją, nazwy: kopalnie, górnictwo, górnicy itp. mają związek ze społeczeństwem dokumentującym swą historię na piśmie. Równocześnie w archeologii występuje też termin „protokopalnie”, czyli centra wydobywcze, o których są wzmianki pisemne, ale które dotąd nie zostały odkryte przez archeologów (Mikoś, 2004).

Największy udział w rozpoznaniu tych prastarych obiektów mają specjaliści z zakresu archeologii górniczej, stąd poznanie ich metod badawczych i zakresu prowadzonych przez nich badań może być pomocne dla górników zajmujących się zabezpieczeniem, inwentaryzacją i adaptacją starych kopalń i innych obiektów podziemnych.

## **2. Prakopalnie miedzi na terenie Rosji i Ukrainy**

Obszary Rosji w tym rejonu południowego Uralu były od połowy XX w obszarem badań i poszukiwań archeologicznych (Iessen 1948).

Rejon Kargały k/ Orenburga (Rosja) oraz Kartamysz k/ Ługańska (Ukraina), z których pobrano próbki do opisywanych badań, należą obecnie do największych i najważniejszych rejonów na świecie, w których prowadzone są współczesne badania w zakresie archeologii górniczej. Obiektem działań archeologicznych jest prehistoryczny ośrodek górnictwo-hutniczy wydobywania i przerobu rud miedzi. Omawiane centra przemysłowe były ponad 5 tys. lat temu ogromnymi i unikalnymi kompleksami wydobywczo-przeróbczymi dla plemion żyjących w okresie brązu.

Złoże Kargały, w porównaniu ze starymi centrami górnictwami Eurazji północnej posiada szereg wyróżniających cech, wymienionych poniżej.

- Ogromny obszar występowania rud miedzi, zalegających na sumarycznej powierzchni ok. 500 km<sup>2</sup>.
- Wszystkie wychodnie ciał rudnych (soczewek lub żył), zalegających na stosunkowo niedużych głębokościach zostały odkryte i udostępnione kilka tysięcy lat przed naszą erą. Początek szeroko zakrojonych prac wydobywczych jest datowany na koniec IV lub na przełom IV i III tysiąclecia p.n.e. Odpowiada to okresowi wczesnego brązu. Maksimum wydobycia przypadało natomiast na epokę późnego brązu (II tysiąclecie p.n.e.).
- Znacząca skala prowadzonych niegdyś prac górniczych w tych prehistorycznych kopalniach (fig. 1); całkowita ilość jedynie powierzchniowych śladów górnictwa tego samego rodzaju (szyby, zapadliska) określa się liczbą 30 tys., natomiast całkowita masa wyeksploatowanych rud przekroczyła kilka milionów ton (Czernych, 2002).
- Głębokość kopalń już w epoce brązu osiągała 40–42 m, a w czasach nowszych (XVIII–XIX wiek) przekraczała 80–90 m.
- Całkowita długość wyrobisk podziemnych była rzędu setek kilometrów.
- Powstawanie, w sąsiedztwie rejonów wydobycia, centrów przemysłowych hutnictwa i przeróbki miedzi oraz budowa osad dla prehistorycznych górników i hutników (Mikoś, 2008).
- Bardzo duża ilość miedzi wytopionej z kargalskich rud, z szacunkowych obliczeń wynika, że jej całkowita masa wynosiła kilkaset tysięcy ton. Miedź ta w epoce brązu dystrybuowana była wśród odbiorców się na ogromnych obszarach stepów Europy Wschodniej, przekraczających ponad 1000000 km<sup>2</sup>.



Fig. 1. Opuszczone wyrobiska miedzi, Kartamysz Ukraina (fot. J. Chmura)

Fig. 1. Disused copper mines, Kartamysh, Ukraine (photo: J. Chmura)



Fig. 2. Rudy miedzi. Kartamysz, Ukraina (fot. K. Pieprzyk-Klimaszewska)

Fig. 2. Copper ore, Kartamysh, Ukraine (photo: K. Pieprzyk-Klimaszewska)

W omawianym okręgu wydobywczym polimetaliczne złoża rudne powstały w okresie permskim (ok. 280–235 mln lat temu). Początkowo wybierano soczewkowe i gniazdowe skupienia węglanów miedzi (malachit i azuryt) (fig. 2), a następnie siarcz-

ków (bornit, chalkozyn, chalkopiryt). Towarzyszyły im arsenopiryt, boulangeryt, gale-  
na (Problemy archeologii górniczej, 2003).

