

Gradu Amaierako Lana

Geologiako Gradua

Foruako (Bizkaia) aztarnategi arkeologikotik datozen erromatar garaiko forja zepa metalikoen karakterizazioa (I – III K.o. mendeak)

Erromatar siderurgiaren inguruko ezagutza ekarpen berriak Bizkaian

Egilea:

HAIZEA PORTILLO BLANCO

Zuzendaria/k:

MARIA CRUZ ZULUAGA

Mineralogia eta Petrologia Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea (EHU/UPV)

LUIS ANGEL ORTEGA

Mineralogia eta Petrologia Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea (EHU/UPV)

AURKIBIDEA

LABURPENA	2
1. SARRERA ETA TESTUINGURUA	2
2. MATERIAL ETA METODOAK.....	4
2.1. MATERIALAK	4
2.2. LAGIN PRESTAKETA ETA METODO ANALITIKOAK	6
2.2.1. ANALISI MAKROSKOPIKOA	6
2.2.2. ANALISI MIKROSKOPIKOA: MINERALOGIA ETA KIMIKA EZAGUTZEKO ANALISIAK	6
3. EMAITZAK	7
3.1. ANALISI MAKROSKOPIKOA	8
3.2. ANALISI MIKROSKOPIKOA	11
3.2.1. MIKROSKOPIO PETROGRAFIKOA	11
3.2.2. X-IZPIEN DIFRAKZIOA (XRD).....	13
3.2.3. EKORKETAZKO MIKROSKOPIO ELEKTRONIKO (SEM)	16
3.2.3.1. 1. zepa Taldea	17
3.2.3.2. 2. zepa Taldea	18
3.2.3.3. 3. zepa Taldea	19
3.2.3.4. Faseen konposizio kimikoa	21
4. EZTABAIDAK.....	26
5. ONDORIOAK.....	28
6. BIBLIOGRAFIA.....	30

Laburpena

Foruako (Gernika) erromatar garaiko aztarnategitik I eta III K.o. mendeen artean kokatzen diren sei burdin zepa lagin multzoen azterketa gauzatzeko proposamena ailegatu zen. Alde batetik euren karakterizazioa egiteko eta bestetik, ahal zen neurrian garai hartan indarrean zen burdin metalurgiaren inguruko teknika eta prozesuei buruzko ezagutza aberasteko. Horretarako laginak eskala makroskopikoan behatu beharko dira lehendabiziko hurbilketa bat eskuratzeko eta ondoren zehaztasun gehiago eskaintzen duten X-izpien difrakzio (XRD) eta ekorketazko mikroskopia elektroniko (SEM) bezalako teknika analitiko mikroskopikoekin.

1. Sarrera eta testuingurua

Zepen eraketa, metala lortzeko beharrezkoa den mineralaren (mea ere deitua) erredukzioarekin batera hasten da. Hau da, zepak mineral ezberdinen prozesu pirometalurgikoetatik sorturiko hondakinak dira eta gaur egun bi motatakoak izan daitezke (M.Piatak et al., 2014):

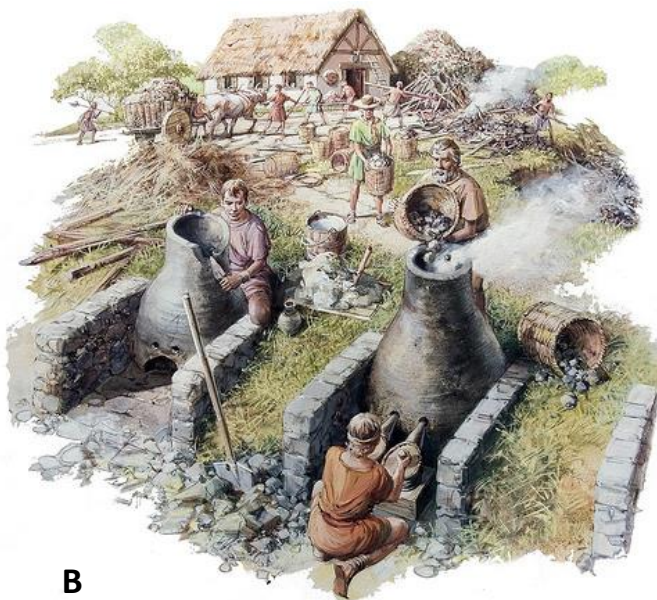
Alde batetik burdin zepak edo zepa metalikoak. Mineral natural edota birziklatuetatik abiatuz metalaren berreskurapen bat burutzen da burdina edota altzairua sortzeko. Hemendik ateratzen dira euren konposizioan batez ere kaltzioa eta silizioa izango dituzten zepa hauek. Burdin kantitate nabaria ere izan dezakete eta baita kantitate txikiagoan Mg edo Al.

Beste alde batetik zepa ez metalikoak egongo lirateke. Mineral naturaletako metal ez metalikoen berreskurapenean dute jatorria, non oraingoan burdina eta silizioa izango dira elementu nagusiak. Kantitate txikiagoan aluminioa eta kaltzioa daude. Hemen kobrea, zink, berun-zink edota nikel zepak topa daitezke.

Historiaurrean ezaguturiko lehen metalak urrea, kobrea eta zilarra izan ziren, egoera librean konbinatu gabe aurki baitaitezke (elementu natibo bezala). Urrea eta zilarra hasieratik apaindura-objektuetan erabili ziren eta ohiko erabilerako tresnetan ordea, kobrea. Denbora aurrera, Kristo aurretik 3000 urte inguru, eztainua eskuratu zen, hau kobrearekin aleatuz, brontzea ere lortu zelarik. Horrela eman zitzaion hasiera *Brontze Aroari* K.a. 2500.urte inguruan. Baina badirudi Kristo baino 2000 urte lehenago, Babilonian zabala zela burdinazko objektuen erabilera eta K.a-tik 1000.urterako, hain zen zabala bere hedapena non Aro berri bat hasi zen: Burdin Aroa.

Modernizazio aurreko Burdin Aro garai honetan burdin mea urtzeko metodo nagusiari *zuzena* edo *bloomery metodoa* zeritzon (1B irudia), bertoko siderurgia labeek burdinaren fusio puntua lortzeko ahalmen nahikorik ez zeukatelako (1560°C gutxi gora behera). Hori zela medio, bere urtzea

eta lantzea zaila suertatzen zen. Eskuraturiko produktu nagusia hortaz, *lupia edo bloom* deitua (hortik dator *bloomery* hitza), labearen hondora eroritako zepa eta burdin goxo nahasketa bat zen. Nahasketa horri ere *sponge iron* zeritzon eta gori-gori zegoen burdin material solidoa bezala aurkezten zen. Behin landuta zegoenean hozte azkar bat pairatzen zuten (Pleiner, 2000).



1 irudia. A) Foruako erromatar Herriaren kokapen geografikoa, Urdaibaiko itsasadarraren ezker aldean (Iturria: www.urdaibai.org). B) Erromatar garaiko bloomery prozesuetan enplegatutako labeen ilustrazioa (Iturria: www.highweald.org).

Horren arrazoi nagusia erregai bezala enplegatutako eta burdina urtzeko beharrezkoa litzatekeen gaitasun kalorifikoa erakusten ez zuen landare-ikatzaren (Gómez Ramos, 1996). Hortaz, *lupiak* mailu edota baldintza beroetan emandako forja bidez lantzeko beharra zegoen zepa kantitate gehiena deuseztatzeko, aldi berean metala konpaktuagoa eta maneiagarriago zen barra batera kontsolidatuz. Hau zen bloomery metodoaren xede nagusia. Barra honek bigarren lantze prozesu bat ere jasan ohi zuen nahi zen produktuaren itxura bereganatzea, beroa eta mailukadak beste behin emanaz (Blakelock, 2009).

Teknika hau Espainian Burdin Arotik K.o-go XIX. menderarte erabilia izan da. Hori dela eta, penintsulako hainbat tokitan topatu ahal izan dira metodo honetatik eratorritako burdin materialen aztarnak. Toki horien artean aurkitzen da lan honen aztergai den Foruako erromatar Herria.

Herria, Kantauriar inguruan erromatar garaiko burdin metalurgiari eskainitako tokirik ezagunena da. Bere kokapen topografikoak, kostatik hurbil eta itsasadarraren gainean, establezimendu industrial eta portuario bezala izendatzea posible egin du, produktuen sarrera-irteera zein kostatik

lurralde barrenerako komunikazioa baimendu zezakeen zonaldea baitzen (Martínez Salcedo, Comp. Pers.). Dinamika komertzial hau I eta III K.o. mendeen artean gertatu zen, garai hartan zegoen aktibitate metalurgikoari esker. Horren ebidentziak dira aztarnategian topaturiko mearen elaborazio lanekin erlazonaturiko egiturak (labeak, erremintak, zepak, etab.).

Erreferentzia arkeologikoak ugariak diren arren, garai hartan burdina eskuratzeko enplegatzen zen bloomery metodoaren ezagutza Bizkaia mailan ez da oso aberatsa. Ikerlan honen helburua beraz, Foruako aztarnategitik ateratako zepa metalikoen edo burdin zepen karakterizazioa izango da konposizio kimiko zein mineralogikoa eskaini dezaketen metodo analitiko ezberdinen bitartez. Ahal den neurrian, lorturiko emaitzak behatuz, zepen jatorriari buruzko informazioa eskuratzen saiatuko da; hala nola mea lantzeko erabili zeneko teknikaren arrastoak, tenperatura edota materialak.

2. Material eta metodoak

2.1. Materialak

Azterketa Foruako aztarnategitik ausaz harturiko 6 zepa lagin multzoetan burutu da. Aztarnategia Urdaibaiko itsasadarraren ezker aldean kokaturik dago (1A irudia), gaur egungo Gernika hiribildutik kilometro eta erdira. Sektorerik adierazgarrienak Elexaldeko auzoan identifikatu ahal izan dira (2 Irudia).

Laginei buruzko lehendabiziko informazio bakarra hauek jasoak izan diren eremuarena baino ez da. Orain arte burdinaren lantzearekin loturiko 7 instalazio identifikatu egin dira, bi multzo morfologiko ezberdinetan sailkatzen direnak. Alde batetik oin zirkularreko labeak lurtean erdi lurperatutako ganberekin (1,6 eta 7 labeak). Kasu batzuetan harrizko zolarri bat izan ohi dute, Trias Keuperreko base baten gainean ezarria. Beste alde batetik ostera, oin luzedun labeak daude aurreko kasuan bezala erdi lurperatuta dauden ganberak aurkeztuz baina egositako lurrez osaturiko paretekin (2,3,4 eta 5 labeak). M. Fabrek esaten duenaren arabera labeek dituzten siluetak atera nahi den produktuaren arabera dira eta bere ustetan merkatura bidalitako burdin barren fabrikazioarekin erlazioan ipini beharko lirarteke (Fabre, 2004).

1 Taulan Foruako aztarnategiak errazturiko zepen deskribapenean ikus daitekeen bezala, alde batetik, FUE-1, FUE-102 eta FEstruc3-ko laginak bigarren sektoretik hartu dira, 3 eta 4 estruktura bitarteko eremuan konkretuki. Bestetik lehenengo sektoreko FCata-6 (1,2) laginak daude, substratu geologiko batetik errekuiperatutako mineralak izan daitezkeenak. Eta azkenik 11. estruktura kokaturik dagoen hirugarren sektoretik FUE-842 eta FUE-184 laginak hartu dira (2 Irudia).

Zepen karakterizazioa egiterako orduan talde bakoitzeko laginik adierazgarrienak aukeratu dira bere ondorengo behaketarako prestatuz. Lehendabizi laginak modu makroskopikoan aztertu dira eta bigarrenez oster, eskala mikroskopikoko metodo analitikoaren bidez.

1 TAULA . Foruako erromatar garaiko aztarnategitik errazturiko zepa laginen kokapena eta deskribapena (Martínez Salcedo, Comp. Pers).

Lagina	Sektorea	Estruktura.	Deskribapena
FEstruc3	II	3	Hareharri lauza batetik ateratako zepak
FUE-842	III	11	4. labea lohiz betetzen duen materiala: zepa
FUE-184	III	11	Suntsituriko labe baten egitura posiblea ("esquirla")
FCata-6 (1,2)	I	-	Substratu geologiko batetik errekeratutako minerala
FUE-1	II	4	Mineralak? Bertoko lurra garai ezberdineko material nahasketa batez dago osatua
FUE-102	II	3	Zepa opila. Egositako kolore marroïdun lur estratu batetik aterata. Bertan hareharri lauzak ere badaude



2 irudia. Foruako erromatar Herriko plano takiometrikoa 1:1000 eskalan. Bertan hiru sektoreak adierazita agertzen dira eta sektore bakoitzaren barnean dauden estrukturak.

