

Neka pitanja o dobivanju bakra u predindustrijskoj metalurgiji

KUI 08/2004

Prispjelo 11. prosinca 2002.

Prihvaćeno 27. ožujka 2003.

D. Rumenjak

Domagojeva 9, Zagreb

Oko postupaka dobivanja metala iz sulfidnih ruda u ranoj povijesti metalurgije, posebice bakra, još uvijek postoje znatna razilaženja. Zbog zanemarivanja postupaka dobivanja metala koji su se mogli primjenjivati u određenim povijesnim razdobljima, neki autori upadaju u pogrešku nekritički pripisujući ranim razdobljima metalurgije moderne metode proizvodnje metala.

O dobivanju metala iz sulfidnih ruda postoje podaci koji se temelje na pisanim i arheološkim izvorima, dok se neki podaci mogu dobiti arheometalurškim eksperimentima. Metalurgija željeza i metalurgija obojenih metala koji se pretežito dobivaju iz sulfidnih ruda dijele u prošlosti isti obrazac dobivanja metala izbjegavanjem upotrebe međuprodukata, koji je, zbog daleko više podataka, provjeren na metalurgiji željeza. Kod rekonstrukcija postupaka dobivanja metala u pojedinačnim slučajevima stoga je svakako potrebno voditi računa o mogućnostima primjene određenih fizikalno-kemijskih principa kod dobivanja metala, ali isto tako i o mogućem pogledu "starih" metalurga na efikasnost metalurškog procesa. Zbog ovih razloga metode dobivanja metala morale su biti drugačije od današnjih, unatoč mogućem poznavanju i drugih načina dobivanja metala.

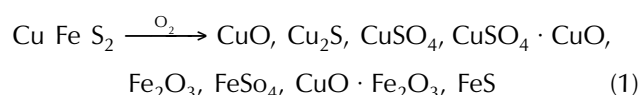
Ključne riječi: Bakar, procesi dobivanja bakra, arheometalurgija, sulfidne rude, oksidacijsko prženje, selektivna redukcija, pržno-reakcijski postupak, bakrenac

Uvod

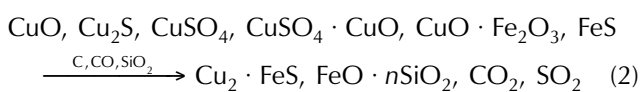
U literaturi koja se bavi poviješću ranijih razdoblja civilizacije, ili poviješću tehnologije uopće, često se spominju postupci dobivanja metala. U nedavno objavljenoj knjizi *Drage Grdenića* (*Povijest kemije*, N. Liber, Zagreb, 2001.) dana je dužna pozornost važnoj promjeni u dobivanju obojenih metala, prijelazu metalurgije s prerade oksidnih i karbonatnih minerala na mnogo raširenije sulfidne rude, opisom postupka dobivanja bakra iz ruda koje sadrže mineral halkopirit. Taj veliki korak u metalurgiji, zbog složenijeg postupka dobivanja metala, nije bio tako jednostavan i sve do početka 20. st. mislilo se da je nastupio relativno kasno. U kronologiji metalurških postupaka u komentaru prijevođa čuvenog djela njemačkog pisca Georgiusa Agricole iz 16. st. *H. C. Hoover* (1912 g.) postavlja početak taljenja bakra iz sulfidnih ruda, temeljem opisa grčkog pisca Diodora, tek nešto prije početka kršćanske ere, a početak taljenja olova iz sulfidnih ruda na oko 500 g. pr. Kr. Tek su analize metala koje su pripadale arheološki nedvojbeno ranim razdobljima povijesti metalurgije, prije svega bakar – arsenske bronce, kada je dokazano da arsen u to doba nije mogao biti namjerno dodavan bakru (Bertholet, 1906.),¹ dale potvrdu o počecima dobivanja bakra iz sulfidnih ruda mnogo dalje u prošlosti (otprilike između 4 000 i 3 000 god. pr. Kr.). Temeljem kasnijih arheoloških istraživanja potvrđeni su ti nalazi te je za Europu (područje Balkana i današnje Austrije) utvrđeno postojanje metalurških centara koji su rabili sulfidne rude već oko 2000 g. pr. Kr.,² dok je na području Egipta i Mezopotamije to vjerojatno bilo znatno ranije.^{3, 4} Međutim, kontradikcije oko načina dobivanja bakra iz sulfidnih ruda u to doba, kao i kasnije u antici te ranom srednjem vijeku, ostale su.

Postupak dobivanja bakra iz sulfidne halkopiritne rude prema opisu *D. Grdenića*⁵ mogao bi se prikazati na sljedeći način (nereakcijski opis):

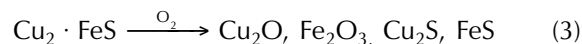
– prženje rude:



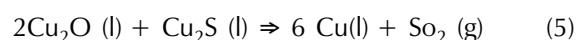
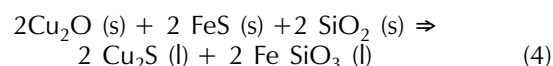
– operacija taljenja rude na bakarni kamen:



– prženje bakrenca:



Taljenje prženog bakrenca na metalni bakar tekao bi kroz reakcije (zbirno):



Problem kod prihvaćanja ovog opisa, kao objašnjenja postupaka drevne metalurgije, leži međutim u tome što je navedeni postupak temelj modernih procesa dobivanja bakra za koje se zna da su općenito prihvaćeni u metalurgiji tek u 20. stoljeću.⁶ Postupak dobivanja metalnog bakra iz sulfidnih ruda na opisani način zahtijevao bi, osim po-

znavanja potankosti procesa dobivanja, postojanje uvjeta u pogledu uređaja za preradu metala za koje nema potvrde da su bili poznati i primjenjivani u vremenima kojima se ovaj proces pripisuje. Pojednostavljenje problematike proizvodnje metala u povijesti, pripisivanjem u cijelosti ili djelomično modernih načina proizvodnje metala, može se naći i kod drugih autora^{7,8,9} te mu je stoga potrebno dati dužnu pozornost. Sličan primjer može se naći i u drugim medijima; u nedavno emitiranoj emisiji HRT-a, "Bogovi vatre" (A. Durman), koja obrađuje mitske, ali i neke s njima povezane tehničke aspekte života u praskozorju civilizacije, pogrešno se navodi uloga i značenje minerala halkopirita u metalurgiji bakra kod drevnih metalurga vučedolske kulture. U literaturi nedostaju radovi kojima bi se sagledala problematika dobivanja metala s gledišta metalurške znanosti te realnih mogućnosti primjene određenih metalurških operacija u prošlosti. U ovom će se radu prikazati razlozi zbog kojih su se u metalurgiji u prošlosti morali primjenjivati drugačiji reakcijski i separacijski procesi od onih u modernoj metalurgiji.