Wykopaliska w rejonie Kartamyszy k/ Ługańska na Ukrainie wschodniej, choć  
prowadzone w mniejszej niż Kargały skali, umożliwiły dotąd odkrycie kilkudziesięciu  
kopalń miedzi z obszernymi „strefami przemysłowymi”, gdzie wzbogacano rudy  
i uzyskiwano z nich czysty metal. Znalezione też osadę pragórników, pochodzącą  
z epoki brązu, ze śladami kamiennych domostw. (fig. 3)

Wśród odkrytych w chodnikach i komorach przedmiotów znajdowały się impregnowane  
związkami miedzi narzędzia kościane wykonane z żeber, łopatek, szczęk itd.  
zwierząt (Tatarinov, 2003). Kopalnie wydobywały ponad 3,5 tys. lat temu metodami  
odkrywkowymi i podziemnymi bogate rudy przypowierzchniowe, związane genetycz-  
nie z okresem permskim. Obecnie prowadzone są tam intensywne prace wykopalisko-  
we i inwentaryzacyjne pozwalające jak najlepiej poznać te historyczne tereny. (Mikoś,  
2004).



Fig. 3. Odkrywanie artefaktów neolitycznej osady górniczej (fot. J. Chmura)  
Fig. 3. Discovery of neolithic artefacts from miners' settlement (photo: J. Chmura)

### 3. Mineralizacja kruchych artefaktów

Długotrwały czas wnikania roztworów do materiałów kruchych w postaci kości  
zwierzęcych i ludzkich, o wieku kilku tysięcy lat, znajdujących w zawodnionych  
kopalniach miedzi spowodował ich mineralizację.

Kruchość materiału powoduje nagłe zniszczenie bez wyraźnego przyrostu odkształ-  
ceń plastycznych, poprzedzających zazwyczaj moment zniszczenia. Najważniejszym  
z kryteriów definiujących kruchość danego materiału jest stosunek wytrzymałości na  
rozciąganie do wytrzymałości na ściskanie. W przypadku, gdy stosunek ten jest mniej-  
szy od 1/8 materiał zalicza się do kruchych (Żenczykowski, 1992).

Na kruchość materiału duży wpływ ma mineralizacja, ponieważ większość minera-  
łów posiada cechy materiałów kruchych. Tak, więc związek pomiędzy mineralizacją

a kruchością materiałów, szczególnie materiałów biologicznych takich jak kości, jest wyraźnie widoczny. Kruchość materiału badanego, w opisywanym przypadku są to kości, jest uzależniona od stopnia mineralizacji próbki.

Materiały sprężyste, do których zalicza się materiał kostny, na skutek wnikania do nich roztworów mineralnych i procesu mineralizacji mogą uzyskać własności pośrednie pomiędzy materiałami sprężystymi a kruchymi, charakterystyczne dla materiałów impregnowanych. Taka długotrwała mineralizacja powoduje widoczną zmianę większości parametrów fizyko – mechanicznych, a zwłaszcza sprężystych i wytrzymałościowych.

W niniejszej pracy podjęto próbę wyjaśnienia wpływu mineralizacji związków miedzi na zachowanie się materiałów kruchych w postaci kości. Przy ustaleniu tego wpływu uwzględniono długotrwałe wnikanie roztworów, ponieważ użyte do badań próbki kostne (fig. 4) wydobyte zostały z zawodnionych kopalń miedzi liczących kilka tysięcy lat. (Kargały k/ Orenburga, Rosja i Kartamysz k/ Ługańska, Ukraina).



Fig. 4. Kości zwierzęce znalezione na terenie prakopalni miedzi w rejonie Kartamyszy (Ukraina).

Fig. 4. Animal's bones found on territory of old copper mine in Kartamysh (Ukraine).

## 4. Wyniki badań

Makroskopowe obserwacje kości wykonane przez dr hab. Piotra Wojtala z Polskiej Akademii Nauk w Krakowie dowodzą, że są to głównie żebra (fig. 5) oraz kości długie wielkich ssaków takich jak krowa bądź tur. Zidentyfikowane zostały również fragmenty kości mniejszych ssaków.