2.2. Lagin prestaketa eta metodo analitikoak

2.2.1. *Analisi Makroskopikoa*

Behin zepak *P SELECTA Ultrasons* ultrasoinu bidezko tresnaren laguntzaz garbituta daudela, itsatsita duten buztina kentzeko, lehendabiziko *visu* bidezko azterketa gauzatu da, laginen dentsitate, kolore, ehundura eta formari erreparatuz. Ondoren lupa binokularraren laguntzaz zehaztasun handiagoarekin ikuskatu dira begi hutsez ikusi ezin daitezkeen detaileak aurkitzeko asmoz, sailkapen berri posible bat garatzen lagunduko dutenak.

2.2.2. *Analisi Mikroskopikoa: Mineralogia eta kimika ezagutzeko analisiak*

Eskala mikroskopikoko analisiak egiterakoan teknika ezberdinak erabili dira bai laginen kimika zein mineralogia ezagutzeko nahian. Horien artean aurkitzen dira mikroskopia petrografikoa eta Leioako Euskal Herriko Unibertsitateko Ikerkuntza Zerbitzu Orokorrak eskaintzen dituen ekipoak: X-izpien difrakzioa (XRD) eta ekorketazko mikroskopia elektronikoa (SEM).

Mineralogia mikroskopia petrografikoaz gain, X-izpi difrakzio (XRD) eta ekorketazko mikroskopia elektroniko (SEM) bidez burutu dira azterketak. XRD-ren kasuan, agatazko mortairu baten laguntzaz, lagin bakoitzaren 0,5g inguru ehotu egin behar izan dira hauts bilakatu arte. Laginak ondoren 45kV eta 40mA ko CuK erradiazioa igorriko duen Philips X'Pert, MDP difraktometroan aztertu dira. Ateratako difraktogrametan dauden mineralak ezagutzeko, JCPDS PDF-2 datu basearekin (International Centre for Diffraction Data, 2003) horniturik dagoen X'Pert HighScore, 1.0d bertsioa erabili da.

Mikroskopia petrografikoa eta SEM bidezko analisiak egiteko ostera, zepa laginen 30µm-ko xafla meheak egin behar izan dira; non mikroskopia elektronikoaren kasuan karbono geruza batez ere estaltzea ezinbestekoa da eroale bilaka daitezzen. Lehendabizi transmititutako argia duen Nikon Eclipse LV100POL motako mikroskopia petrografikoa enplegatu da, DS F-11 kamera eta DS L2 kontrol unitate bat atxikiturik dituena. Proba honen xedea laginetan dauden mineralak identifikatzea da, euren disposizioa eta ehunduraz gain; zenbait kasuetan gerta liteke mea lantzeko erabiltzen zituzten tekniken eragina, itxura edota ehundura ezberdinak erakutsiz, islaturik agertzea mineraletan. Horrek metala lortzeko prozesuari buruzko informazio garrantzitsua eskainiko luke.

Ondoren, identifikazio optikoa sendotu eta haratago doan karakterizazio bat lortzeko SEM mikroskopia elektronikoaren erabilpena jo da. Honetarako W harizpiduna (JEOL JSM-6400) eta 3.5 nm-ko bereizmeneko (elektroi sekundarioen moduan eta 30 kV-etan) mikroskopia elektronikoa

erabili da. Ikerkuntzarako Zerbitzu Orokorrak (Sgiker) hiru detektagailu aurkezten ditu: bata informazio topografikoa ematen duen elektroio sekundarioena, bigarrena atzera sakabanatutako elektroioena, informazio kualitatibo konposizionala eta desorientazio kristalinoarena eskaintzen duena eta hirugarrena, EDX sistema analisi puntualak, linealak eta mapaketak egiteko. EDX honek INCA X-sight detektagailua, Si(Li) pentaFET seriekoa, Oxfordena, leioa (informazio mikroanalitiko beriliotik abiatuta) eta INCA Energy 350 eskuratzeko eta tratamendu sistema du. Mikroskopia elektroniko honek irudi digitalak eskuratzeko Orion sistema erabiltzen du eta mineral eta materialen ugarien mikroanalisi kuantitatiboa aurrera eramateko patroiak ditu. Mikroskopia elektronikoaren analisisen helburua, mikroskopia petrografiko eta XRD bidez ikusitakoa osatu, sendotu eta mikroskopia optiko zein XRD bidez hauteman ezin diren egitura eta ehundurei erreparatzea da. Gainera fase ezberdinen konposizio kimikoa determinatzeko aukera ere ematen du (Piatak et al., 2014).

Lan honek aurrera eramango duen zepa metalikoen sailkapena konposizio mineralogiko batean oinarrituta egongo da batez ere. Halere SEM bidezko analisisiek konposizio kimikoak ere ematen dituztela jakinda, hori aprobetxatuko da kasu konkreturen batean zepen arteko ezberdintasunak hobeto zehazteko.

3. Emaitzak

Bloomery prozesutik ateratako pieza metalikoak heterogeneoak dira, gutxi gora behera kontsolidatuak eta poro eta zepa partikula kantitate nabari batez beteak.

Lehen esan bezala burdinez osaturiko kalitate oneko objektuak sortzeko, lehendabizi mea berotu egin behar da eta ondoren pieza gorria ingudean mailuz jo. Mailuketak pikor tamaina txikitu, poroak itxi eta inklusioak apurtu egiten ditu (Serneels et al., 2003). Azken prozesu honek beraz, objektuaren itxuran eragin zuzena du eta baita barne egituraren ere, hala nola, konposizio kimiko edota metalaren propietate fisikoetan. Hori dela medio, mearen lantzean hondakin produktu edo zepa mota ezberdinak sortzen dira.

Ezagutza hauetan oinarrituz eta bai eskala makroskopiko zein mikroskopikoko behaketak eginez, Foruako aztarnategitik eskainitako zepetan talde ezberdinetako sailkapen berri bat gauzatzea posible izan da.

Esan beharra dago zepa taldeen bereizketa erraztasun handiagoz ezarri daitekeela analisi mikroskopikoei erreparatuz, azken batean lortzen den informazioa begi bistaz eskura daitekeena

baino handiagoa baita. Hortaz lupa binokularraren laguntzaz hurbilketa bat gauzatuko da, ondoren teknika mikroskopikoekin indartu eta osotuko dena.

3.1 Analisi Makroskopikoa

Laginek erakusten duten distira beirakaratik opakura doa eta ehundurak ordea itxura leuna, angelutsua edota besikularra aurkezten du. Tamaina mikroskopikotik zentimetro gutxi batzuetaraino doazen poro edo besikulen agerpena oso ohikoa da. Kolore aldetik ere aldakorrak dira, askotan lagin berebanean kanpo eta barneko atalen artean kolore aldaketa nabariak ematen direlarik.

Itxuraren arabera sailkapen on bat egitea zaila den arren, aurretik aipaturiko ezaugarriei jarraituz zepak behin-behineko bost talde berritan sailkatzea lortu da (3 Irudia):

1 Taldea: FCata6-1, FCata6-2 eta FUE-1 laginek osatua

2 Taldea: FEstruc3-1 eta FEstruc3-3 laginek osatua

3 Taldea: FEstruc3-2 laginak osatua

4 Taldea: FUE-102 laginak osatua

5 Taldea: FUE-842 eta FUE-184 laginek osatua

Azterketa makroskopikoaren arabera badago lehenengo talde bat, beste 4 taldeekin alderatuz, askoz konpaktuagoa dena. 2, 3 eta 4 taldeek berriz, oso porotsuak diren eta elkarren artean antzeko koloreak erakutsi arren, badituzte talde ezberdinetan banatzeko arrazoiak ematen dituzten ezaugarri bereizgarriak, hala nola dentsitatea edota distira. Azkenik 5 multzoko zepak itxura buztintsua daukate, besteekin zer ikusirik ez duena. Zehaztasun gehiagoz multzoak banan-banan deskribatzekotan, modu argiagoan antzematen dira elkarren arteko aldeak.

1.Taldeko hiru zepa laginek marroitik gris ilunera doazen koloreak erakusten dituzte, kanpo itxura oso leun batekin. Trinkoak dira eta kanpoko azalean besikulen presentziarik ez dago (3A eta 3B irudiak). Horrek dentsitate handia ematen die zepa hauei. Laginetan zeharkako mozketak bat egin ostean ikusi da zelan barnealdean batez ere kolorea marroi xamarra den. Gainera 0,5-1mm arteko zenbait besikula topatu dira (3C irudia). Konposizio aldetik ere begi hutsez ondorioak ateratzea ezinezkoa da pikorren tamaina oso txikia baita. Hortaz talde honetan dagoen bereizgarritasun bakarra bere itxura trinkoa izango litzateke, besikulen agerpen eskasaren ondorioz.

2.Taldean FEstruc3-1 eta FEstruc3-3-ko laginak sartu dira. Talde honetako zepak itxura oso heterogeneoa erakusten dute batez ere kolore aldetik: marroi-beix koloreetatik hasita eta beltzetik pasatuz, laranja edota zenbaitetan urdinera ailegatzen dira (3E irudia). Zepen kanpo azalak distira

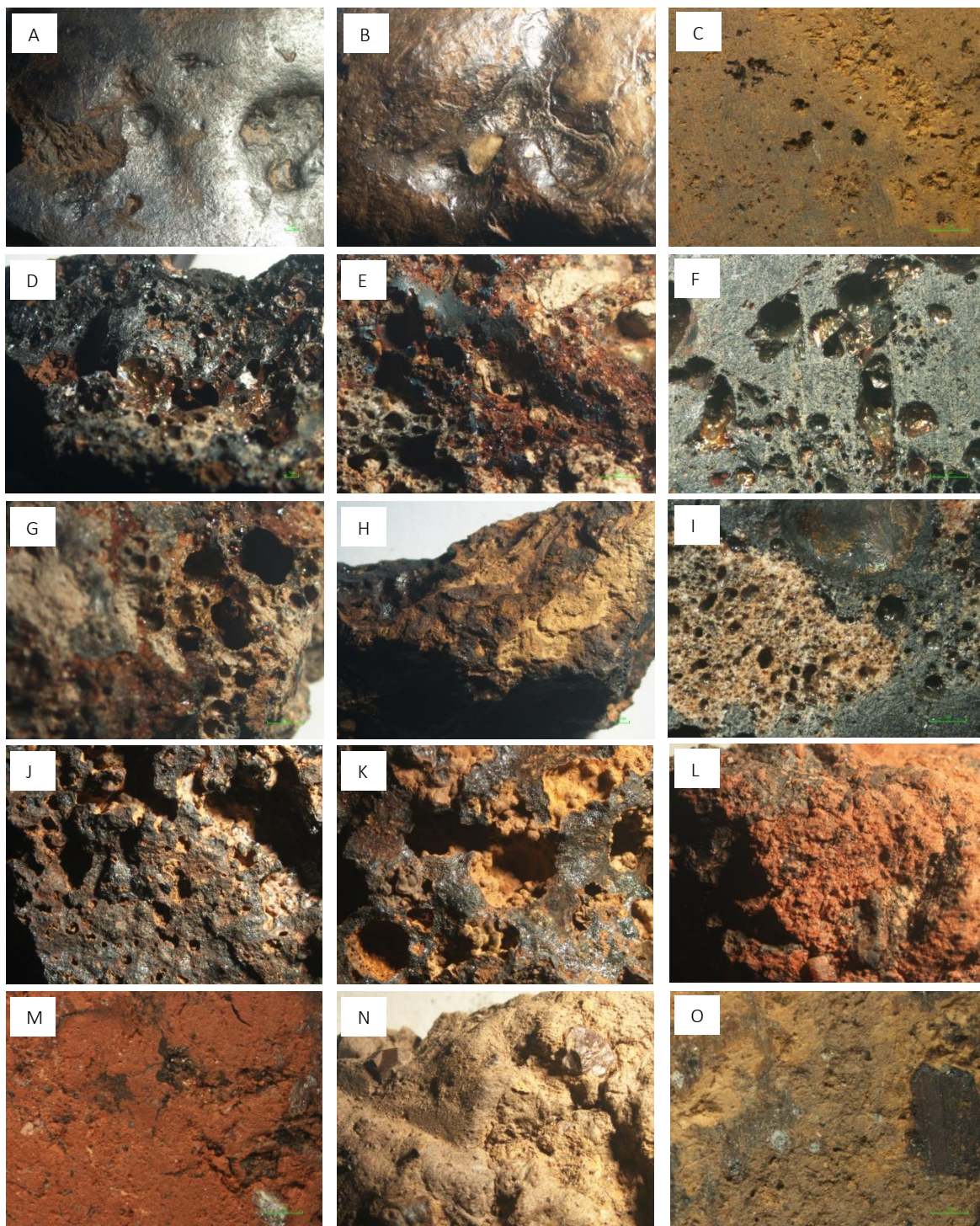
beirakara aurkezten du eta baita 0,2 mm-tik 2 mm-raino doazen besikulak ere (3D irudia). Besikula hauek zepei ehundura angelutsu bat ematen diete. Zeharkako mozketan kuartzoak izan zitezkeen kolore zuridun pikorrak eta kolore iluneko pikor luzangak ezberdindu ahal izan dira (3F irudia). Baina pikor luze hauek eskala makroskopikoan identifikatzea zaila da.

