



Tehnološki aspekti primarne proizvodnje željeza

1.doktorski seminar

Student: Tena Karavidović

Mentor: dr.sc. Tajana Sekelj Ivančan

Prirodne sirovine

- Željezna ruda
- Drvo
- Glina
- Voda



Željezne rude i rudarenje

Osnovni tipovi ruda i njihove karakteristike , prema Pleiner 2000, 88-90; Cleere 1976, 129;
Glavaš Z., Dolić N. 2014: 4 – 5 .

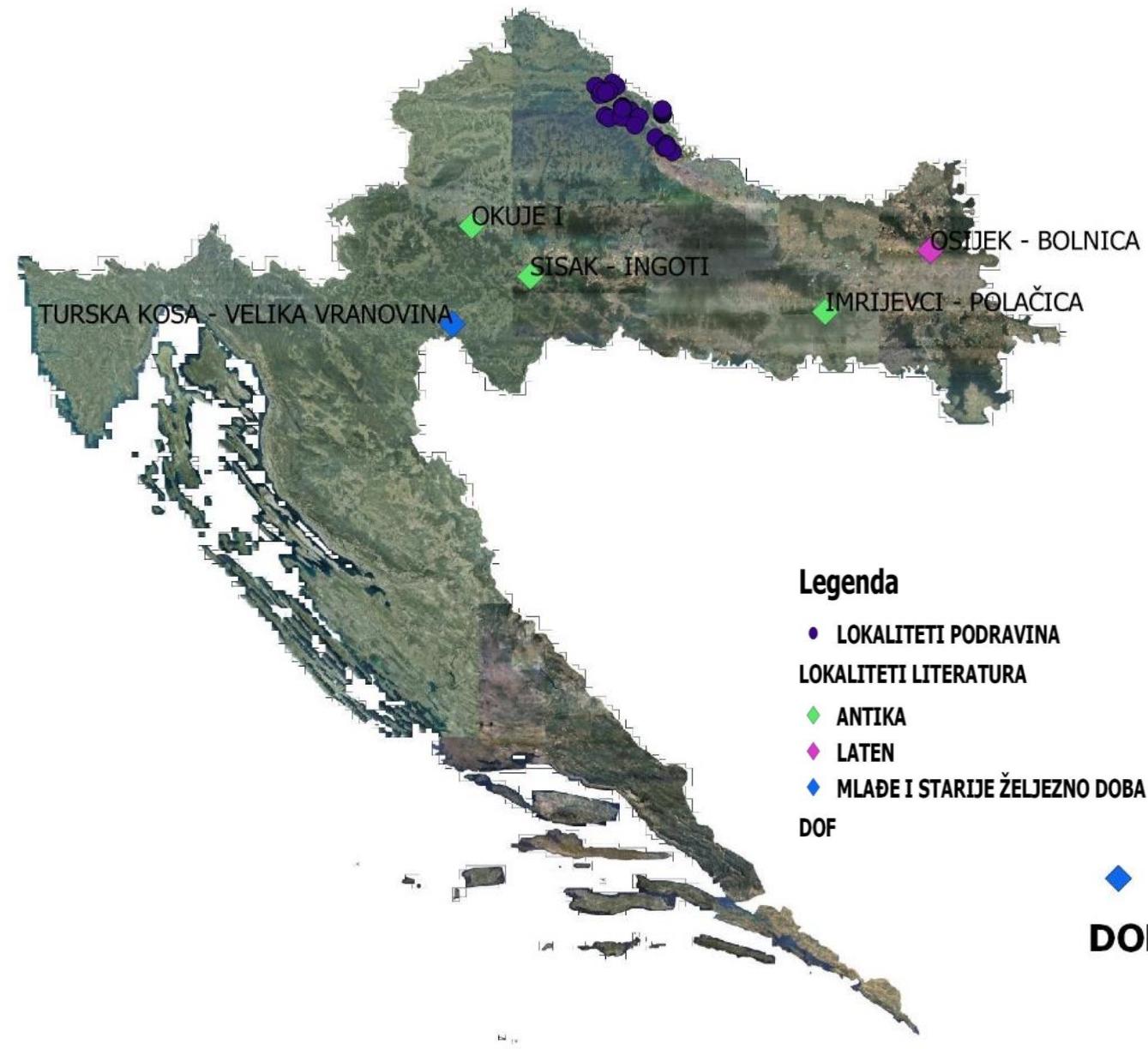
www.upload.wikimedia.org

	Vrsta	Kemijska formula	Udio Fe	Depoziti / Europa
OKSIDNE RUDE	limonit	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<60%	JI Alpe, J Njemačka, Belgija, Španjolska, Njemačka, Francuska.
	hematit	Fe_2O_3	60-70% (Pleiner 2000:88) 50 do 65 % (Glavaš Z., Dolić N., 4.)	JV Alpe, Elba, S Španjolska, Góry Świętokrzyskie
	magnetit	Fe_3O_4	> 70% 50 do 70 %(Glavaš Z., Dolić N. 2014: 4)	Makedonija, Moravska, Pont, Elba
	getit	FeO(OH)	do 60%	
KARBONATNE RUDE	siderit/ jeklenec	FeCO_3	do 50%	Weald (Velika Britanija), Štajerska (Austria), Siegerland (Njemačka), Španjolska
SULFIDNE RUDE	Pirit	FeS_2	50%	Štajerska (Austria), Španjolska, SAD i Rusija





Ležišta i pojave željeznih ruda (označeni ispunjenim krugovima). Marković S.
2002: 96, Zemljovid IV.