Obok kości badaniom mineralogicznym poddano fragment lokalnego piaskowca okruszczonego minerałami miedzi (fig. 6). Przeznaczone do badań kości są także zmineralizowane innymi pierwiastkami niż miedź (fig. 7, 8). Mineralizacja miedziowa jest w różnym stopniu zaawansowana, co przejawia się zarówno zmienną intensywnością barwy badanego materiału kostnego jak i różnymi odcieniami koloru zielonego i niebieskiego (fig. 9, 10).



Fig. 5. Żebra zmineralizowane minerałami miedzi  
Fig. 5. Ribs mineralized by copper ore

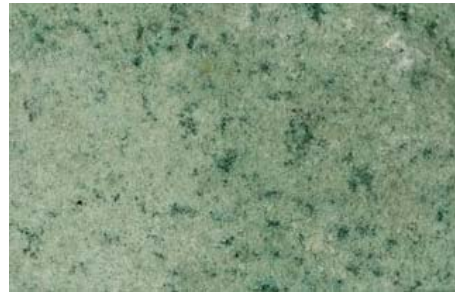


Fig. 6. Struktura piaskowca z prysnięciami malachitu  
Fig. 6. Structure of sandstone with malachite



Fig. 7. Fragment kości pokryty minerałami ilastymi przed oczyszczeniem. Wielkość naturalna.  
Fig. 7. Part of bone covered by clay minerals before purification. Real size



Fig. 8. Powierzchnia kości zmineralizowanej związkami miedzi ze śladami zerwania organizmów (żółte kanaliki) i koncentracjami czarnych związków manganu  
Fig. 8. Bone surface under mineralization with of organisms' life and concentration of black compound of manganese



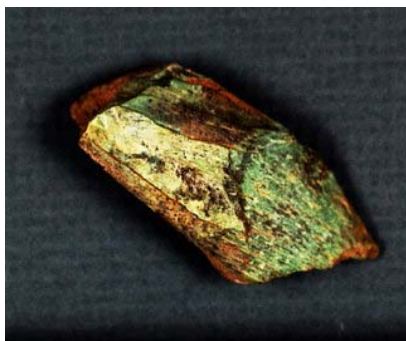


Fig. 9. Widoczna mineralizacja związkami miedzi pełnego przekroju kości korowej oraz powierzchniowe czerwone koncentracje związków żelaza (pow. 2×)

Fig. 9. Part of bone – noticeable mineralization by copper compounds and red iron compounds (mag. 2×)



Fig. 10. Kość gąbczasta zmineralizowana turkusem. Powiększenie 4x

Fig. 10. Bone mineralized by turquoise (mag. 4×)

Mikroskopowe obserwacje lokalnego, okruszcwanego miedzią piaskowca dowodzą, że jest to piaskowiec kwarcowy o strukturze nierównoziarnistej, w którym minerały miedzi koncentrują się w przestrzeniach międzyziarnowych (fig. 11). Dowodzi to, że mineralizacja skały ma charakter wtórny.

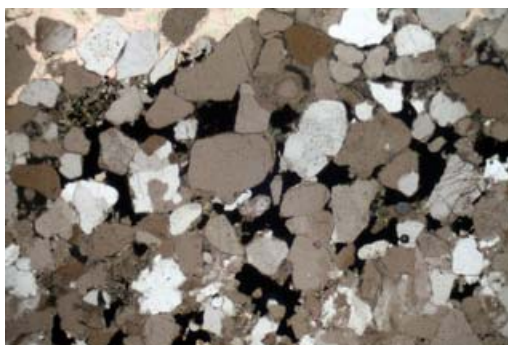


Fig. 11. Mikroskopowy obraz piaskowca okruszcwanego związkami miedzi – czarne wypełnienia przestrzeni między ziarnowych (światło spolaryzowane, pow. 60×)

Fig. 11. Sandstone with copper mineralization - black concentration between grains (polarized light, mag. 60×)

Obserwacje mikroskopowe wskazują, że mineralizacja miedziowa kości lokuje się głównie w ich przypowierzchniowej części zwanej kością korową (fig. 12) i rzadko migruje w głębsze partie w tym w kość wewnętrzną zwaną kością gąbczastą. W tym przypadku mineralizacja obejmuje spękania beleczek kostnych, a miejscami koncentruje się w jamkach po osteoblastach, osteoklastach i osteocytach.