3.Taldean FEstruc3-2-ko laginak kokatzen dira eta besikula ugari ere aurkezten dituzte (3G irudia), non horrek itxura angelutsua ematen die. FEstruc3-2, 2.Taldeko zepetatik bereiztearen arrazoiak hauek dira: distira beirakaren gabezia (3H irudia), dentsitate ezberdintasuna, multzo honetako zepak pisutsuagoak baitira, eta azkenik kolorea; hirugarren multzoko zepak aurrekoen antzeko koloreak dituzten arren, argiagoak direlako. Zeharkako mozketan ikusten diren pikorrek bigarren multzokoekin alderatuta berdina dirudite (3I irudia) baina hauen antolamendu ezberdintasunak zenbait galdera airean uzten ditu, ondoren gauzaturiko analisi mikroskopikoekin argitzen saiatuko direnak.

4.Taldean FUE-102 taldeko zepak sartu dira. Koloreak 2 eta 3. Taldekoen oso antzekoan izaten jarraitzen dute, hau da, marroi-horixkatik beltzera doazenak. Baina oraingoan distirari dagokionez beirakara baino, metalikoa da (3J eta 3K irudiak). Kuriositaterik nabarmenena, beste multzoetan ikusi diren besikulak normalean hutsik eta oso distira beirakaradun paretez osaturik dauden bitartean, FUE-102-ko zepetako besikuletan kolore horixkadun eta mateak diren nodulu bitxi batzuen agerpena (3K irudia) antzematen dela da. Horrelako abitu botroidalak goethitaren adierazgarri izan ohi dira.

5.Taldean FUE-842 eta FUE-184-ko zepak sailkatu dira. Beste lau multzoei ez dute ia zer ikusirik hauek oso buztintsuak baitira. FUE-842-ko laginek kolore marroi argi bat erakusten dute eta FUE-184-koek aldiz gorri iluna, zenbait orban beltzekin (3L eta 3N irudiak). Hala eta guztiz ere bien zeharka egindako mozketan 0,5-1mm inguruko kolore zuri eta belzdun mineral pikorrak daude (3M eta 3O irudiak).

Bost talde hauek mantendu egingo dira X izpien difrakzio bidezko analisia egin arte, lanaren xedea azken batean zepen sailkapena mineralogia eta kimikaren arabera egitea izango delako. FUE-184-ko zepen kasuan esaterako, FUE-842 laginen oso antzekoak izan arren (biak buztintsuak), ikusiko da 4. taldeko FUE-102 zepekin mineralogikoki oso erlasionaturik daudela. Gauza bera gertatuko zaie FEstruc3-ko hiru laginei; beraien artean itxuraren aldetik ez dira berdina, baina bai ordea konposizioari dagokionez. Beraz, taldeak ikuspuntu mineralogiko eta kimikotik berrantolatu beharko dira behin betiko sailkapen bat izan arte.



3 irudia. 1 Taldea: A) FUE-1 lagina, batez ere kolore grisa eta marroi pitin bat duena. Distira beirakara erakusten du. B) Batez ere kolore marroia eta orban beltzak dituen FCata6-1 laginaren argazkia. Distira beirakara ere aurkezten du. C) Besikula txikien presentzia eta kolore marroi argia zeharkako mozketan. **2 Taldea:** D) Besikulaz beteriko distira beirakara duen FEstruc3-1 lagina. E) FEstruc3-3-k besikula ugari ere badauzka. Gainera ondo antzematen dira kolore ezberdinak; hala nola, marroi-beix, beltz, laranja edota urdina. F) FEstruc3-1 laginaren zeharkako ebakia, besikulen eta mineral pikor zuri eta beltzen presentziarekin. **3 Taldea:** G) Besikulak dituen FEstruc3-2 lagina H) Ikusten da zelan ez duen distira beirakararik. I) FEstruc3-2 laginaren zehar ebakia, besikula ugariarekin. **4 Taldea:** J eta K) FUE-102, distira metalikoa duena. Besikulen barnean kolore horixkadun noduluak daude (kanpoko itxura botroidala). **5 Taldea:** L) FUE-184 lagin basatsua, kolore gorrixka duena orban beltzekin batera. M) FUE-184 laginaren zeharkako mozketan. Hemen kolore zuri eta beltzduen mineral pikorak daude. N) FUE-842 lagin buztintsua, baina kolorea marroi argikoa. Laginari barneraturik dauden zenbait mineral pikor ikusten dira (argazkiaren ezker eta eskumako ertzetan adibidez). O) FUE-842 laginaren zehar ebakia, aurreko bezala pikor zuri eta beltzak dituena.

3.2 Analisi Mikroskopikoa

Zepen mineralogia zein kimika era askotarikoa da eta normalean oso heterogeneoa. Beirakarak izan daitezke edota kristalizatuak. Mineralak beraz hondar-mineral moduan ager daitezke, galdatutik kristalizatuak edota zepen lurperatzea eman zenean emandako alterazioaren ondorio bezala (Serneels et al., 2003). Mineralik ohikoena fayalita da (Fe_2SiO_4). Hau alde batetik, oxido mineralekin erlazonaturik ager daiteke askotan, hala nola, magnetita (Fe_3O_4), hematitea (Fe_2O_3), wustita (FeO) edota burdina (oxido-hidroxidoak); eta bestetik baita kuartzo edota kristobalita (SiO_2), piroxeno, etab. bezalako silikatoekin ere. Burdin metal puru trazak topatzea ere posible da lagin batzuetan.

Fase mineral hauek mikroskopio petrografikoaz identifikatzeko zailtasunak egon daitezke, salbu olibino (fayalita), kuartzo eta material beirakaren kasuan. Hortaz mikroskopio petrografiko bidezko analisia egin ostean, gainontzeko mineral faseak identifikatzeko, X-izpi difrakzio (XRD) eta ekorketazko mikroskopio elektronikoa (SEM) enplegatuko dira, informazioa ahal den neurrian osotuz.

3.2.1 *Mikroskopio petrografikoa*

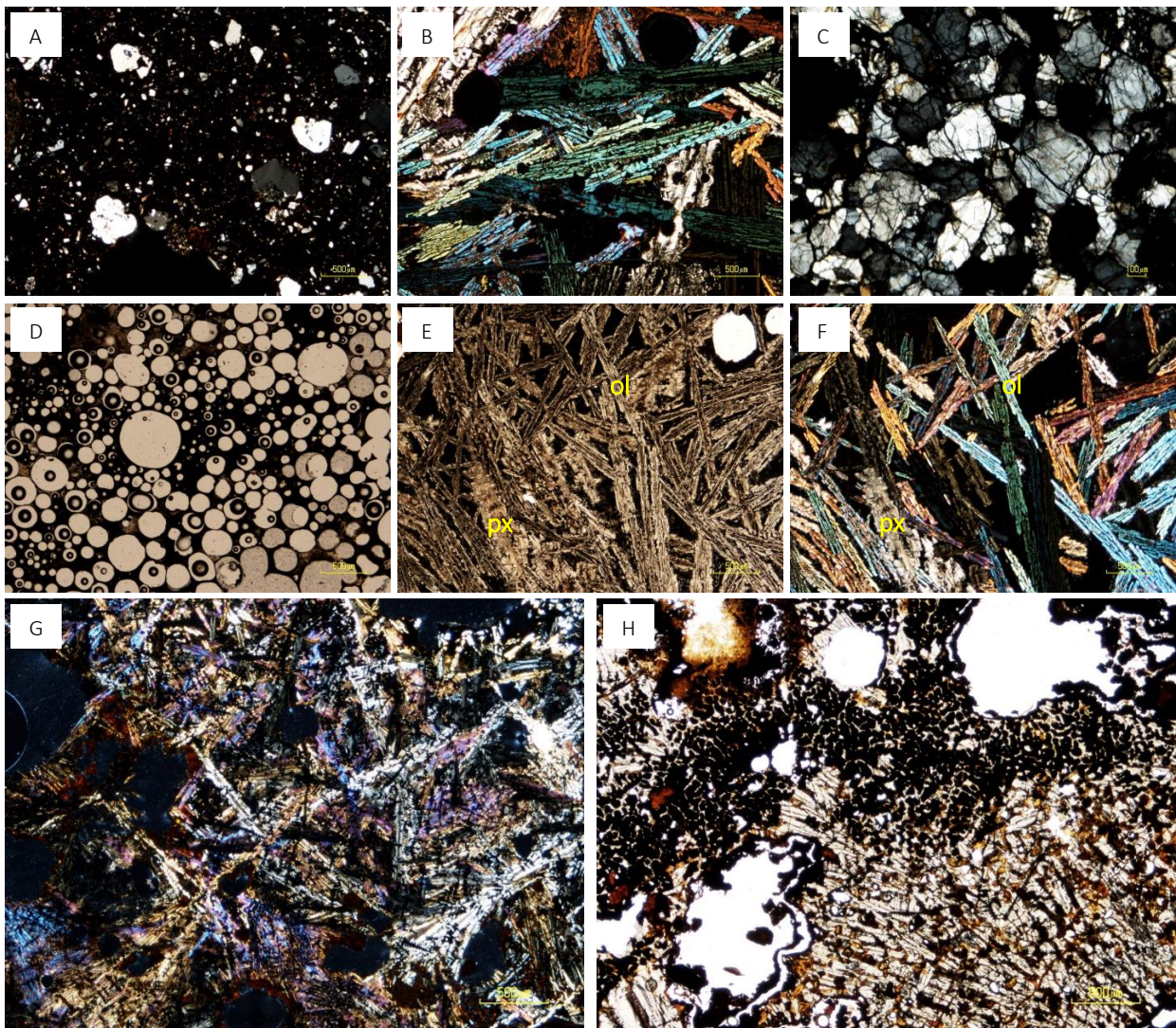
Mikroskopio petrografikoaren laguntzaz laginetan dauden mineral batzuk identifikatu dira, euren itxura eta ehunduraz gain. Analisi makroskopikoetan antolaturiko taldeetan aldaketarik egiteko adina informaziorik ez du eskaintzen, hemen hasiera bateko hurbilketa bat baino ez baita gauzatzen. Hau da, Forua aztarnategiko zepak zein testuinguru mineralogikoan aurkitzen diren ezagutu nahi da, hurrengo tekniketarako lagungarri izango dena.

Lehenengo multzoan sarturiko FCata6-1, FCata6-2 eta FUE-1 erabat opakoak dira. Ondorioz, besikula txikiei dagozkien hutsunez gain, ez da inolako mineral zein ehundurarik ezberdintzen. Antzeko zerbait gertatzen da 5. Taldeko FUE-842 eta FUE-184 laginekin. Oso isotropoak dira baina oraingoan bai da posible forma xenomorfoa eta ertz irregularrak dituzten kuartzoak (SiO_2) topatzea (4A irudia).

2 eta 3. Taldeei dagozkien FEstruc3-1, FEstruc3-3 eta FEstruc3-2 zepak mineralogia konplexuagoa daukate. Hiruretan hazkunde azkarreko morfologiak dituzten olibinoak agertzen dira, *olibino eskeletalak* ere deituak (4B irudia), morfologia luze eta adarkatu batez karakterizatzen direnak. Olibinoak gehienbat kolorgeak eta pleokroismorik gabekoak dira baina burdinan (Fe) aberatsak diren kasu honetan kolore hori xamarra bereganatzera jotzen dute. FEstruc3-ko zepak ere kuartzo ugari daukate. Ez dute alteraziorik erakusten, baina FEstruc3-2-ko laginean zartadurak ondo antzeman daitezke (4C irudia).

FEstruc3-1, FEstruc3-2 eta FEstruc3-3 laginak, eskala makroskopikoan ikusi den bezala, besikulaz beterik daude eta hori islaturik geratzen da eskala mikroskopikoan. Adibide moduan ikusten da zelan FEstruc3-2-ko laginetariko baten argazkiko eremu ia osoa besikulez josita dagoen (4D irudia). Beste bi laginetan ere agertzen dira baina modu sakabanatuago eta homogeneousago batean.