Fizikalno-kemijske osnove glavnih postupaka dobivanja obojenih metala u prošlosti

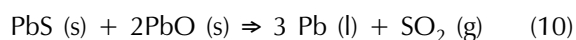
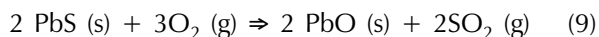
Prijelaz s metalurgije koja primjenjuje oksidne i karbonatne minerale na metalurgiju koja primjenjuje sulfidne minerale bio je moguć zbog sljedećih reakcija:



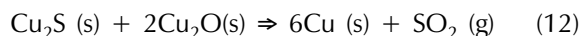
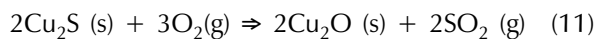
zbirna reakcija:



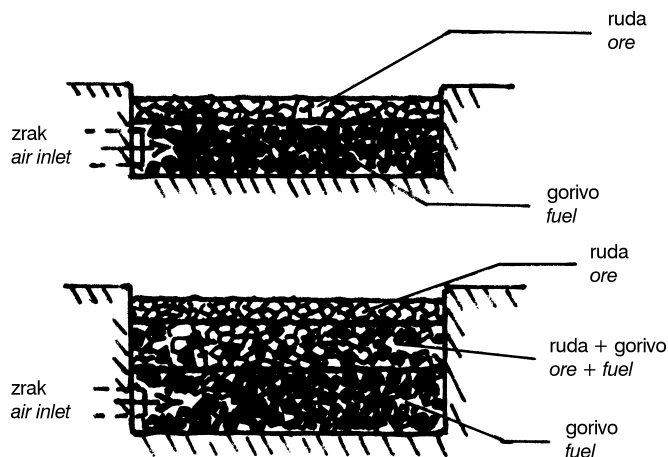
za olovni mineral (galenit) reakcija je sljedeća:



odnosno za bakar:



Ove reakcije mogle su se provesti vrlo jednostavnim načinom, na nekom otvorenom ognjištu s čvrstom podlogom (slika 1) od goriva istodobnim prženjem te redukcijom do metala kroz reakciju oksida nastalog prženjem s preostalim sulfidom. Takva operacija primjenjivana je još donedavno za dobivanje olova¹⁰ iz bogatih ruda. *Rosenquist*¹¹ to također naziva najstarijom metalurškom operacijom i daje joj prikladan naziv: pržno-reakcijski postupak (engl. roast – reaction). Gornje se reakcije još danas primjenjuju u mineralnim analizama dokazivanja minerala halkozina (Cu_2S) jednostavnim postupkom žarenja minerala na ugljenu do globula metalnog bakra.¹² Temperature potrebne za odvijanje tih reakcija, kada parcijalni tlak SO_2 prelazi 1 bar, za



Slika 1 – Plitko ognjište (samo oksidacijska zona) – gore i plitko ognjište (oksidacijska i redukciju zona) – dolje

Fig. 1 – Shallow bowl furnace (only with oxidation zone) – up and shallow bowl furnace (oxidation and reduction zone) – down

bakar su 730 °C, a za olovo 865 °C (uvjet $\Delta C^\theta \leq 0$).¹³ Redukcija oksida metala (nastalih prženjem na ognjištu) s CO i C iz goriva ($MO + CO \Rightarrow M + CO_2$) također je mogla uslijediti u sličnim uvjetima, ukoliko su oksidi metala dospjeli u redukciju zonu ognjišta (slika 2). Takva se reakcija mogla spontano dogoditi u plitkom ognjištu gdje se izmjenjuju oksidacijska i redukciju zona. Opis ognjišta s takvom podlogom dat je za oksidaciju i redukciju olovne rude, *Raistrick*.¹⁴

Minerala bakra (halkozin i kovelin), kao i drugih bogatijih minerala s visokim omjerom Cu prema Fe za ovaj način prerade, moglo se naći u cementacijskim zonama primarnih ležišta ruda ovog metala. No tada, kao i danas, glavni je mineral za proizvodnju bakra mogao biti samo mineral halkopirit, koji je daleko najrasprostranjeniji mineral bakra (doduše iz bogatijih cementacijskih zona u kojima je sadržaj metala mogao doseći od 10 % do 15 % po masi). Prerada halkopiritne rude na plitkim ognjištima preko reakcija (11) i (12) ne bi bila tako jednostavna. Bakar pripada metalima s najvećim afinitetom prema sumporu te bi sulfidizacija bakrenih oksida sulfidom željeza sprečavala reakciju (12).

Može se prikazati kako bi tekla operacija dobivanja bakra ukoliko bi se moderne operacije dobivanja bakra (poput one opisane u knjizi D. Grdenića, *Povijest kemije*) pokušale provesti s uređajima koji su bili upotrebljavani u drevnoj metalurgiji. Za djelomično prženje bakarne rude mogle su se koristiti gomile na kojima bi se ruda slagala na podlogu od gorivog materijala. Operacija prženja tekla bi uz djelomičnu oksidaciju sulfida željeza i bakra. Operacija taljenja na bakrenac mogla se (barem prema literaturnim ili arheološkim podacima) izvoditi samo na plitkom ognjištu ili u maloj šahtnoj peći.

Operacija taljenja na metalni bakar preko reakcije (12) u šahtnoj peći (ili plitkom ognjištu s redukcijuskom atmosferom) praktički ne bi bila moguća. Reducijuska atmosfera dovoljna za redukciju bakarnih oksida reducirala bi okside bakra te sulfate bakra i željeza koji su također nastali tijekom prženja te bi rezultat taljenja bio ponovo bakreni kamen (bakrenac) koji bi, zbog oksidacije željeza i sulfidiza-



Slika 2 – Načini prženja bakarne rude i bakarnog kamena u 16. st. – gomile (1) i ograde (2) za prženje (iz ref. 21)

Fig. 2 – The roasting methods for copper ores and matte in 16th century – heaps (1) and fences (2) (from ref. 21)

cije bakra, bio nešto bogatiji na bakru. Ponovnim prženjem bakrenca te taljenjem (broj operacija ponavljanja ovisio bi o rudi i uvjetima taljenja) dobio bi se onečišćeni Cu_2S (bakar I sulfid) koji bi se tek pržno-reakcijskim postupkom, operacijom bitno drugačijom od taljenja na bakrenac, mogao prevesti u metalni bakar.