Badania rentgenowskie kości objętych mineralizacją miedziową wskazują, że zawierają one głównie pierwotny węglanowy apatyt kostny, któremu towarzyszą niewielkie ilości kwarcu i minerałów ilastych, które wtórnie wyniknęły do porowatego wnętrza kości. Zawartość turkusu jest w nich niższa od poziomu wykrywalności metoda rentgenowską, która w tym wypadku wynosi 5–10 % (fig. 13).

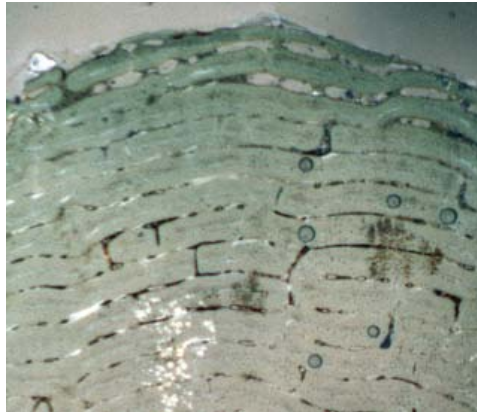


Fig. 12. Proces niszczenia korowej części kości. Widoczne odspojenia warstw kolagenowych oraz zielona (zew.) część kości mineralizowana związkami miedzi (światło spolaryzowane, pow. 60×)

Fig. 12. The process of bone destruction (polarized light, mag. 60×)

Badania dyfraktometryczne potwierdzają występowanie turkusu jedynie w cienkiej powierzchniowej warstewce kości, której grubość osiąga maksymalnie 1,0–1,5mm, taka, bowiem warstewka jest zabarwiona na kolor turkusowy.

## 5. Wnioski

Przeprowadzone, szczegółowo powyżej opisane, makroskopowe i mikroskopowe obserwacje lokalnego piaskowca i kości zwierzęcych znalezionych w prakopalniach miedzi pokazują zaawansowany stopień mineralizacji próbek związkami tego metalu.

Mineralizacja próbek kostnych, a co za tym idzie zmiana składu chemicznego badanego materiału decyduje o zmianie sprężystości bądź kruchości materiałów kostnych. Szczegółowe badania sprężystości są w toku, więc nie można podać konkretnych wartości. Zaobserwowano natomiast, że z upływem lat, na skutek wnikania roztworów mineralnych do wnętrza materiału badanego traci on swoją pierwotną sprężystość i przybiera cechy charakterystyczne dla materiałów impregnowanych.

Na podstawie przeprowadzonych i planowanych badań można wysnuć wnioski na temat zachowania się innych materiałów sprężystych i kruchych (np. drewna) zmieniających swoje parametry fizyko-mechaniczne pod wpływem długotrwałej infiltracji związków chemicznych wnikających w głąb struktury materiału.



Szereg badań i doświadczeń może przyczynić się do głębszego poznania właściwości materiałów kompozytowych o zróżnicowanej strukturze.