Lagin hauetan badaude ere beste zenbait fase kristalino, mikroskopia petrografiko bidez soilik identifikatzeko zailak direnak. Hori dela medio, beste teknika analitiko batzuk erabili beharko dira (XRD eta SEM) zein mineral diren zehazteko. FEstruc3-2-ko zepa laginean piroxeno mineral pikorren bat topatu da dena den, konkretuki ortopiroxenoa (4E eta 4F irudiak).



4 irudia. A) FUE-842 laginaren argazkia (polarizadore gurutzatuak, XPL). Kuartzoak daude, isotropoa den matrize batean. B) FEstruc3-1-eko zepa laginaren argazkia (XPL). Olivino eskeletalak ikusten dira. C) FEstruc3-2-ko laginean dauden zartaturiko kuartzoak. D) Besikulaz beteriko FEstruc3-2-ko laginaren argazkia (planoan polarizatua, PPL). E eta F) FEstruc3-2-ko zeparen PPL eta XPL argazkiak. Olivino eskeletalak agertzen dira eta piroxenoa, azken hau argazkiaren ezkerreko beheko ertzean. G) Olivino eskeletalez erabat beterik dagoen FUE-102-ko zepa lagina eta horiekin batera agertzen diren wustita dendritikoak, XPL-an itzalita daudenak. H) FUE-102-ren PPL argazkia. Olivinoekin batera wustita agertzen da, eskumako aldean itxura dendritikoarekin eta ezkerrekoan aldiz tanta lerro modura.

Hau ikusita FEstruc-3-ko hiru laginak berriz multzo bakar batean elkartu beharko ziratekeela pentsa daiteke. Baina mikroskopia petrografikoak ez du behar bezain besteko ezagutza eskaintzen sailkapen hori aurrera eramateko, oraindik identifikatu gabeko mineralak baitaude. Gainera FEstruc3-1 eta FEstruc3-3 zepetan aurkitu ez diren piroxenoak daude FEstruc3-2-an. Hortaz antzekotasunak dauden arren ezberdintasunak ere antzematen dira.

Azkenik, hasiera batean zehazturiko laugarren taldeko FUE-102 laginak ere hazkunde azkarreko olibino eskeletalak eta kuartzoa ditu. Hala eta guztiz ere, oraingoan olibinoekin batera burdin oxido moduan agertzen den wustita dago (FeO). Opakoa den wustita bi era ezberdinetan aurki daiteke: bata forma dendritiko batean (4G irudia), hau da, zuhaitz antzeko forman eta bestea “tanta lerro” bat lez (4H irudia) (www.wealdeniron.org-tik hartua). Wustitaren agerpenak burdinaren erredukzioaren inguruko informazio oso interesgarria eskaini dezake.

3.2.2 *X-izpien difrakzioa (XRD)*

Foruako aztarnategiko burdin zepetan identifikaturiko mineralak adierazita agertzen dira 2 Taulan beraien ugaritasunaren arabera. Lagin bakoitzean topaturiko fase nagusiak ugaritasunaren arabera ordenaturik ematen dira (5 Irudia):

FCata6-1: Goethita.

FCata6-2: Kuartzoa, goethita.

FUE-1: Goethita

FEstruc3-1: Amorfoa (beira), kuartzoa, olibinoa (fayalita), kristobalita.

FEstruc3-2: Kuartzoa, amorfo (beira), olibinoa (fayalita).

FEstruc3-3: Kuartzoa, kristobalita, olibinoa (fayalita), amorfoa (beira), piroxenoa, hematitea.

FUE-102: Kuartzoa, goethita, wustita, olibinoa (fayalita).

FUE-184: Kuartzoa, magnetita, hematitea, filosilikatoa.

FUE-842: Kuartzoa, filosilikatoa, piroxenoa, goethita.

Zepa lagin gehienek kuartzoa daukate eta baita, zenbaitetan oso gutxi bada ere, burdina duen mineral trazaren bat (purua edota oxido-hidroxido moduan). 2 Taulan emandako mineral elkartean oinarrituz aurretik ezarritako bost taldeak hiru multzo berrietan berrantolatu daitezke. 1. Taldeak, FCata6-1, FCata6-2 eta FUE-1 laginez osatua, goethitan aberatsak diren zepak barne hartzen ditu. FCata6-2-aren kasuan, kuartzo kantitate garrantzitsu bat eta piroxenoa ere topatu dira. Dena den 3

lagin hauek besteengandik desberdintzen dituen arrazoi nagusia goethitaren presentzia esanguratsua da.

2.Taldean olibino fayalitikoa (Fe_2SiO_4) nabarmentzen da. FEstruc3-1, FEstruc3-2 eta FEstruc3-3 laginez osatua dago. Beraz hasiera batean FEstruc3-tik, ezaugarri makroskopikoen arabera, bereizitako hiru lagin hauek berriz multzo bakar batean egongo lirateke. Antza denez begi bistaz desberdintasunak aurkeztu arren (kolorea, dentsitate, besikulak, etab), konposizio mineralogiko berdintsua daukate. Hiru zepa laginek komunean daukatena fayalitaren eta gai amorfoaren (beira) agerpena da. Beira hau dagoela pentsatzen da honek normalean sortzen duen difraktogramaren oinarriak goratze bat jasaten duelako (5A irudia) (Piatak et al., 2014). Fayalita eta beiraz gain beste silikatodun mineralak agertzen dira: kuartzoa eta kristobalita, azken hau FEstruc3-1 eta FEstruc3-2 laginen kasuetan (oso urria bada ere), eta FEstruc3-2-ko piroxenoa. FEstruc3-2 zepa laginean gainera burdin oxido bat identifikatu da, hematitea (Fe_2O_3) hain zuzen. Laburtuz 2. Talde honetan fayalita eta kuartzoan aberatsak diren zepak daude burdin oxido kantitate txiki batekin eta baita beirarekin ere.

3.Taldeko zepetako XRD emaitzetan ordea burdin traza mineral ugari agertu dira, bai burdin oxido eran (hematitea, wustita eta magnetita), bai burdin hidroxido bezala (goethita). Makroskopikoki buztintsuak ziren FUE-184 eta FUE-842 laginak eta mikroskopio petrografikoan wustitaz erabat beterik zeuden olibinodun FUE-102 laginak barne hartzen ditu (5B eta 5C irudiak). Hirurak kuartzoan aberatsak dira eta zepa buztintsuen kasuan, filosilikatoak ere badaude. Kasu batzuetan piroxeno kantitate txiki dago edota rutilo apur bat (FUE-184 laginean).

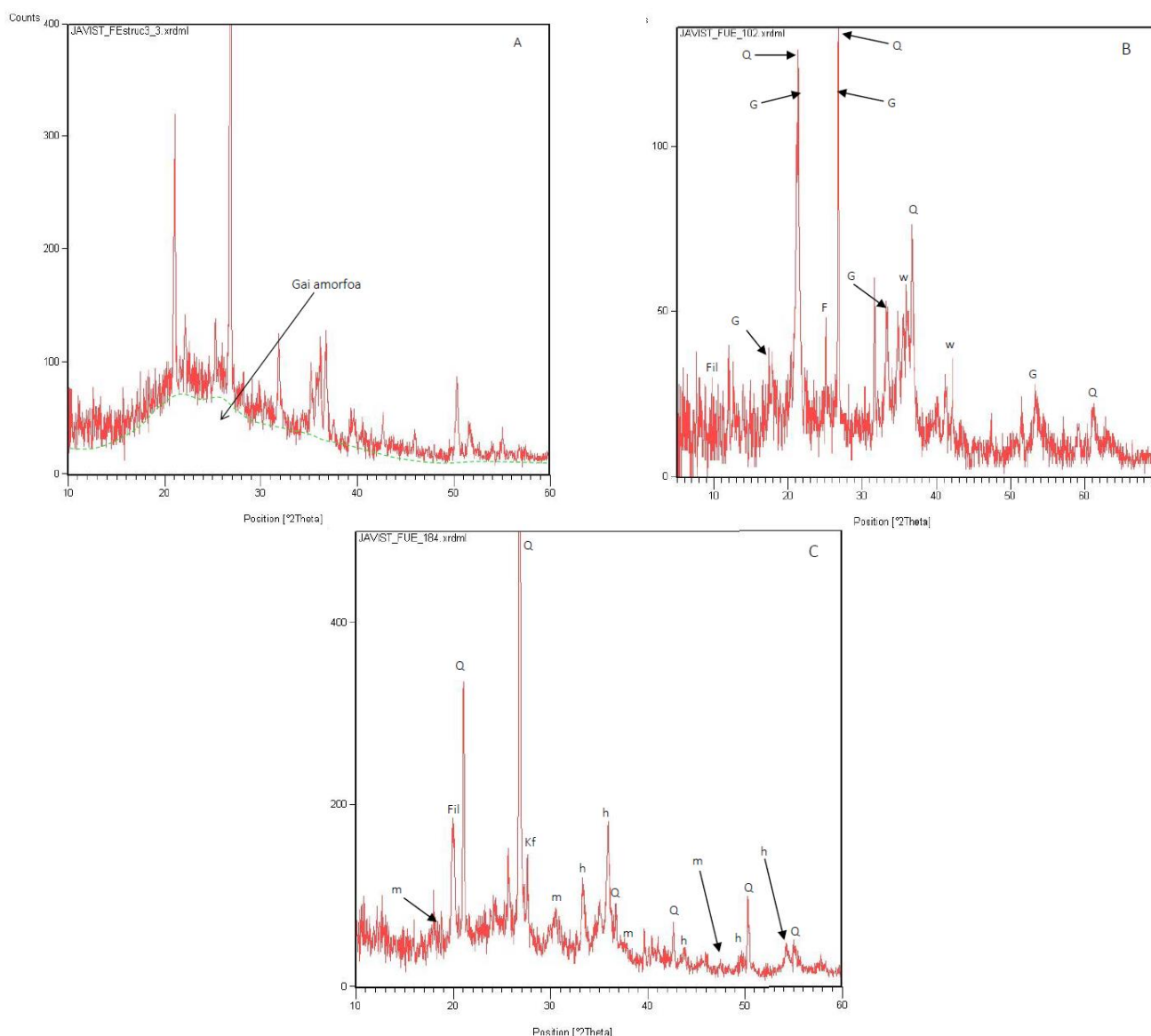
Horrenbestez X-izpien difrakzio bidezko emaitzei jarraiki, ezarri diren taldeak hurrengoak dira: 1. Taldea, goethitan aberatsak diren zepak; 2. Taldea, fayalita, burdin oxidoak eta beira dituzten zepak; eta, 3. Taldea, burdin mineraletan (oxido zein hidroxidoak) aberatsak diren zepak. Hiru taldeetan kuartzoa ageri da, ugarria ere badena.

2 TAULA . Foruako erromatar Herriko zepetan X-izpien difrakzioaren bidez identifikaturiko fase mineralogikoak

Lagina	Amorfoa	Kuartzoa SiO ₂	Kristobalita SiO ₂	despatopotasik KAlSi ₃ O ₈	Filosilikatoa	Piroxenoa ^a ABZ ₂ O ₆	Fayalita Fe ₂ SiO ₄	Goethita FeO(OH)	Hematitea Fe ₂ O ₃	Wustita FeO	Magnetita Fe ₃ O ₄	Rutiloa TiO ₂
FCata6-1	-	-	-	-	-	-	-	***	-	-	-	-
FCata6-2	-	***	-	-	*	-	-	**	-	-	-	-
FUE-1	-	-	-	-	-	-	-	***	-	-	-	-
FEstruc3-1	***	***	*	-	-	-	**	-	-	-	-	-
FEstruc3-3	**	***	-	-	-	-	**	-	-	-	-	-
FEstruc3-2	**	***	**	-	-	*	**	-	*	-	-	-
FUE-102	-	***	-	-	-	-	*	***	-	***	-	-
FUE-184	-	***	-	-	*	-	-	-	**	-	***	*
FUE-842	-	***	-	-	**	*	-	*	-	-	-	-

Erabilitako sinboloak: *** , oso ugaria; ** , ugaria; * , urria; - , ez da aurkitu.

Koloreak zepa taldeak aipatzen ditu eta talde bakoitza zein burdin mineralak bereizten duen.