No bitan aspekt procesa taljenja na bakrenac je separacija čvrstih i tekućih produkata operacije taljenja: bakrenca i troske. U tablici br. 1 prikazana su svojstva produkata operacije taljenja na bakrenac i bakar bitna za njezino dobro provođenje.

Tablica 1 – Svojstva bakrenca, troske i ostalih komponenta
Table 1 – Physical properties of mattes, slags and several compounds¹⁵

Komponenta Material	Talište Melting point °C	Gustoća taljevine Melt density g cm ⁻³	Viskoznost na 1200 °C Viscosity, 1200 °C 10 ⁻³ Pa s
sirovi bakar blister copper	1083	7,8	3,3
Cu_2S	1130	5,2	
FeS	1190	4,0	
Cu_2S -FeS w = 20%	1100	4,1	10
Cu_2S -FeS w = 50%	1000	4,6	
Cu_2S -FeS w = 80%	1130	5,2	
troska smelting slag	1150	3–3,7	500–2000

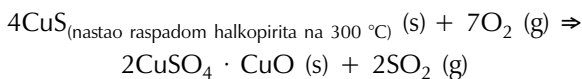
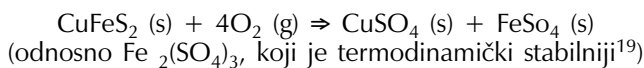
Temperature u plitkim ognjištima i malim šahtnim pećima tog vremena bile su dovoljne (pogotovo kada se primjenjivalo umjetno upuhivanje zraka) za stvaranje bakrenca i troske iz dijela jalovine, talitelja i željeznih oksida iz prženca, ali su svakako bile na granicama temperatura potrebnih za prijelaz u tekuće stanje, a često i ispod, bakrenca, metalnog bakra i troske. To posebno vrijedi za bogatiji bakrenac (tablica 1) sa 20 % FeS, koji ima talište od 1100 °C. Separacija proizvoda operacije taljenja (troske i bakrenca) bila bi gotovo nemoguća u takvim uvjetima te bi dobiveni bakrenac bio mehanički pomješšan s troskom i preostalom jalovinom. Mala razlika gustoća bakrenca i tekuće troske pri niskim temperaturama taljenja također bi otežavala proces separacije između te dvije faze.

Iz te smjese bakrenac bi se mogao vaditi samo mehanički, što za drevnog metalurga ne bi bio prihvatljiv rezultat jer se ne bi radilo o metalu koji bi se odmah mogao izdvojiti iz ostalih produkata taljenja te često i upotrebljavati bez naknadne rafinacije. Zanimljivi su u tom pogledu arheološki nalazi, kao i rezultati arheometalurških eksperimenata, koji daju podatke o načinu izdvajanja metala od ostalih produkata taljenja. Istraživanje o taljenju bakra u južnoj (prekolombovskoj) Americi (Batan Grande-Peru, 15. st n.e.) pokazuje da je dobiveni metalni bakar bio pomiješan s neistaljenom jalovinom i troskom te ga je iz smjese trebalo vaditi usitnjavanjem dobivene smjese, prikupljanjem komadića metalnog bakra i njihovim pretaljenjem prije konačne uporabe. Slične tehnike navode se za taljenje bakrenih ruda na srednjem istoku u ranoj antici.¹⁶ S obzirom da se kod arheoloških nalaza iz južne Amerike radilo o bakarno-arsenskim sulfidnim rudama iz cementacijskih zona primarnih sulfida koje postoje u Peruu,¹⁷ produkt taljenja bio je metal (bakarno-arsenska legura) koji je zbog svojih mehaničkih osobina bio tražen onakav kakav je dobio iz rude.

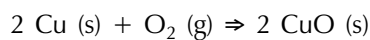
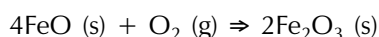
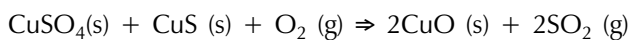
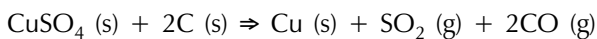
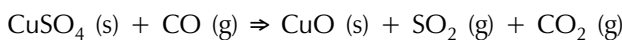
Metalurg tog vremena bi taljenjem bakarnih oksida dobivenih prženjem bio u boljem položaju nego primjenom repetitivnih postupaka koji su nužni za dobivanje metala

pržno-reakcijskim postupkom jer bi relativno lako dobio gotov metal čak poželjnih ljevačkih i mehaničkih svojstava. Podaci iz antičkih izvora (Plinije, *Prirodna historija*)¹⁸ o očitim razlikama u kvaliteti bakra iz različitih izvora pokazuju da se bakar dobiven taljenjem iz rude još u kasnoj antici nije sav rafinirao ili se nije do kraja rafinirao (često se vjerojatno tek radilo svega o jednom pretaljanju nakon dobivanja iz rude).

U antičkoj je metalurgiji proizvodnja bakra taljenjem preko bakrenca, koja uključuje separacije bakrenca od troske, iz navedenih razloga prije mogla biti izuzetak nego pravilo. Stoga je potrebno razmotriti drugačiji način prerade sulfidne (halkopiritne) rude sa sredstvima kojima je metalurg u pretpovijesti i antici mogao raspolagati. To je potpuno prženje halkopiritne rude na okside (prženje "na mrtvo") te redukcija nastalog oksida s ugljikom (odn. ugljik II oksidom). Operacija prženja halkopiritne rude može se prikazati sljedećim reakcijama:



S obzirom da se je prilikom prženja "na mrtvo" (koje se je tražilo za što potpuniju naknadnu redukciju) moralo koristiti takvo gorivo koje je bilo u kontaktu s rudom, operacija prženja uključivala je i sljedeće reakcije:



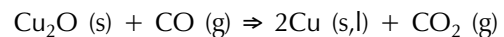
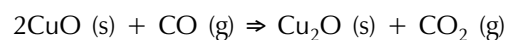
Ove reakcije bile su bitne za eliminaciju sulfata bakra i željeza koji su također nastajali tijekom prženja te bi pri redukcijskom taljenju prouzročili gubitak na metalu.