Legenda

- LOKALITETI PODRAVINA
- ◆ ANTIKA
- ◆ LATEN
- ◆ MLAĐE I STARIJE ŽELJEZNO DOBA

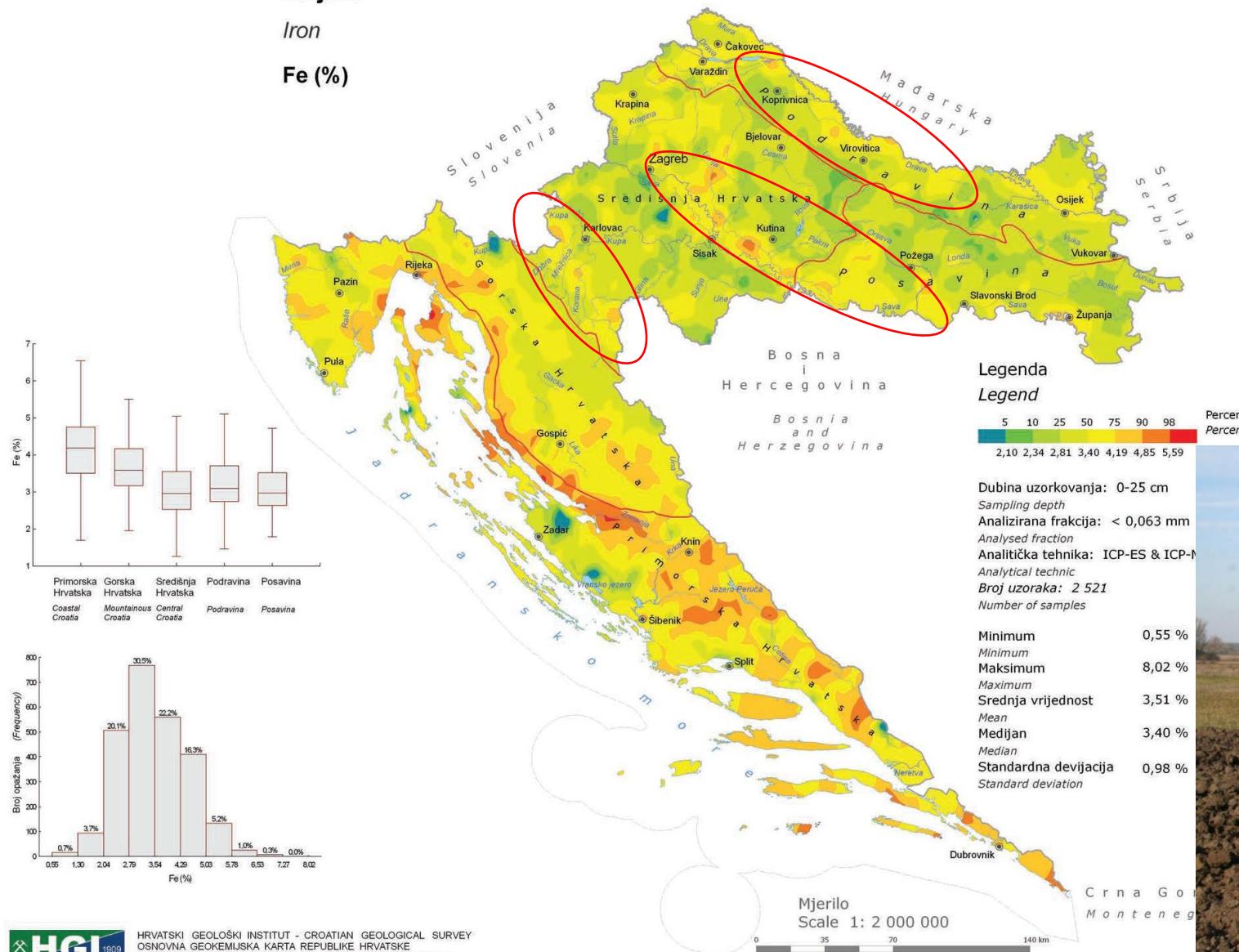
DOF

DOF

Željezo

Iron

Fe (%)



Koncentracije željeza u tlu na dubini uzorkovanja 0 – 25cm, Halamić J., Miko S., 2009: 49