5 irudia. X-izpien difraktogramak bereizgarri batzuk. X adartzean 2θ angeluak. Y ardatzean intentsitatea. A) FUE-102 lagina, goethita eta wustita duena. B) FUE-184 lagina hematitea eta magnetita duena. C) FEstruc3-3 lagina, gai amorfoan aberatsa denaren adibidea. Oinaren goratzeak adierazten du beiraren presentzia. Laburdurak: F: Fayalita. Fil: Filosilikatoa. G: Goethita. H: Hematitea. Kf: Feldespato potasikoa. M: Magnetita. Q: Kuartzoa. w: Wustita

3.2.3 Ekorketazko mikroskopia elektroniko (SEM)

Lehenik eta behin gogoratu beharra dago X-izpien difrakzioaren bitartez %2 baino kantitate txikiagoko faseak ezin direla detektatu (Warren, 1990) eta beraz, ekorketazko mikroskopia elektronikoaren bidezko zehaztasun handiagoko analisi bat beharrezkoa dela. Gainera metodo honekin analisi puntualak, linealak eta mapa analisiak egin daitezke.

Xafla meheak erabili direnez, ezin dira elektroio sekundarioak (SE) erabili; hauek topografia ikusteko balio dutelako. Horrenbestez atzera sakabanaturiko elektroioak erabiliko dira (BSE), gainontzeko teknikekin hauteman ezin diren ehundurak eta faseen arteko erlazioak eskainiko

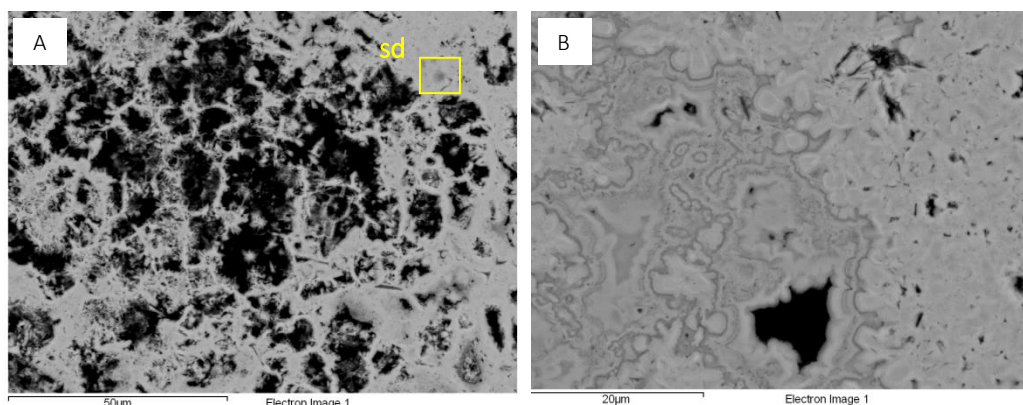
dituztenak. Faseak ikertzerako orduan, hauek zuri-beltzean azaltzen dira, non kolorea fase bakoitzak duen elementu nagusi/ugariaren arabera izango da. Gero eta pisu atomiko altuagoa, kolorea geroz eta zuriagoa izango da. Pisu atomikoa txikiagoa denean oster, ilunagoa. Hortaz, silikatodun faseak gris kolorekoak izango dira (kuartzoa adibidez) eta Fe-dunak aldiz zuriagoak.

Dena den teknika honek ere bere mugak ditu, 11 baino zenbaki atomiko txikiagoak dituzten elementuak ezin baititu detektatu. Gainera zepen mikroegitura homogeneoa zein heterogeneoa suerta daitekeenez (aztertzen den zonaldearen arabera) laginak detaile handiarekin behatu egin behar dira. Ez da ahaztu behar mineralak osatzen dituzten elementuak oxido moduan islatzen dituela teknika honek.

XRD bidez sailkatutako hiru zepa taldeen arteko konposizio mineralogiko eta kimikoa aldakorra da, silikatoak, oxido-hidroxidoak, beira eta zenbaitetan beste fase mota batzuk ere identifikatu direlarik. Ondoren, SEM bidez lorturiko emaitzen arabera taldeak banan-banan azalduko dira. Zenbait kasutan talde ezberdinetan dauden fase berdinen arteko konparaketa egingo da konposizio kimikoaren arabera eta baita 2. Taldeko zepetan dagoen beiraren konposizio kimikoa neurtu ere. Konposizio kimikoen emaitzak taula desberdinetan eta baita diagrama ternarioetan ere aztertuko dira.

3.2.3.1 1. zepa Taldea

FCata6-1, FCata6-2 eta FUE-1 laginez osaturiko dago. SEM analisian FUE-1 laginean egin da. Honetan burdinarik aberatsa den kristal multzo heterogeneo bat ikusten da (6A irudia), bitartean beltz koloreko hutsuneak daudelarik. X-izpien bitartez egindako analisietan oinarrituz, kristal hauek burdin hidroxido moduan azaltzen dira eta goethita bezala interpretatu dira ($\text{FeO}(\text{OH})$). Gainera gune batzuetan goethitaren berezko ezaugarri den morfologia botroidala ere azter daiteke (6B irudia).



6 irudia. Ekorketazko mikroskopia elektronikotik ateratako FUE-1 laginaren BSE irudiak. A) Goethita kristal multzo heterogeneoak eta siderita (sd) konposizioa duen aldea (lauki horia). B) Itxura botroidala duen goethita.

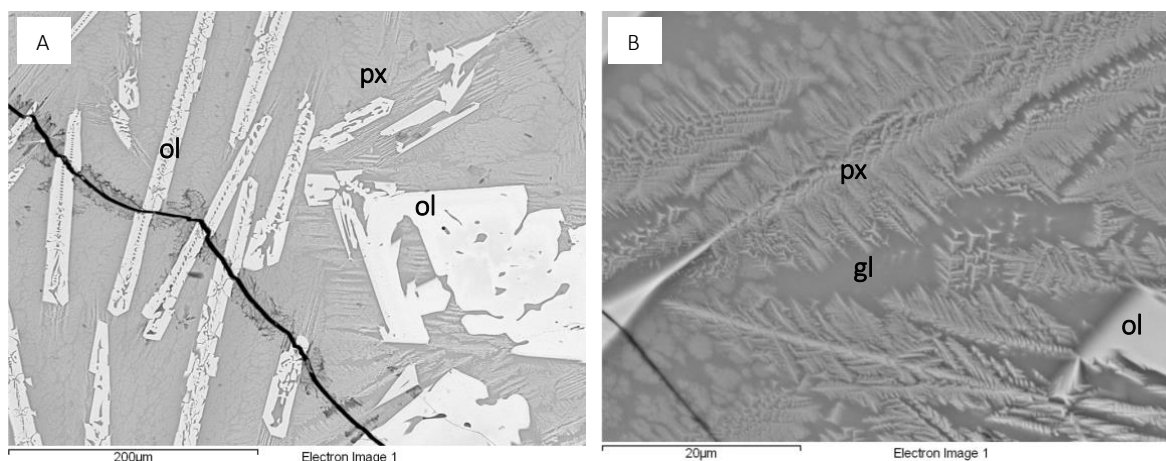
Goethitaz gain, siderita (FeCO_3) baten konposizioarekin bat datorren burdin karbonato mineral berri bat ere topatu da. Sideritaren presentzia oso nabaria ez den arren, burdinaren erredukzioarako erabilia zen arroka ama posible bati buruzko informazioa eskaini lezake.

3.2.3.2 2. zepa Taldea

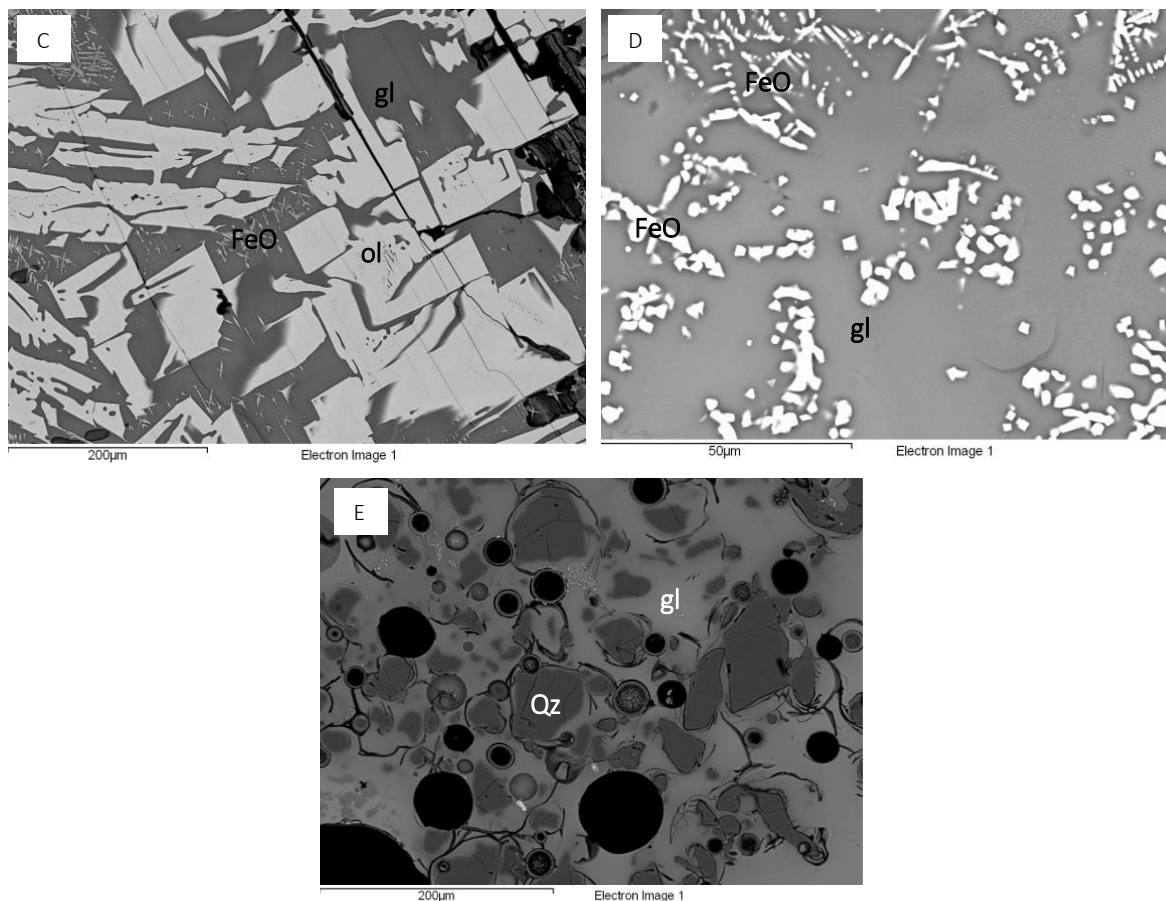
Hiru FEstruc3 laginak barne hartzen ditu (FEstruc3-1, FEstruc3-2 eta FEstruc3-3). Zepa lagin hauetan olibinoa gailentzen da, burdin oxido kantitate ezberdin eta matrize bezala diharduan beirarekin. Batzuetan olibinoekin batera pixorenoak ere topatu daitezke (7A irudia). Talde honetako zepetan kuartzoa ere agertzen da.

Olibinoek gris argitik zurira doan kolorea erakusten dute bere burdin kantitate nabariaren eraginez (7A eta 7C irudiak). Abitua euhedraletik subhedral eskeletaletara pasa daitezke, forma eskeletal horiek hazkunde azkar baten adierazle direlarik (Piatak, 2014). Piroxenoak kolore gris argiko pikor txikiko dendrita moduan aurkezten dira matrize beirakara batean txertaturik. Askotan piroxenoek euhedral itxuratik subhedral itxurara doazen pikor lodiko zuntz eskeletal moduan ere ager daitezke (7B irudia). Burdin oxidoak, berriz, μm gutxi batzuetako diametrodun tanta formako pikor zurietan agertzen dira eta baita itxura dendritiko batekin ere (7D irudia).

Kuartzoa bere aldetik, erraz ezberdindu daiteken minerala anhedrala da bai mikroskopia petrografikoan zein ekorketazko mikroskopia elektronikoan. Silizean aberatsa izanda, kuartzoak BSE irudietan kolore gris iluna bereganatzen du (7E irudia) eta mikroskopia petrografikoan ikusi den bezala, eskala honetan ere zartadurak erakusten ditu.



7 irudia. Ekorketazko mikroskopia elektronikotik ateratako BSE irudiak. A) Itxura euhedral eta eskeletaldun kolore zuriko olibinoak, matrize beirakara gris batean txertaturiko piroxenoekin batera. B) Itxura dendritikodun piroxenoen hurbileko argazkia (2 mm inguruko tamainakoak). Beirazko matrize gris matekin inguratutik.