Nije jednostavan odgovor na pitanje kada je prženje sulfidnih ruda prepoznato kao posebna operacija različita od operacije taljenja kojom se dobivao metal. *H. C. Hoover*²⁰ misli da je to prepoznavanje relativno kasni korak u metalurgiji te da ne postoje dokazi o prženju rude u antici kao posebnoj metalurškoj operaciji. To donekle ne začuđuje, budući da su se tragovi prženja rude u arheološkim nalazima mogli teže sačuvati nego tragovi taljenja rude. Za sulfidne minerale bakra halkozin i kovelin (slično kao i olovne sulfidne minerale u smjesi sa cinkovim sulfidom u metalurgiji olova) djelomično se prženje i moglo provesti na plitkom ognjištu istodobno s taljenjem na metal (pržno-reakcijskim postupkom ili redukcijom s CO). Za preradu halkopiritne rude tražilo se međutim potpuno prženje te je prepoznavanje prženja kao posebne operacije bilo nužno. Ni-

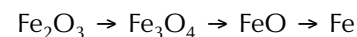
je međutim nezamislivo da se potpuno prženje rude provodilo u istim uređajima za taljenje, a prije taljenja, s time da je ta operacija provedena pod oksidacijskim režimom koji se bitno razlikovao od redukcije rude za koju je bila potrebna i veća temperatura. To može biti jedan od razloga manjka sigurnih arheoloških podataka o uređajima za prženje. Prepoznavanje prženja kao posebne operacije moglo je biti olakšano time što se kod prženja sulfidnih minerala oslobađa velika količina plinovitog SO_2 , koji se lako mogao opaziti osjetilom njuha (sumporni dioksid je plin oštra mirisa), što je drevnom metalurgu moglo olakšati prepoznavanje te operacije te povezivanje uzroka i posljedica poduzimanja pojedinih radnji. Zbog nedostaka podataka o tome (za razliku od operacija taljenja), kao i mogućih problema koji su mogli nastajati tijekom primitivnog prženja rude (npr. mogućeg dijelomičnog taljenja rude na višim temperaturama prženja te nastajane produkata koji se nisu mogli reducirati), prženje je zasigurno važna operacija za ranu metalurgiju, o čijem bi provođenju više podataka trebalo dobiti arheometalurškim eksperimentima.

Kada je već jednom prženje prepoznato kao posebna operacija u preradi sulfidnih minerala, uređaji za prženje (ukoliko se prženje nije provodilo u uređajima za taljenje, a prije taljenja) vjerojatno se nisu mnogo razlikovali od onih iz kasnijeg razdoblja. Na slici 2 prikazane su gomile i ograde za prženje rude iz 16. st.²¹

Redukcija prženjem dobivenih oksida bakra tekla je prema reakcijama:



Za željezne okside nastale prženjem redukcija bi tekla redosljedom:



Reakcije redukcije Fe_2O_3 (kao uostalom i za CuO) odvijaju se kod vrlo malih vrijednosti konstante ravnoteže ($K_p = p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$).

Za bakarni (III) oksid izračunate su, kao i za željezne okside, osim željezo III oksida, konstante ravnoteže reakcija, odnosno odnos: $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ za nekoliko temperatura taljenja. Proračun je proveden preko izraza $\Delta G^\theta = -RT \ln K_p$ i Elinghamovih dijagrama.²² Rezultati su prikazani u tablici 2.

Tablica 2 – Omjer tlakova ($p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$) za redukcije do različitih oksida i različite temperature redukcije

Table 2 – Ratio of partial pressures ($p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$) for reduction to various oxides and for temperatures of reduction

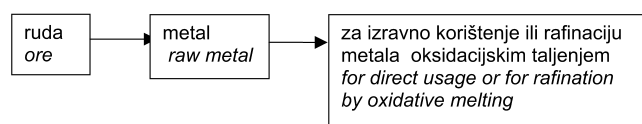
Oksidi Oxides	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
Fe_3O_4	0,53	0,43	0,27	0,253
FeO	1,48	1,81	2,14	2,466
CuO_2	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$0,87 \cdot 10^{-5}$	$0,27 \cdot 10^{-4}$	$7,22 \cdot 10^{-5}$

Za redukciju bakrovog oksida potrebni su daleko manji parcijalni tlakovi CO nego za željezov oksid. To je temelj selektivnog procesa redukcije bakrovog oksida koji je primjenjivan do mnogo kasnijih vremena.²³ Tijekom redukcije bakar je prelazio u metalno stanje, dok je željezo ostalo vezano za kisik te je odlazilo u trosku ($\text{FeO} \cdot n\text{SiO}_2$). Operaciju selektivne redukcije bilo bi moguće provoditi na plitkim ognjštima i šahtnim pećima primjenjivanim u pretpovijesnom razdoblju, antici i ranom srednjem vijeku. Istraživanja postupka dobivanja željeza na plitkim ognjštima, o čemu postoji više podataka nego za bakar,²⁴ pokazuju da su prilikom taljenja željezne rude velike količine željeza ostajale vezane kao FeO u troski mehanički ili kemijski i baš zbog toga što je za redukciju FeO trebao viši parcijalni tlak CO kojeg nije bilo lako održavati na plitkim ognjštima. I iz tih bi razloga direktno dobivanje metala (bakra) bio pogodniji način za drevnog metalurga, nego kada bi produkt taljenja bio bakrenac.

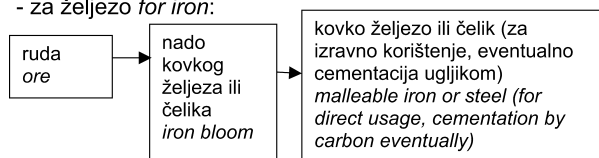
Povijest glavnih postupaka dobivanja obojenih metala u Europi do modernog doba

Kao odgovor na pitanja koja se mogu javiti o primjenjivanim metodama taljenja može se prikazati slijed osnovnih metalurških operacija do dobivanja konačnog proizvoda (metala). Taj slijed otkriva kriterije ocjenjivanja metalurške operacije koji su mogli vladati u ranijoj povijesti metalurgije. Pri tome se može govoriti o određenoj sličnosti metalurgije obojenih metala s metalurgijom željeza. Temeljem sličnosti ove dvije grane procesne metalurgije, koje su zajedno utjecale jedna na drugu, može se govoriti o svojevrsnom obrascu izvođenja metalurških operacija (slika 3).