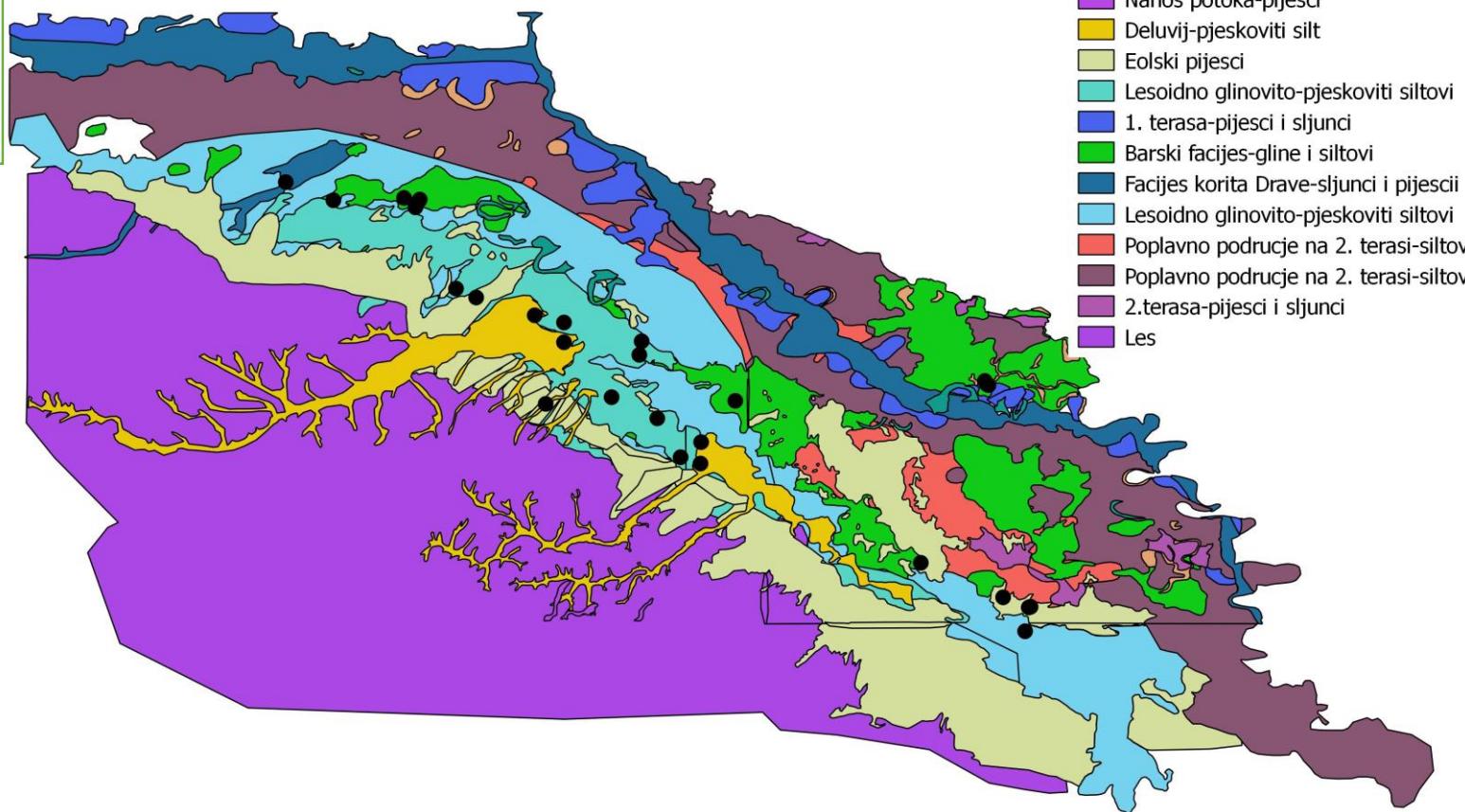


Koncentracije željeznih oksida u tlu vidljive nakon plitkog oranja (20 – 30 cm), položaj Molve – Topolovo

Močvarna željezna ruda – formacija i kemijsko mineraloške karakteristike

Područja plavnih dolina rijeka te močvara sadrže sedimentne depozite željeznih hidroksida i limonita poznatih kao močvarna željezna ruda (eng. *bog iron ore*). Močvarne rude su konsolidirane akumulacije minerala željeza koje se talože u obliku konkrecija ili slojeva u pjeskovitim, muljevitim ili glinovitim sedimentima/tlima s udjelom željeza >25 %mse u obliku Fe_2O_3 .