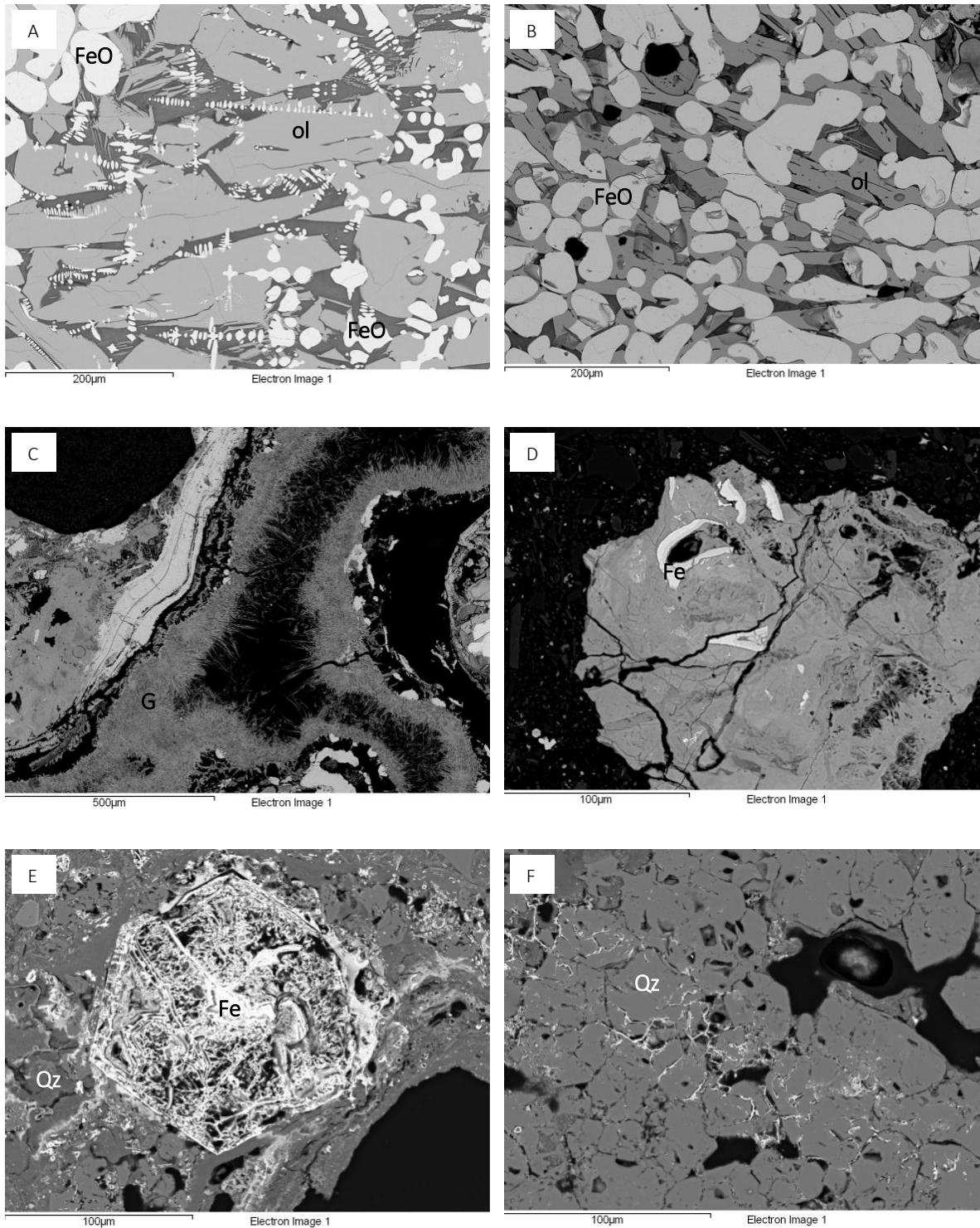
7 irudia. (Jarrai) C) forma euhedraletik subhedral eskeletalak diren olibinoak. Kolore griseko beira eta kolore oso zuriko tanta zein dendrita itxurako burdin oxidoak daude. D) Burdin oxidoaren hurbilagoko argazkia. Goiko aldean morfologia dendritikoa erakusten du eta behean osterata tantaduna. E) Zartaturiko kuartzo pikor grisak, beira matrize batean txertaturik. Laburdurak: ol: olibinoa. gl: beira (glass). px: piroxenoa. Qz: kuartzoa. FeO: burdin oxidoa.

3.2.3.3 3. zepa Taldea

FUE-184, FUE-842 eta FUE-102 lagainak barne hartzen dituen taldea da eta honen ezaugarri bereizgarria burdinaren agerpen ugaria da; bai oxido-hidroxido moduan zein burdin puru moduan.

FUE-102 zepak 2. Taldean aztertutako zepen antz handia du; hau da, hemen piroxeno eta olibinoen ohiko euhedral eta subhedral eskeletal edota zuntz morfologiak antzematen dira (8A irudia). Piroxenoak ere matrize beirakara batean aurkitzen diren pikor txikiko dendrita eran agertzen dira. Hala eta guztiz ere, olibinoa ez da 2. Taldeko zepetan bezain ugaria. Ordea ugariak dira zuri koloreko burdin oxidoa, bai tanta zein dendrita itxurarekin, eta goethita (8A eta 8B irudiak).

1. Taldeko goethitaren egiturarekin konparatuz, FUE-102 zepan ere antzeko morfologia eta konposiziodun burdin hidroxidoak topatu dira, hau da, burdinan aberatsa den kristal multzo heterogeno bat (8C irudia), batzuetan zuntsua eta beste zenbaitetan botroidala hutsuneen paretetan hazten.



8 irudia. Ekorketazko mikroskopia elektronikotik ateratako BSE irudiak. **FUE-102 zepa:** A) Itxura euhedral eta eskeletaldun kolore zuriko olibinoak, metrize beirakara grisa eta kolore zuriko burdin oxido tantekin. B) Burdin oxidoz beteriko gunea azpian olibinoak dituelarik. C) Zuntz morfologiadun goethita kristal heterogeneoak. **FUE-842 zepa:** D) Kolore zurian burdin metaliko purua. E) Burdin metaliko purua nodulu moduan, inguruan kuartzo pikorrak dituena. F) Gris koloreko kuartzo pikor anhedralak eta bitartean burdin metalikoa. Laburdurak: ol: olibinoa. gl: beira (glass). Qz: kuartzoa. FeO: burdin oxidoa. Fe: burdin metalikoa. G: goethita.

Bestalde, FUE-184 eta FUE-842 bezalako lagin basatsuetan aurkikuntzarik bereziena Fe metaliko purua izan da, kolore oso zuriko nodulu txiki indibidualetan topatu ohi dena (8D eta 8E irudiak). Horrez gain burdin oxido traza batzuk ere badaude zartaturiko kuartzo pikor anhedralen inguruan (8F irudia). Rutilo pikorren bat (TiO_2) ere antzeman da.

3.2.3.4 Faseen konposizio kimikoa

Ekorketazko mikroskopio elektronikoak eskaintzen dituen BSE irudiei bakarrik erreparatuz, olibino, burdin oxido-hidroxidoak, piroxeno eta beiraren kasuan batez ere, zaila da faseen benetako izaera zehaztea; hau da olibinoari dagokionez esaterako, hau forsteritikoa (Mg_2SiO_4) edota fayalitikoa (Fe_2SiO_4) izan liteke bere magnesio/burdin aberastasunaren arabera. Burdin oxidoen kasuan berriz, koloreak burdin ugaritasun bat baino ez digu adierazten eta hori ez da nahikoa zein mineral fase konkretu den ondorioztatzeko. Piroxenoa ere MgO-FeO-CaO kontzentrazioaren arabera ortopiroxeno edo klinopiroxeno bezala ezagutu daiteke. Eta azkenik beira, non honen konposiziotik abiatuta askotan zepen mineralogia eta kimika ondoriozta daiteke. Honetarako BSE azterketarekin batera EDX mikroanalisiak burutu dira.

Olibinoa 2. Taldeko eta 3. Taldeko zepetako fase nagusienetariko bat da, 1. Taldeko zepetan aurkitu ez dena. 2. Taldeko laginetan ugariagoa den arren, kasu guztietan bere konposizioa fayalitikoa da, BSE irudietan kolore zuria ematen dien Fe kantitate esanguratsu bat daukatelako (53.78 – 65.15 wt.% FeO), kantitate txikiagoan Mg (0.45 – 10.06 wt.% FeO), Ca (0.53 wt.% ingurukoak) eta Mn trazak (0.36 – 0.52 wt.%) daudelarik. Kontuan izan beharra dago kantitate hauek semikuantitatiboak direla. 3 Taulan ikus daitekeenez, adibide moduan ipini dira 2. Taldeko eta 3. Taldeko Festruc3-3, Festruc3-2 eta FUE-102 zepetatik lorturiko datu batzuk. Antzeman daiteke zelan 3. Taldeko zepak 2. Taldekoak baino aberatsagoak diren burdinan eta txiroagoak berriz magnesioan.

Burdin oxido-hidroxidoak zepa talde guztietan agertzen dira. Fase horien artean egongo lirateke 3. Taldeko laginetan X-izpien difrakzioaren bidez identifikatu diren hematitea, magnetita eta wustita edota 1. Taldeko goethita. EDX mikroanalisiaren bitartez batez ere, goethita eta hain ezaguna ez den wustita aurkitzeko lagungarri izan da, aztertu diren laginak (FUE-1, Festruc3-2, Festruc3-3, FUE-102 eta FUE-842) fase mineral hauetan aberatsak baitira. Goethitaren kasuan, fase hereogeen bat izanda, Fe kantitate handi batez gain (82.9 – 97.07 wt.%) Al trazak aurkez ditzake (1.49 – 6.44 wt.% Al_2O_3). Wustita bere aldetik, aurretik hainbat alditan azaldutako tanta edo dendrita itxuradun kolore zuriko burdin oxidoari legokio (7D, 8A eta 8B irudiak). BSE irudietan zuria den fase mineral honek, Al

trazaren bat izateaz gain, Mg (0,81 – 3 wt.% MgO) eta Ti (0.35 – 3.08 wt.% TiO₂) aztarnak ere baditu (3 taula).

3 TAULA. Ekorketazko mikroskopio elektroniko EDX bidez ateratako mikroanalisetatik aukeratu diren olibino eta wustitaren datuak, multzo ezberdinetako laginen artean konparaketa ginez.

	Olibinoa			Wustita		
	2.Taldea		3.Taldea	2.Taldea		3.Taldea
	FEstruc3-3	FEstruc3-2	FUE-102	FEstruc3-3	FUE-102	FUE-842
Wt.%						
C	4.87	11.49	7.05	5.5	7.64	-
Na	-	-	-	-	-	-
Mg	8.5	3.44	0.56	1.25	-	-
Al	-	-	-	2.55	0.81	1.12
Si	29.41	26.55	26.98	1.2	0.53	0.9
K	-	-	-	-	-	-
Ca	0.53	-	-	-	-	-
Ti	-	-	-	1.6	1.34	3.08
Mn	-	-	0.36	-	-	-
Fe	56.34	58.23	64.3	87.79	89.27	94.16
Co	0.35	0.29	0.19	0.1	0.4	0.22
Total	100	100	100	100	100	99.47

Erabilitako sinboloak: -, ez da aurkitu. Wt%: elementuak oxidoen pisu portzentaietan hartu dira.

Piroxenoa bere aldetik, EDX-eko datuetan oinarrituz ezin da zein motatakoa den jakin; alde batetik euren tamaina txikia dela medio eta bestetik bereganatzen duten itxura dendritiko edo eskeletalaren eraginez. Hortaz lagina jotzen duen elektroioi sortak ez luke bakarrik gainazalean dauden piroxenoen konposizioa emango, baizik eta azpian ere dagoenarena. Hortik ateratako emaitzak beraz, ez dira bat ere lagungarriak. Orokorrean Al-an aberatsak dira (20 wt.% Al₂O₃ kantitate maximoekin) eta Ca kantitatea Mg baino handiagoa izan ohi da. Klinopiroxenoak izan zitezkeen Fe kantitatea txikia izango balitz (Butler, 1997), baina azpiko material beirakarak eraginda seguruenik, Fe ugari agertzen da. Hala eta guztiz ere, mikroskopio petrografikoan piroxenoak aurkitu dira eta euren propietateei jarraituz, hau da, kolorea edo kolore marro argia, berde argitik marroi gorrixkarainoko pleokroismoa, interferentzia kolorea grisa eta itzaltzea zuzena (0^o) izatea (4F irudia), ondoriozta daiteke ortopiroxenoak ere izan daitezkeela Foruako aztarnategiko zepetan. Hortaz burdin zepa hauetan bai klinopiroxeno zein ortopiroxenoak agertzen direla esan daiteke, non klinopiroxenoak zepen hozte motel baten adierazle dira (Etler et al., 2000).