- za bakar (izostavlja se prženje) *for copper (roasting is omitted):*



- za željezo *for iron:*



Slika 3 – Obrazac dobivanja metala u antici i srednjem vijeku
Fig. 3 – Paradigm of metal extraction in ancient and mediaeval time

Zanimljivo je da su u antici i ranom srednjem vijeku usporredno bili poznati svi proizvodi procesa metalurgije željeza i metalurgije bakra; sirovo (lijevano) željezo u metalurgiji željeza odnosno bakarni (sulfidni) kamen u metalurgiji bakra i to čak u društvima za koje se nije smatralo da su na visokom tehnološkom stupnju razvoja za to doba. To je bila posljedica ne samo prirodnih lokalnih uvjeta, kao što je vrsta rude (npr. pogodna kombinacija korisnih minerala i vrsta jalovine), već i lokalnih unapređenja u tehnici taljenja do kojih je zasigurno dolazilo i koja su omogućila proizvodnju ovih proizvoda koja nije ovisila samo o slučaju pri-

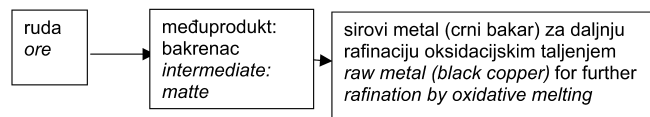
rodnih uvjeta. Najbolje to pokazuje analiza metalurške tradicije u podsaharskoj Africi,²⁵ gdje je u metalurgiji od davnog doba usporedo bilo poznato kovko i sirovo željezo te čelik. No uporaba međuprodukata u slijedu metalurških operacija za dobivanje upotrebljivog metala nije povijesno potvrđena iako su se oni mogli upotrebljavati u nekim sporadičnim procesima ili u određenu svrhu. Tako se činjenica uporabe sirovog željeza u proizvodnji poznatog damašćanskog čelika²⁶ ne protivi navedenom obrascu jer je nastalo sirovo lijevano željezo u istom procesu u kojem je proizvedeno bilo apsorbirano od mekog željeza u visokougljični čelik, što bi se moglo nazvati svojevrsnim procesom djelotvornije cementacije kovkog željeza ugljikom. Kod taljenja bakrene rude (prženca) selektivnom redukcijom moglo je doći i do nastanka određene količine Cu_2S koji se kao kora taložio na površini bakarnih ingota ili koji je u grudicama bio raspršen u troski nakon taljenja. Taj je Cu_2S bio rezultat nepotpunog prženja i stoga se ne može smatrati dokazom namjernog taljenja na bakrenac.²⁷ Arheološki podaci iz Rio Tinta – Španjolska (eksploatacija zlata, srebra i bakra u doba Rimljana) doduše pokazuju se sulfidna ruda u nekim slučajevima i namjerno mogla taliti na bakrenac.²⁸ No ovdje se najvjerojatnije radilo o taljenju radi izdvajanja srebra iz bakra, jer se to izdvajanje lakše provodi kada bakar ostaje vezan kao sulfid, dok se u rastaljenom olovu (odnosno točnije slitini olova i bakra), koje se moglo dodavati kao olovni oksid u peć, koncentriralo srebro iz rude. Dobiveni bakrenac, s umanjenim udjelom srebra, mogao se iskoristiti za dobivanje metalnog bakra prženjem i selektivnom redukcijom.

S razvojem metalurgije, i to približno u 13. i 14. stoljeću n.e. u Europi, mogu se naći opisi metalurških postupaka koji pokazuju promjenu važećeg metalurškog obrasca s prijelazom na upotrebu međuprodukata u procesima dobivanja metala, podjednako u metalurgiji obojenih metala kao i u metalurgiji željeza. Trenutak kada je do toga došlo nije međutim moguće jasno odrediti, ali je sigurno da je taj prijelaz bio rezultat dugog sakupljanja iskustava i unapređenja.²⁹ U opisu metalurške operacije dobivanja bakra kod redovnika *Teophila*³⁰ iz 12. stoljeća još se uvijek prepoznaje operacija prženja i redukcije pržene rude kao način kojim se dobivao metal (taj opis postupka prženja rude na "mrtvo" H. C. Hoover doduše smatra spornim, ali opis taljenja rude na metal nakon prženja u cijelosti odgovara postupku potpune redukcije oksida na metal).

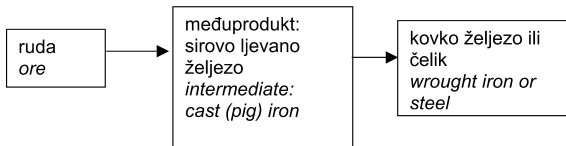
Promjena navedenog metalurškog obrasca zasigurno je posljedica razvoja metalurških uređaja kojima se prerađivala veća količina rude te se dobivala veća količina metala, za što najviše podataka daju istraživanja povijesti metalurgije željeza. Vjerojatno je važan činitelj u promjenama bila i spoznaja da se promjenom postupaka može bolje iskoristiti udjel metala u rudi, kao i težnja za dobivanjem što većih količina plemenitih metala kod prerade sulfidnih ruda. Ta je promjena obrasca prikazana na sl. 4.