Područje Podравine: geološki pogodni uvjeti poglavito na području 2. terase – najveća koncentracija lokaliteta



Horizont potencijalnog stvaranja Fe rude

Prirodni preuvjeti : naslage sedimenta i organske tvari koja sadržava željezo nastaju u horizontu koji je u doticaju s podzemnom vodom čija razina tijekom hidrološke godine oscilira što utječe na promjenu oksidacijskih uvjeta te stvara pogodno okruženje za taloženje željeza

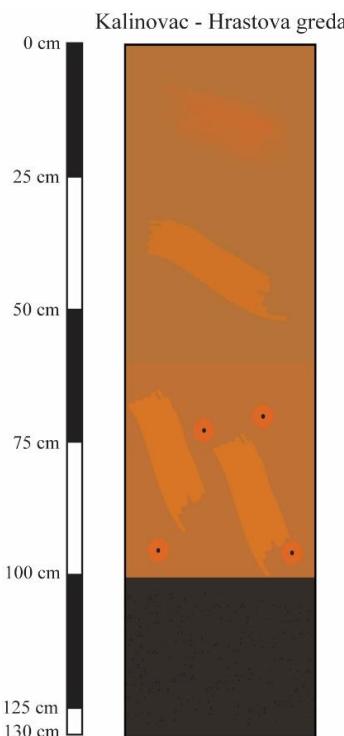
Geološki uzorci s područja Podravine - dubine na kojima se očituje pojava koncentracija goetita – 25 – 100/125cm