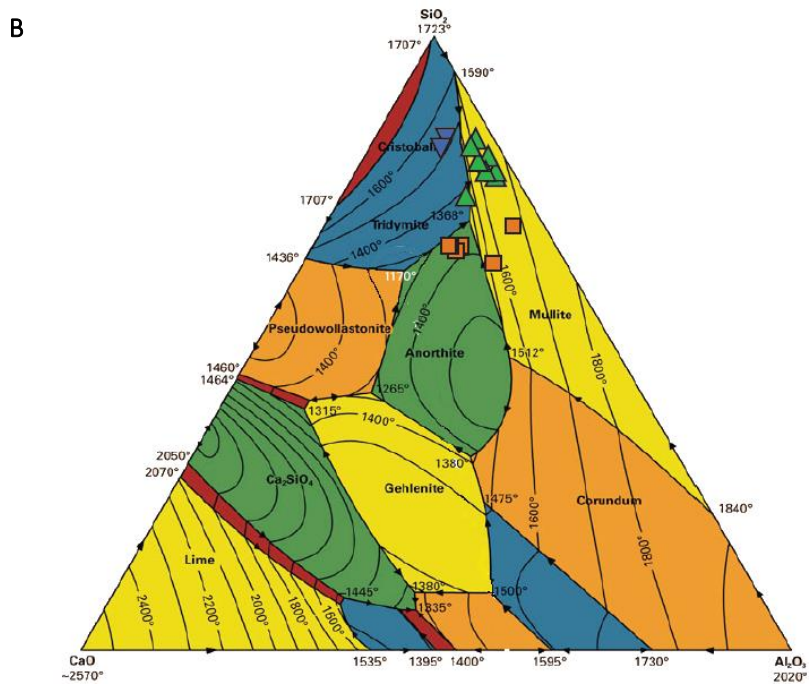
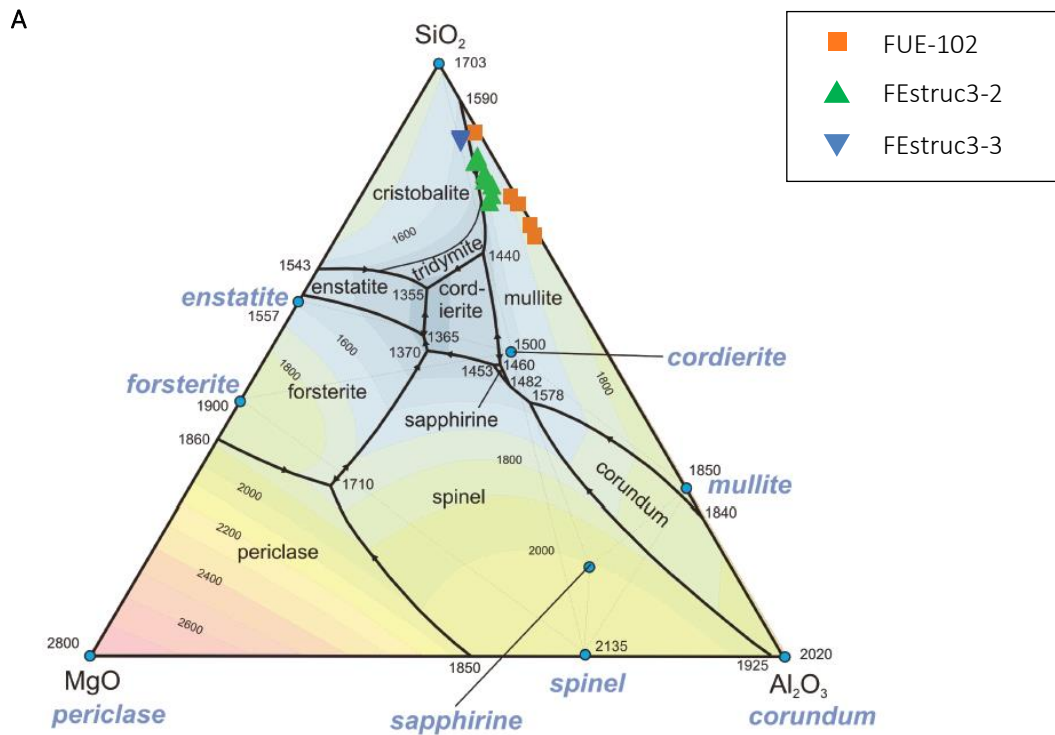
Gai amorfo bezala ezagutzen den beira, bigarren multzoko lagin guztietan aurkitu da. X-izpien difrakzioaren bitartez identifikatu ez den arren, SEM azterketan 3. Taldeko FUE-102 laginean ere

badagoela antzeman ahal izan da. Lehen esan bezala beiraren konposizioak zepen mineralogia eta kimikari buruzko informazioa eskaini dezake. Hortaz SEM-EDXetik ateratako emaitzei erreparatuz beira osatzen dituen konposatu oxido nagusiak SiO_2 , FeO , Al_2O_3 eta CaO direla ikusi da hurrenez-hurren, K_2O eta MgO konposatuekin jarraituz. Oxido hauen kantitatearen arabera konposizioa 9. irudiko diagrama ternarioetan islaturik dator. $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ diagraman (9A irudia), FEstruc3-3- eta FEstruc3-2 zepetako beirek MgO kontzentrazioa oso antzekoa erakusten dute (1.1 – 2.42 wt.% MgO); baina Al_2O_3 -an aldiz FEstruc3-2 lagineko baira aberatsagoa da eta SiO_2 -an txiroagoa. FUE-102 laginak ez du magnesioaren aztarnarik, baina aluminio kantitatea beste bietan baino altuagoa da. Beraz, badauzkagu mullita konposizioaren eremuan kokatzen diren FEstruc3-2 eta FUE-102 laginen beirak eta kristobalita konposizioaren eremuan kokatzen den FEstruc3-3 lagineko beira (9A irudia).

Beste $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ diagrama batean (9B irudia) beira ezberdinen konposizioak konparatzean, hauek hiru zonalde ezberdinetan sailkatzen dira: Mullita, kristobalita eta anortitaren konposizio eremuetan. FEstruc3-2 lagineko beiraren kasuan, kaltzioan txiroa eta silizioan aberatsagoa izanda (4 Taula), mullitaren konposizio eremuan kokatzen da. Badago beiraren konposizio bat mullita eta kristobalitaren konposizio mugan topatzen den salbuespena. FEstruc3-3-ko beira, aurreko diagraman bezala, kristobalitaren eremuan sartzen da silizioan aberatsa eta aluminioan txiroa izanik. Azkenik FUE-102 laginaren beira, beste bi multzotan banatzen da. Bata mullitaren konposizio eremuan kokatzen da FEstruc3-2-rekin batera, baina FUE-102 laginaren beirak Al kontzentrazioa altuagoa du (4 Taula). Eta bestea anortitaren konposizio eremuan, mullitaren konposizio eremuko laginen Al kantitate berdintsua izan arren kaltzioan aberatsagoa delako.

Diagrama ternarioetan adierazten ez den arren, 4 Taulan emandako datuetan azter daiteke zelan burdin ugaridun 3. Taldeko zepetan beirak ere burdin kantitate altuago bat bereganatzen duela. Argi dago hortaz beiraren konposizio nagusia FEstruc3 eta FUE-102 zepen mineralogiarekin erlazionaturik dagoela; non 2. Taldeko mineral silikatadunetan aberatsak diren FEstruc3 zepetan, beira silizean aberatsagoa izango da eta 3. Taldekoetan ostera burdinan aberatsa, burdin oxido-hidroxidoen zein burdin metaliko puruaren presentziaren eraginez (4 Taula).

Azkenik, kuartzoa ere zepa askotan agertzen den fasea da. Hau identifikatzeko arazorik ez dago bere itxura anhedral, kolore ilun eta silize aberastasun handia dela eta. Baina XRD-ren arabera FEstruc3-1 eta FEstruc3-3 zepetan kuartzoaren tenperatura altuko polimorfoa den kristobalita ere aurki daiteke. Eta hau ekorketazko mikroskopio elektronikoaren bidez kuartzotik ezberdintzea ez da gauza erreza. Horregatik kristobalita topatu edo ez, dena kuartzo moduan onartu da.



9 irudia. Foruako FUE-102, FEstruc3-2 eta FEstruc3-3 laginetako beiraren konposizio kimikoa nagusia. A) MgO-Al₂O₃-SiO₂ fase diagrama 1 atm-rako presioan. Diagramak ere isotermak (Celsius-etan) eta liquidus gainazala erakusten ditu (serc.carleton.edu) B) MgO-Al₂O₃-SiO₂ fase diagrama isotermaduna (ceramicartsdaily.org).

4 TAULA. Ekorketazko mikroskopio elektroniko EDX bidez eskuratu diren beira ezberdinen konposizio kimikoak.

	Beira														
	2.Taldea										3.Taldea				
	FEstruc3-3		FEstruc3-2								FUE-102				
Wt.%															
C	-	-	0.38	-	-	14.01	-	-	-	-	5.59	12.81	10.84	8.91	7.26
Na	0.77	0.86	0.64	0.6	0.73	0.51	0.74	0.56	0.68	0.79	2.53	0.78	1.13	1.04	1.1
Mg	2.09	1.77	-	1.84	1.62	1.1	2.42	1.47	2.1	2.88	-	-	-	-	-
Al	7.46	7.46	13.36	11.08	14.59	9.86	15.78	12.47	14.02	15.98	17.13	10.31	10.45	12.02	11.78
Si	60.26	61.88	56.39	65.01	62.04	57.56	62.45	61.12	64.78	61.21	40.75	34.14	35.92	37.85	37.1
K	2.93	3.2	4.16	4	4.74	4.41	6	4.54	5.85	5.17	9.64	7.19	7.22	8.51	8.06
Ca	6.4	5.45	6.76	3.47	3.29	2.02	2.24	3.43	2.07	2.45	6.89	8.16	8.58	7.81	8.55
Ti	0.53	0.57	1.44	1.28	1.3	1.81	1.41	1.41	1.48	1.24	0.44	-	-	0.35	0.35
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	19.51	18.81	17.03	12.74	11.7	8.92	8.97	8.97	9.02	10.28	15.73	25.12	25.19	22.71	24.45
Co	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Erabilitako sinboloak: -, ez da aurkitu. Wt%: elementuak oxidoen pisu portzentaietan hartu dira.

4. Eztabaidak

Foruako erromatar garaiko Herriko burdin zepen azterketa mineralogiko eta kimikoa burutu ondoren, hauek behin betiko hiru talde ezberdinetan sailkatzea posible izan da. Lehendabiziko taldean goethitan aberatsak diren FUE-1, Cata6-1 eta Cata6-2 dentsitate handiko eta besikula gabeko zepa laginak elkartzen dira.

Bigarren taldean fayalita nagusi dutenak daude, burdin oxido kantitate aldakor batekin batera (normalen wustita eran) eta baita matrize bezala diharduen beirarekin. Talde honetan piroxenoa ere badago baina oso kantitate txikian. Serneels-ek (2003) bere ikerketa lanean mota honetako zepei SGD deritze, hau da, "scorie grise dense" (dense grey slag) edo dentsitate handiko zepak. Talde honetan aurkitzen dira besikulaz beterik dauden FEstruc3-ko hiru laginak.

Hirugarren taldean aldiz Fe-an aberatsak diren zepak kokatzen dira: FUE-102, FUE-842 eta FUE-184. Burdina metal, oxido edo hidroxido moduan agertu da; hala nola, wustita, hematitea, goethita edota magnetita. Fayalita ere badago baina bigarren taldean baino kantitate txikiagoan. Serneelsen (2003) arabera, mota honetako mineralogia duten zepei beste izen ezberdin bat ematen zaie. Kasu honetan SFR deritze (scorie ferreuse rouillée edo iron-rich rusty slag), hau da, burdinan aberatsak diren zepa oxidatuak.

Zepak metala eskuratzeko gauzatu behar den mearen erredukzio prozesuan zehar sortzen dira. Foruako Herrian burdina lantzen zen baina mea guztia urtzeko behar diren tenperaturak lortzeko laberik ez zutenez, parte bat egoera solidoan geratzen zen. Beraz horrelako siderurgien prozesuetako zepetan, burdina fayalita eta wustita edo magnetita moduan agertzea oso ohikoa da (Ros-Latienda et al., 2013).