O prevladavanju novog obrasca u metalurgiji bakra najbolje svjedoče postupci taljenja opisani u knjizi "De Re Metallica" Georga Agricole. Bakrena ruda talila se na bakarni kamen u šahtnim pećima, a broj operacija taljenja na bakarni kamen ovisio je od karaktera rude te još više od sadržaja plemenitih metala u rudi koje se željelo izdvojiti tijekom taljenja. Dovoljno bogat na bakru te od plemenitih metala očišćen bakrenac pržio se "na mrtvo", a zatim se postupkom selektivne redukcije s drvenim ugljenom talio

-za bakar (u prikazu se izostavlja prženje) *for copper (roasting is omitted):*



-za željezo *for iron :*

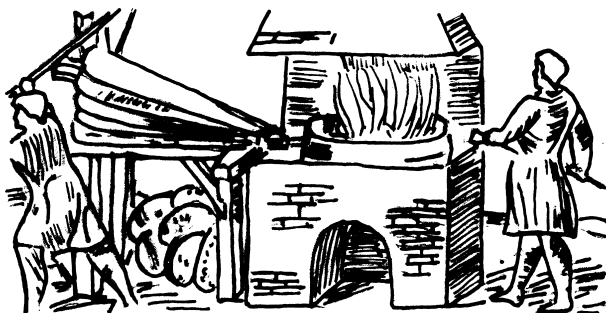


Slika 4 – Promjena obrasca dobivanja metala

Fig. 4 – Change in paradigm of metal extraction

na metalni bakar. Razvoj tehnike šahtnih peći u kojima su se primjenjivali mehanički načini upuhivanja zraka omogućio je separaciju faza proizvoda taljenja: tekuće troske i tekućeg bakrenca te drugih proizvoda taljenja (olovno-bakreno-srebrne slitine) koje su se mogle primjenjivati u daljnjim fazama taljenja, izdvajanja plemenitih metala i rafinacije osnovnog metala. Taj je postupak temelj kasnije nazvanog njemačkog postupka taljenja koji je bio raširen u centralnoj i istočnoj Europi³¹ pod njemačkim utjecajem do u kasno 19. st., a primjenjivan je i u Hrvatskoj za taljenje rude iz rudnika bakra kod Samobora.³²

Metalurg iz 16. st. raspolažao je s uređajima u kojima je mogao provesti operaciju taljenja bakarnog kamena reakcijama oksidacije i djelovanja sulfida i oksida (pržno-reakcijski postupak). Radi se o velikim ognjištima s mehaničkim upuhivanjem zraka koja su se koristila za rafinaciju bakra^{33, 34} (slika 5), a mogla su se koristiti i za dobivanje metalnog bakra pržno-reakcijskim postupkom. Može se postaviti pitanje zašto u izvorima o metalurgiji tog doba nema podataka o takvom postupku. Analiza tehnoloških operacija koje su u izvorima iz 16. st. već detaljno opisane, ukazuje na moguće razloge zbog čega pržno-reakcijski postupak nije primjenjivan, unatoč postojanju ovih uređaja. Razlog nije, kako bi se moglo pomisliti, nepoznavanje operacija dobivanja temeljenih na pržno-reakcijskom postupku, jer je pokazano da se to već moglo u nekim slučajevima primjenjivati u antici. Već razvijena uporaba šahtnih peći za taljenje metala koje su koristile redukcijski princip osiguravale su dovoljne količine sirovog metala (crni bakar) koji se mogao dalje prerađivati rafinacijom. Operacija rafinacije sirovog metala na tzv. rozetni bakar koja se provodi-

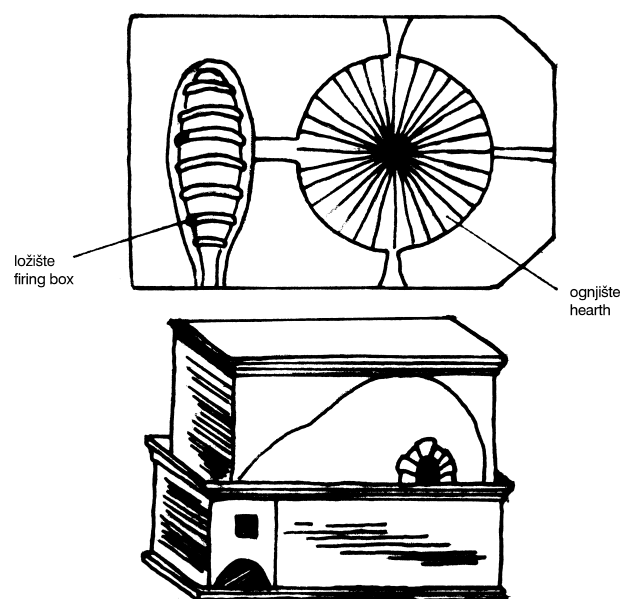


Slika 5 – Ognjište za rafinaciju bakra iz 16. st. (V. Biringuccio – *De la pirotechnia*)

Fig. 5 – Hearth for copper refination from 16th (V. Biringuccio – *De la pirotechnia*)

la na ognjištima zahtijevala je međutim dosta rada i vremena te se mogla smatrati skupom i prema mjerilima onog vremena. U rafinaciji bakra dobivenog “njemačkim” postupkom tek su kasniji uređaji, poput šahtne peći iz Saske posebnog oblika, prikazane u Diderotovoj enciklopediji,³⁵ donijeli bolja rješenja. Da se pržno-reakcijski postupak i primjenjivao za dobivanje sirovog metala na ognjištima iz 16. st. (u tom slučaju to bi bio “blister” bakar – mjehuričasti bakar umjesto crnog bakra dobivenog redukcijom), za ondašnjeg metalurga bio bi neefikasan proces jer bi osim taljenja i oksidacije bakarnog kamena (bakrenca) te prevođenja željeznog oksida u trosku trebalo ručno odvajati trosku od metala. To bi sve smanjivalo količinu proizvedenog metala te povećalo gubitke metala u troski u odnosu prema postupku koji se primjenjivao u šahtnim pećima. Takav proces ne bi bio usklađen ni s već uhodanim postupcima izdvajanja plemenitih metala od osnovnog metala iz rude koji su se rabili u šahtnim pećima, a koje bi bilo teško primijeniti na ognjištima.