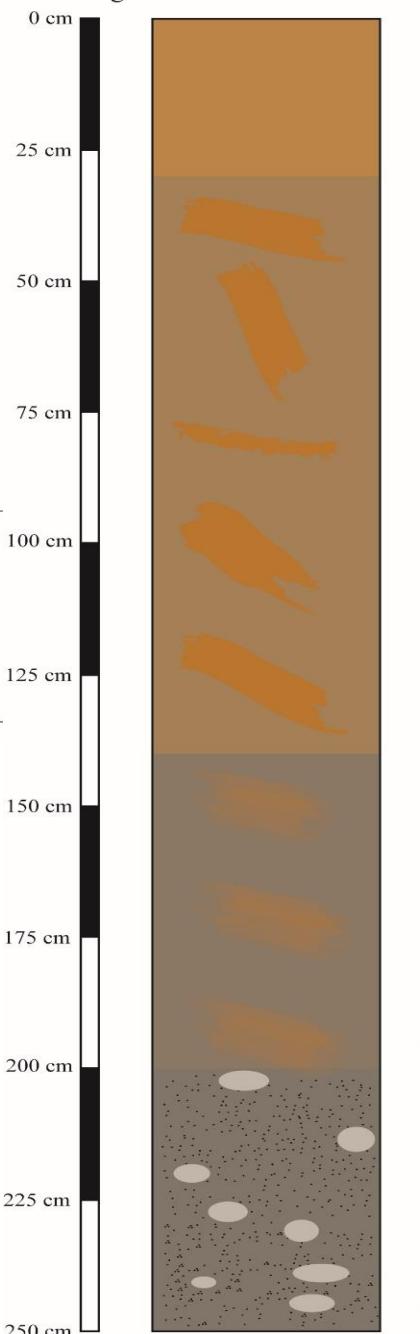
- Laka dostupnost, jednostavna ekstrakcija
- Pitanje prepoznavanja u okolišu – povijesni izvori



bakterije *Leptothrix* koja pospješuje taloženje željeza u močvarnom okruženju (Stanton et al. 2007: 710, fig. 8)



Novigrad Podravski - Milakov Berek



Skicirani profili Kalinovac - Hrastova Greda, Novigrad Podrvaski – Milakov Berek (Brenko T. 2018)

- Varijabilan udio željeza – manganske i željezne rude

- Odabir i prepoznavanje rude?
- postupci obogaćivanja – znanje i utrošak vremena i resursa
- Nesiguran prinos – niža skala proizvodnje

- udio Fe_2O_3 - 35 -50 % ukupne mase uzorka, no može doseći do 95 % (U – 16, NP – MB - Fe wt. 40.09%)

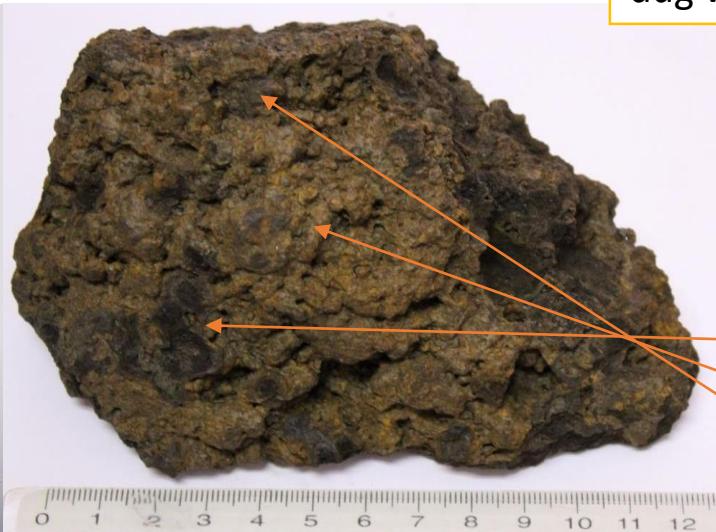
Tehnološka iskoristivost iznad 20%

- visok udio mangana i fosfora koji može doseći 8% (P_2O_5) te 10% (MnO)
- Porozna i lako se reducira

Pozitivan/negativan utjecaj na prinos i proces taljenja - kvalitetu željeza

- Obnovljiv izvor

Kontinuirano iskorištavanje – dug vremenski period



Sample	Sample part	Fe, wt. %
	whole sample	40.09
NP-MB 16	dark black section	32.02
	brown section	45.71
	grayish section	28.55



Uzorci rude s položaja Novigrad Podravski – Milakov Berek (U= NP-MB 16,17; snimio Tomislav Brenko)

Rezultati geokemijske analize
(Brenko T., 2018)

Primarna obrada željezne rude

INDIREKTNI PROCES



Visoka peć u Bešlincu, ½ 19.st. Banovina(Portal-gosišnjak HRZ 1/2010)

DIREKTNI PROCES

- lijevano željezo
- 1500 °C – 2000 °C
- 11. (*pig iron?*) - 16. st



Rekonstrukcija peći na istek, Renesansni Festival u Koprivnici, kolovoz 2018.