Fayalita bere aldetik burdin oxido eta silize elkarketatik eratzen da, 1100°C inguruan (Selskiene, 2007). Badirudi horrelako tenperaturak erraz lor zitezkeela antzinako labeetan (baina ez ziren mea guztiz urtzeko behar bezain bestekoak). Burdin oxido kantitatea fayalita sortzeko behar dena baino handiago bada, soberan geratzen dena wustita moduan azalduko da. Horregatik hainbat laginetan, batez ere dentsitate handiko SGD zepetan, fayalitekin batera wustita dendritikoak edota tanta itxurakoak agertzen dira (7C eta 7D irudiak). Bestalde silize ugaritasun bat ematen denean, olibinoaz gain (fayalita) piroxenoak ere ematen dira (Ros-Latienda et al., 2013).

SFR zepetan (burdinar aberatsak diren zepa oxidatuak) berriz fayalita kantitatea txikiagoa dela ikusita, FeO-ak fayalita gutxiago sortu duela esan daiteke, wustita moduan gehiago agertzen delarik (8. Irudia). Magnetitaren agerpena ordea, larregizko metal kantitate baten adierazle da, burdinaren erredukzio baldintza ez egokiak adieraziko lituzkeena burdina lantzeko prozesuan emandako aireztatze gabezi baten ondorioz.

XRD eta SEM analisisetan beste hainbat fase topatu dira, horien artean filosilikatoren bat, hematitea edota rutiloa daudelarik. Horiek labeen estalduratik, urgarri moduan erabilitako gangatik edota erregai moduan erabili ziren mineraletik etor zitezkeen. Honen adibide argia da zepa lagin gehienetan aurkitu den kuartzoa. Antzinako labeek burdina urtzeko adina kapazitaterik ez zeukatenez, harea urgarri moduan erabiltzen zuten (Gómez Ramos, 1996). Baina botatako harea kantitatea kontrolatzen ez zenez, zertxobait soberan geratzeko aukera zegoen. Hori dela eta, normala da kuartzo pikorrak ezberdintzea; alde batetik botatako kantitate handiaren eraginez eta bestetik, tenperatura oso handiak ez jasatean, ez zelako bere fusio puntura ailegatzen.

Mineralen morfologiaren aldetik, hauek ere tenperatura adierazle onak izan daitezke. Wustitak zenbaitetan erakusten duen itxura dendritikoak 1200°C handiagoko tenperaturetara iritsi zirela adieraz lezake (Gómez Ramos, 1996). Dena den tenperatura horiek konstante mantentzea zaila zen. Mea guztiz urtzeko behar ziren tenperaturak lortu ezin zirenen frogara ere azter daiteke lehen aipaturiko urtu gabeko kuartzo pikorretan, labeek sortu ezin zituzten 1700°C-ko tenperaturak behar baitituzte (oxidoenak baino askoz altuagoak) urtzeko.

Fayalitak bere aldetik erakusten duen itxura eskeletalak hazkunde azkar eta labe barnean emandako hozte motel bat suposatzen du, eta batez ere fluidotasun nahikoa zuen zepa bat eratzeko beharrezkoa zen 1100°C-ko tenperatura jasan zuela. Fluidotasun hori izateak zepa, gangatik banatzea errazago suertatzea zekarren burdin gutxiago berarekin atxikiturik eramanez. Azken batean helburua purutasun handiko burdina lortzea baitzen, hondakin moduan ezagutzen diren zepetatik banatuz.

Hau ikusita, hau da wustitaren eta fayalitaren agerpenek adierazten dituzten tenperaturak, Foruako Herriko labeek 1100-1200°C-ko tenperaturak lortzen zituztela ondoriozta daiteke. Batzuetan zertxobait altuagoak izan zitezkeen baina ez burdina guztiz urtzeko bezain bestekoak.

Bukatzeko, aipatzekoa da lehenengo taldeko zepak duten goethita ugaritasuna. Goethita alteraziozko minerala da eta siderita, pirita edota magnetita bezalako burdin mineralen alterazioz sortzen da. Jakinda gainera zepa hauek lurpean mendeak eman dituztela, erraz pentsa daiteke goethitaren agerpenaren arrazoa lurperatze hori izan dela. Aukeratariko bat, alteraturiko zepa

metalikoen ondorengo emaitza izatea da; hau da, SFR zepa mota batzuen eraldaketa. Baina egia esan 1. Taldeko laginak, besteekin konparatuz oso ezberdinak dira. Alde batetik oso trinkoak direlako, inolako besikularik gabe. Eta bestetik konposizio aldetik zepek normalean bereganatzen dutenetik at daudelako: Seernelsek (2003) eta Ros-Latienda (2013) bezalako ikerlariak zepak 3 taldetan sailkatzen dituzte. Horietariko bi, lan honetan aurkituriko SGD dentsitate handiko zepak eta SRF burdinan aberatsak diren zepa oxidatuak dira. Hirugarren taldea SAS “scorie argilo-sableuse” (sandy-clayey slag) izango litzateke, hau da, silizean aberatsak eta burdinan oso txiroak diren zepak. Beraz, 1. Taldeko zepak hiru multzo hauetariko batekin ere bat ez datorrela ikusita, beste ondorio batzuk atera behar izan dira.

Horrekin batera, ekorketazko mikroskopio elektronikoren bitartez, lehenengo multzoko FUE-1 laginean goethitarekin batera siderita ere topatu da (6A irudia). Horrenbestez ondoriozta zitekeen multzo honetako laginak zepak ez direla, baizik eta burdina lortzeko enplegatzen zen arroka ama posible bat. Hau denborarekin lurperatu egingo zen eta azkenean ia bere osotasunean goethita bilakatu.

5. Ondorioak

Foruako erromatar garaiko Herriko zepen karakterizazioa gauzatzean, hasiera batean makroskopikoki antzeko itxura eta ezaugarri morfologiko berdinak zituzten laginak elkarrekin sailkatu dira. Baina aurrerago ikusi da, behin analisi mikroskopikoak eginda, zelan itxurari bakarrik erreparatuz desberdinak ziruditen zepek kasu askotan antzeko konposizio mineralogiko zein kimikoa zeukatela. X-izpien bidezko difrakzioaren laguntzaz morfologikoki egin ziren zepa taldeak, ikuspuntu mineralogikoaren arabera, 3 talde ezberdinetan banatzea lortu da. Ekorketazko mikroskopio elektronikoen bitartez berriz, aurretik ezarritako multzoko zepen ehundurak eta fase motak zehaztu ahal izan dira. Finkatutako hiru taldeen artean, bi zepa talde daudela ikusi da. Alde batetik SGD zepak, olibinoan aberatsak (burdin oxido kantitate txiki batekin) eta bestetik, burdinan aberatsak diren SFR zepak. Hirugarren taldeko laginak aldiz, arroka ama posible bat bezala sailkatu dira (siderita) bere alterazio minerala den goethitaren ugaritasunagatik.

SGD eta SFR zepek ere burdinaren erredukzioari buruzko informazioa eskaini dute. Fe metala edota magnetitaren presentziak adibidez, burdinaren erredukzio eskas baten adierazle izango litzateke (SFR). Azken baten zepetan zenbat eta Fe agerpen handiagoa izan, burdinaren arazketa txarragoa izan dela esan nahi duelako.

Burdin zepa hauen karakterizazioan topaturiko faseen azterketa mikroskopikoak, labeek bereganaturiko tenperaturak zeintzuk izan ziren definitu dezakete. Fase horien artean aurkitzen dira itxura eskeletaldun fayalitik, wustita dendritikoak eta beiraren konposizio kimiko nagusia, azken hau fase diagrama ternarioetan emana. Kuartzoak bere aldetik urgarri moduan erabilitako hareatik datorrela ondorioztatu da..

Beraz esan daiteke erabilitako teknikak, Foruako aztarnategiko zepen karakterizazioa burutzea helburu bezala zuen lan hau aurrera eramateko egokiak izateaz gain, elkarren osagarri izan direla.

Iberiar Penintsulan oraindik erromatar ekoizle zentro nagusi baten existentzia sustatzen duen burdin zepen akumulazio esanguratsurik ez da aurkitu. Baina badaude ordea Foruako erromatar Herria bezalako lekuak, auto-hornidurara begira zegoen eskala txikiko siderurgia garatzen zutenak. Hori dela medio, Forua Herria burdin metalurgiara dedikaturiko Kantauriar aldeko tokirik ezagunena izan zen Erromatar garaian. Bai bertan egindako indusketek zein topaturiko aztarnen azterketek (labeak, etxe egiturak, zepak, etab.), mota honetako industrien portaerak zeintzuk ziren definitzea baimentzen ari dira, etorkizun batean erabilgarriak izango direnak antzeko ezaugarriak dituzten beste leku batzuen karakterizazioa egiteko.

6. BIBLIOGRAFIA

- Blakelock, E., Martín-Torres, M., A. Veldhuijzen, H., Young, T., 2009. Slag inclusions in iron objects and the quest for provenance: an experiment and case study. *Journal of Archaeological Science*, 36: 1745-1757.
- Butler, B.C.M., 1977. Al-rich pyroxene and melilite in a blast-furnace slag and a comparison with the Allende meteorite. *Mineral Magazine*, 41: 439-493.
- Ettler, V., Johan, Z., Touray, J.C., Jelinek, E., 2000. Zinc partitioning between glass and silicate phases in historical and modern lead-zinc metallurgical slags from the Příbram district, Czech Republic. *Les Comptes Rendus de l'Académie des sciences*. Paris, 331: 245-250.
- Ettler, V., Johan, Z., Kribek, B., Sebek, O., Mihaljevic, M., 2009. Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia. *Applied Geochemistry*, 24: 1-15.
- Febre, J.M., 2004. La forge d'épuration des Martys, Le fer, Ed Errance, Paris, 90-91.
- Gómez Ramos, P., 1996. Análisis de escorias férreas: Nuevas aportaciones al conocimiento de la siderurgia Prerromana en España. *Trabajos de prehistoria*. 53: 145-155.
- Martínez Salcedo, A. Aproximación a la metalurgia del hierro en época romana en Bizkaia: Los talleres de forja del Poblado de Forua. *Arkeon Estudios de Patrimonio*.
- Piatak, N.M., Parsons, M.B., Seal II, R.R., 2014. Characteristics and environmental aspects of slag: A review. *Applied Geochemistry*. xxx, xxx-xxx.
- Pleiner, R., 2000. Iron in Archaeology: the European Bloomery Smelters. Archaeologický Ústav Aver. Praha.
- Ros-Latienda, L., Fernández-Carrasquilla, J., 2013. Caracterización de escorias metalúrgicas procedentes de yacimientos arqueológicos de Navarra (Siglos II a.C. – IV d.C.). *Revista de Metalurgia*, 49 (6): 438-448.
- Selskiene, A., 2007. Examination of smelting and smithing slags formed in bloomer iron-making process. *Chemija*. 18: 22-28.
- Serneels, V., Perret, S., 2003. Quantification of smithing activities based on the investigation of slag and other material remains. *Associazione Italiana di Metallurgia*, 1: 469-478.
- Warren, B.E., X-Ray Diffraction. Dover Publications, inc., New York, 2nd Ed. 1990
- Experimental Bloomery Ironmaking in the Weald of Southern England in the 21st Century: Comparison with ancient slags*. The Weald (England): Wealden Iron research group, 2003. [Kontsulta:2015eko ekainak 6]. Hemen eskuragarri: <http://www.wealdeniron.org.uk/Expt/comp.htm>
- Finkelburg, D., 2009. *How Glazes Melt: In Search of the Elusive Eutectic*. Westerville, OH: Ceramic arts daily, 2007-2014. [kontsulta eguna: 2015eko maiatzak 28]. Hemen eskuragarri: <http://ceramicartsdaily.org/ceramic-glaze-recipes/glaze-chemistry-ceramic-glaze-recipes-2/how-glazes-melt-in-search-of-the-elusive-eutectic/>
- Materialak eta azalerak*. Leioa (Bizkaia): Servicios Generales de Investigación (SGiker). [Kontsulta: 2015eko apirilak 11] Hemen eskuragarri: <http://www.ehu.es/es/web/sgiker/materialak-eta-azalerak>
- Romans, AD43 – AD410*. Hastings Road, Flimwell: High Weald AONB Unit, 2014. [Kontsulta eguna: 2015eko ekainak 9]. Hemen eskuragarri: <http://www.highweald.org/learn-about/timeline.html#romans>
- Urdaibai biosfera erreserba: Kokapena*. Urdaibai (Bizkaia): Urdaibaiko galtzagarriak, 2014. [Kontsulta eguna: 2015eko ekainak 9]. Hemen eskuragarri: <http://www.urdaibai.org/eu/kokapena.php>
- Teaching Phase Equilibra. Ternary Phase Diagrams: MgO – Al₂O₃ – SiO₂*. EE.UU. Integrating Research and Education, 2011. [Kontsulta eguna: 2015eko maiatzak 28]. Hemen eskuragarri: http://serc.carleton.edu/research_education/equilibria/ternary_diagrams.html