Daljnji razvoj metalurgije obojenih metala nedvojbeno je vezan za razvoj plamenih peći (eng. reverberatory furnaces). Elementi konstrukcije plamenih peći, premda vjerojatno poznati i ranije (bitna razlika u radu plamenih peći prema ostalim, tada korištenim pećima je radijacijski prijenos topline sa svoda i zidova peći s manjim udjelom konvekcijskog prijenosa plinovima na talionički uložak), relativno kasno ulaze u metaluršku praksu. U dijelu Vannuccia Biringuccia, “*De la pirotechnia*”, iz 16. stoljeća, prikazani su razni oblici plamenih peći koje autor preporučuje za taljenje bronce, dok je nepovjerljiv u pitanju njihovog korištenja u postupcima dobivanja metala iz ruda.³⁶ Konstrukcije peći iz dijela Biringuccia, iako već s osnovnim dijelovima, ne sadrže elemente bitne za metaluršku preradu ruda i dobivanje metala; mogućnost rukovanja produktima taljenja, prilagođeno ložište za održavanje stalne zračne struje potrebne za dobro sagorijevanje goriva na ložištu te ognjište peći pogodno za separaciju produkata taljenja (slika 6). Tek je daljnji razvoj plamenih peći u 17. stoljeću



Slika 6 – Plamena peć iz 16. st. (V. Biringuccio – *De la pirotechnia*)

Fig. 6 – Reverberatory furnace from 16th century (V. Biringuccio – *De la pirotechnia*)

omogućio krajem tog razdoblja prve plamene peći pogodno za procesnu metalurgiju, tzv. "zračne" peći.³⁷ To je omogućilo i primjenu tih peći u procesnoj metalurgiji te dobivanje metala iz sulfidnih ruda pržno – reakcijskim postupkom koje se moglo mjeriti sa starijim načinom dobivanja metala. Engleski postupak dobivanja bakra s kraja 17. stoljeća, poznat pod današnjim nazivom "Old Welsh Process"³⁸ prvi je metalurški postupak za koji se sigurno zna da je primjenjivao pržno – reakcijski postupak za dobivanje bakra iz sulfidnih (halkopiritnih) ruda. Taj je proces, u kasnijim varijantama, omogućio razvoj metalurgije bakra te dobivanja velikih količina ovog metala.³⁹ U približno isto vrijeme plamene peći počele su se primjenjivati i za druge obojene metale (olovo, kositar),⁴⁰ što se može smatrati početkom modernog doba u procesnoj metalurgiji obojenih metala. U tom je segmentu tehnološkog razvoja metalurgija željeza nešto zaostajala jer je primjena plamenih peći u toj grani metalurgije započela tek Cortovim postupkom pudlovanja iz 1784.,⁴¹ što je ujedno značilo i napuštanje rafinacijskih ognjišta za proizvodnju kovkog iz sirovog željeza, sličnih onima (iako nešto manja zbog potrebe održavanja povišene temperature za taljenje sirovog ljevanog željeza) kakva su bila korištena u metalurgiji obojenih metala. Zanimljivo je da je dio Europe pod njemačkim utjecajem zadržao metalurške postupke dobivanja bakra temeljene na operacijama i metodama iz Agricoline "De Re Metallica" sve do kraja 19. stoljeća, odnosno do pojave konvertiranja bakrenca.

Zaključak

Metalurgija obojenih metala, pogotovo bakra te drugih metala koji se javljaju u sulfidnim mineralima, činila je znatan izazov za metalurge u prošlosti. Metalurgija je tijekom dugog razdoblja raspolagala samo jednostavnim uređajima za dobivanje metala (plitka ognjišta, male šahtne peći, gomile za prženje). Kod rekonstrukcije postupka dobivanja metala u prošlosti često se zanemaruje činjenica da su kod dobivanja metala, osim kemijskih transformacija (reakcija), važni i procesi fizikalne separacije proizvoda reakcija te da su moderni uređaji za taljenje u procesnoj metalurgiji složeni separacijski uređaji bez kojih proizvodnja metala modernim načinima ne bi bila moguća. Nepostojanje takvih uređaja tijekom duge povijesti metalurgije te samo površno poznavanje nekih elemenata metalurškog procesa koje se više temeljilo na sposobnosti pamćenja detalja i prijenosa uočenog s generacije na generaciju, nego na sigurnosti u poznavanju uzroka i posljedica (ne ulazeći ovdje u segmente magijske prakse koja se u metalurgiji primitivnih društava dokazano primjenjivala), uvjetovalo je i obrazac izvođenja metalurških procesa prema kojem je bilo najvažnije doći do metala koji se mogao upotrebljavati odmah ili, ako to nije bilo uvijek moguće, što jednostavnije preraditi za upotrebu. Taj je obrazac potvrđen u povijesti metalurgije željeza za koje postoji znatno više arheoloških i podataka iz pisanih izvora nego za ostala područja metalurgije i on je, kao i mnogi obrasci u ostalim područjima tehnike i znanosti, zasigurno bio vladajući još neko vrijeme kada za to više nije bilo tehničkih razloga. Dobivanje metala stupnjujućim operacijama u metalurgiji bakra (bakreni kamen, analogno dobivanju sirovog željeza u metalurgiji željeza) rezultat je tek kasnijeg razvoja. U procesnoj metalurgiji bakra prevladavajući proces dobivanja metala dugo

je mogao biti samo potpuno prženje sulfidne rude ("na mrtvo") te njena selektivna redukcija na plitkim ognjištima ili malim šahtnim pećima na metalni bakar.

Popis simbola List of symbols

- M – metal
– metal
- ΔG^θ – slobodna energija reakcije, J mol⁻¹
– free energy of reaction, J mol⁻¹
- K_p – konstanta ravnoteže reakcije pri konstantnom tlaku
– equilibrium constant at constant pressure
- $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ – omjer parcijalnih tlakova
– ratio of partial pressures
- w – mass fraction, %