6K komentarz

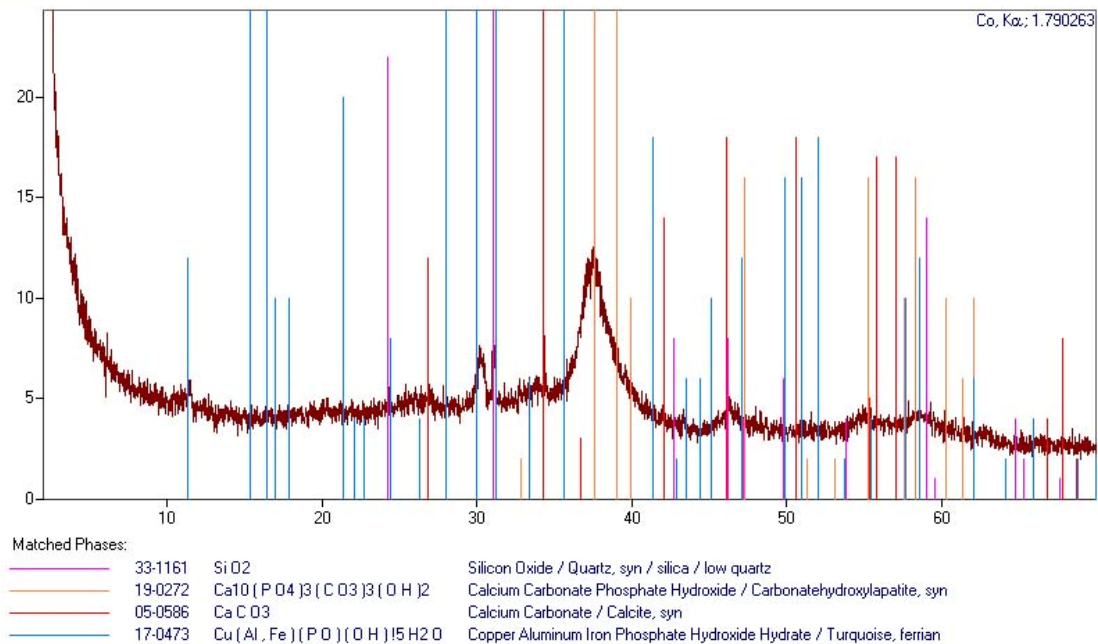


Fig.13. Dyfraktogram rentgenowski kości objętej mineralizacją miedziową (próbka – fig. 5)

Fig. 13. X-ray diffraction pattern of mineralized bone (sample – fig. 5)

## Literatura

1. CZERNYCH E.N i inni, *Geological and geographical characteristics. History of discoveries exploitation and investigations*. Kargały. T. 1 i 2. Archeological sites. Wyd. Languages of Slavonic culture, Moscow. 2002.
2. IESSEN A.A., *O drevnei dobycie zolota na Urale*, In: *200 let zoloto i promyshlennosti Urala*. Sverdlovsk; izd. Ural Filia AN SSSR. 1948, s. 5–34.
3. MIKOŚ T. *Współpraca górnictwa z archeologią górniczą podczas badań prakopalni i starych kopalń*. Mat. XXVII Zimowej Szkoły Mechaniki Górniczej, Katedra Geomechaniki, Budownictwa i Geotechniki AGH, Kraków. 2004.
4. MIKOŚ T., CHMURA J., *Problemy archeologii górniczej w międzynarodowej współpracy naukowej*. Górnictwo i Geoinżynieria. Kwartalnik AGH, z. 4, Kraków. 2006.
5. MIKOŚ T. *Górnictwo skarby przeszłości. Od kruszcu do wyrobu i zabytkowej kopalni*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowe – Dydaktyczne AGH, Kraków. 2008, s. 333.
6. TATARINOV S.I. *Drievnij matall Wostocznoj Ukrainy: Ocziarki rekonstrukcji gornogo diela, metalurgii i mietallobrobotki w epoku bronzы*. Artiemowsk, Ukraina. 2003, s.153.
7. ZENCZYKOWSKI W. *Budownictwo ogólne, tom*. Wydawnictwo Arkady. Warszawa. 1992.

8. PRACA ZBIOROWA – *Problemy archeologii górniczej*. II Międzynarodowe Polowe Seminarium Archeologiczne w Kartamyszy, Inst. Archeologii Państwowej Akademii Nauk Ukrainy, Donbaski Instytut Górniczo-Hutniczy, Instytut Państwowy w Woroneżu, Alczewsk, Ukraina. 2003, s. 282.

### **MINERALIZATION OF FRAGILE ARTEFACTS IN COPPER OLD MINES**

The article contains information on little known old mines and industrial centres of copper in Russia and Ukraine. Animals' bones mineralized by copper solutions, extracted from watered mines were examined in the labs of University of Science and Technology. This article outlines the results of the research

Area of Kargała and Kartamysh, from which the research samples were collected at present constitute one of the biggest and most significant regions of mining archeology in the world. This industrial center was a giant complex for tribes living in the Bronze Era 5 thousands years ago.

Bones were mineralized by copper solutions in the period of thousands of years. Bones belong to the group of fragile materials. A longlasting mineralization results in a noticeable change in physico – mechanical parametres.