Literatura References

1. A. S. Darling, Non-Ferrous Metals, u I. McNeil (ur.) An Encyclopedia of the History of Technology, Routledge, London and New York, 1996, str. 56–57.
2. A. Sherratt, The Emergencies of Elites: Earlier Bronze Age Europe, u H. Cunliffe (ur.) The Oxford Illustrated History of Prehistoric Europe, Oxford University Press, Oxford, 2001, str. 256–261.
3. R. David, The Pyramid Builders of Ancient Egypt, Routledge-London i New York, 1996, str. 215–225.
4. Ref. 1, str. 56–57.
5. D. Grdenić, Povijest kemije, Novi Liber i Školska knjiga, Zagreb, 2001, str. 39–51.
6. A. Cottrell, An Introduction to Metallurgy, Arnold, London, 1975, str. 100–101.
7. I. Mamuzić, 6000 godina metalurgije na tlu Hrvatske, u V. Muljević (ur.), Razvitak i dostignuća tehničkih područja u Hrvatskoj – Zbornik radova znanstvenog skupa Sveučilišta u Zagrebu, 1994, str. 233–259.
8. T. I. Williams, The History of Invention-From Stone Axes to Silicon Chips, Facts on File Publications, New York, Oxford, 1987, str. 69–72.
9. V. G. Childe, Man makes Himself, A Mentor Book, New York, 1953, str. 98–99.
10. H. K. Avetsijan, Osnovi metalurgije, Ministarstvo rudarstva FNRJ, 1949, str. 219–221.
11. T. Rosenquist, Principles of Extractive Metallurgy, McGraw – Hill Book Co., Singapore, 1983, str. 341–342.
12. H. H. Read, Rutley's Elements of Mineralogy, Thomas Murby & Co., London, 1976, str. 246–247.
13. Ref. 6, str. 98–101.
14. A. Raistrick, Industrial Archeology – An Historical Survey, Granada Publishing – London, 1979, str. 19–33.
15. A. K. Biswas i W. G. Davenport, Extractive Metallurgy of Copper 2nd Edition, Pergamon Press, Oxford, 1980, str. 83–87.
16. C. Renfrew, P. Bahn, Archeology – Theories, Methods and Practices, Thames and Hudson, London, 1996, str. 323–333.
17. Merckle (ur.), Handbuch für die Montan-Industrie, Verlag der Südwestdeutschen Wirtschaftszeitung, Ludwigshafen an Rh., 1938, str. 814–819.
18. Ref. 3, str. 215–225.

19. A. K. Biswas i W. G. Davenport, *Extractive Metallurgy of Copper* 2nd Edition, Pergamon Press, Oxford, 1980, str. 67–68.
20. G. Agricola, *De Re Metallica*, H. C. Hoover i L. H. Hoover (prijevod), Dover Publications Inc., New York, 1986, str. 267–268.
21. F. L. Neher, *Kupfer, Zinn, Aluminium*, W. Goldmann Verlag, Leipzig, 1942, str. 31–115.
22. A. Cottrell, *An Introduction to Metallurgy*, Arnold, London, 1975, str. 82–83.
23. D. Vitorović, *Hemijska tehnologija*, Naučna knjiga, Beograd, 1982, str. 195–203.
24. Tehnička enciklopedija br. 6., *Čelik*, Leksikografski zavod, Zagreb, 1969, str. 44–45.
25. T. Shaw, P. Sinclair, B. Andah, A. Okpoko, *The Archeology of Africa – Food, Metals and Towns*, Routledge – London i New York, 1993, str. 450 – 451.
26. R. Pavlović i P. Pavlović, *Kemija u industriji* 45 (1996) 1.
27. *Ref. 1*, str. 47–57.
28. *Ibid.*, str. 66–72.
29. G. Agrikola, *O gornom dele i metallurgiji*, V. A. Galžminasa i A. I. Drobinskogo (prijevod), S. V. Ščuhardina (ur.), Nedra, Moskva, 1986, str. 275–281.
30. *Ref. 20*, str. 402–405.
31. M. Fischer, C. Diringer, R. Höllbaacher, F. Lorber, *Historisches Wirtschaftsarchitektur in Salzburg*, Verlag Anton Pustet, Salzburg-München, 1997, str. 32–61.
32. E. Laszowski, *Rudarstvo u Hrvatskoj*, Vol. 2., Nakladni odjel Hrvatske državne tiskare, Zagreb, 1944, str. 177–182.
33. V. Biringuccio, *The Pirotechnia – The Classic Sixteenth-Century Treatise on Metals and Metallurgy*, C. S. Smith i M. T. Gnudi (uredništvo i prijevod), Dover Publications Inc., New York, 1990, str. 171–173.
34. *Ref. 20*, str. 530–539.
35. D. Diderot, *Pictorial Encyclopedia of Trades and Industry*, C. C. Gillespie (uredništvo), Vol. 1., Dover Publications Inc., New York, 1959, str. 139–140.
36. *Ref. 33*, str. 281–287.
37. W. E. Groume-Grijmailo, *The Flow of Gases in Furnaces*, John Wiley & Sons, New York, 1923, str. 149–152.
38. J. D. Gilchrist, *Fuels, Furnaces and Refractories*, Pergamon, Oxford, 1977, str. 200–213.
39. F. Braudel, *Capitalism and Material Life 1400–1800*, Fontana – Collins, 1979, str. 283–284.
40. *Ref. 14*, str. 27–29.
41. M. Beckert, *Welt der Metalle*, VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1977, str. 35–44.

SUMMARY

Some Questions About Copper Extraction in Pre-Industrial Metallurgy

D. Rumenjak

The modern methods of non-ferrous metal production from ores are not convenient for describing the extraction processes of these metals in past. Modern method for copper, described by processes from (1) to (5), could not be applied with simple furnaces used through the long history of metallurgy.

The simple methods for reduction sulphide minerals of copper (chalcocite, covelin, and probably some sulphides with higher ratio of Cu to Fe that still has to be determined by archeometallurgical experiments) to metal are described by reactions from (6) to (12) and could be provided in simple open hearths as such in fig. 1. These methods are known as roast – reaction. But for copper extraction in the past another mineral has to be considered; that was, as it is today, the mineral chalcocopyrite. The extraction of copper from it by the method considering reactions above could be hardly possible because of sulphidization of copper during smelting by iron sulphide or, if repetitive smelting is considered as another option, because of the separation problems due to the low temperature in primitive furnaces. This could be explained by physical properties of principal products of smelting in table 1. So, metallurgist of the past would be in better position by applying the method of full oxidation of sulphide ore (“dead roasting”) and reduction of oxides by carbon to the metal. As it is shown in table 2, the partial pressure of CO for copper oxide reduction is much lower than for iron oxides (also present in roasted ore) which allow the extraction of copper and remaining the most of iron in oxide state. The devices for roasting the ores (for mediaeval time known from the pictures but probably very similar in ancient time), are shown in fig. 2.

The history of metallurgy shows certain paradigm of metal extraction for major metals: for iron and copper (fig. 3) which could be explained by low level of equipment during the most of the time. That does not oppose to the considerable amount of experiences and discoveries of various metal obtaining processes that were accumulated during the long period of time. The change of paradigm (fig. 4) came with the technical development of metallurgical equipment in the late mediaeval era, of which some transitional devices are shown in fig. 5 and fig. 6.

Domagojeva 9, Zagreb, Croatia

Received December 11, 2002
Accepted March 27, 2003