- spužvasto željezo
- 1100 - 1250 °C
- REDUKCIJA

Postupci pirometalurške pripreme rude

Proces pripreme može podrazumijevati više postupaka:

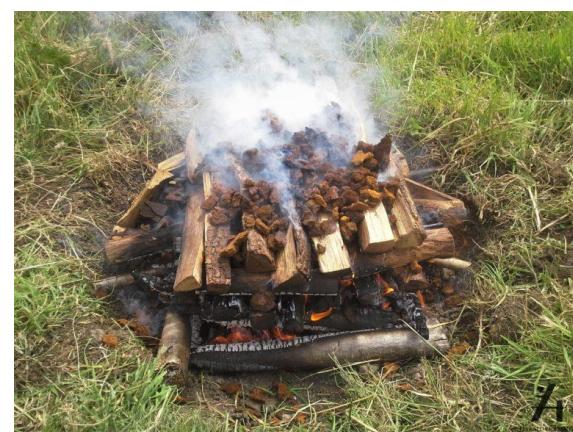
- ručno prebiranje metalonosne rude od jalovih minerala
- Mehaničko čišćenje jalovine



Hlebine – Dedanovice, uzorci usitnjene(?) pržene rude

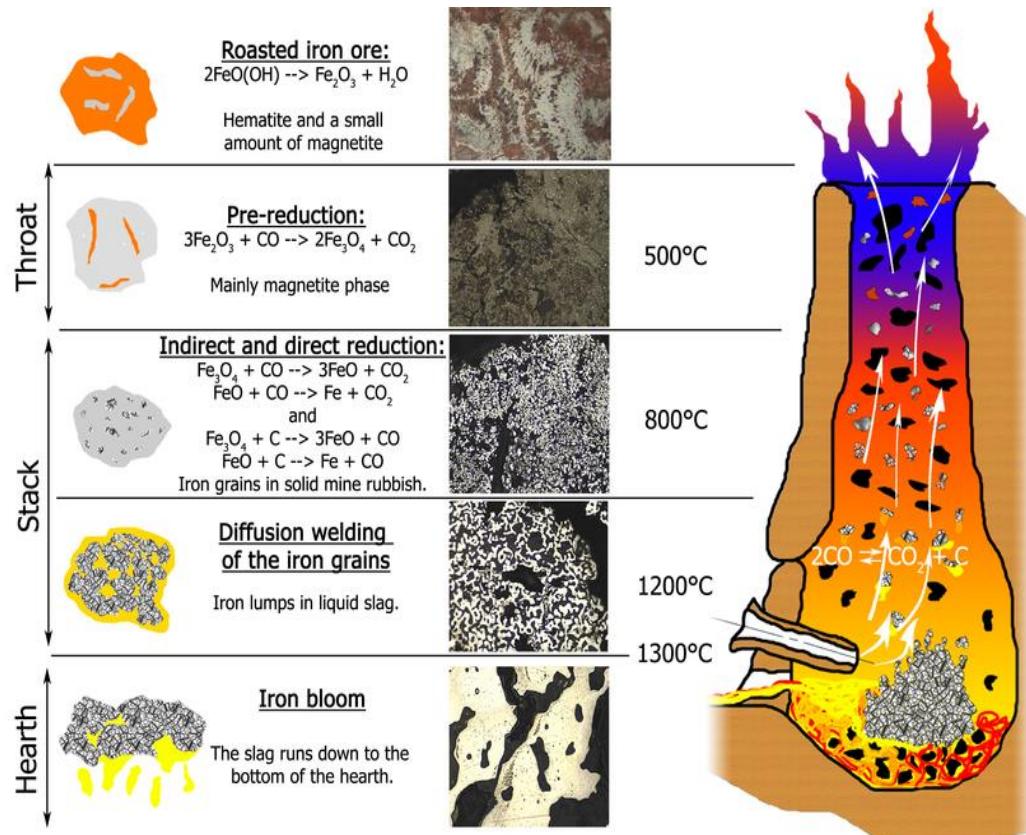
- Usitnjavanje
- Dehidracija - sušenje i/ili postupak prženja

smanjena reduksijska površina

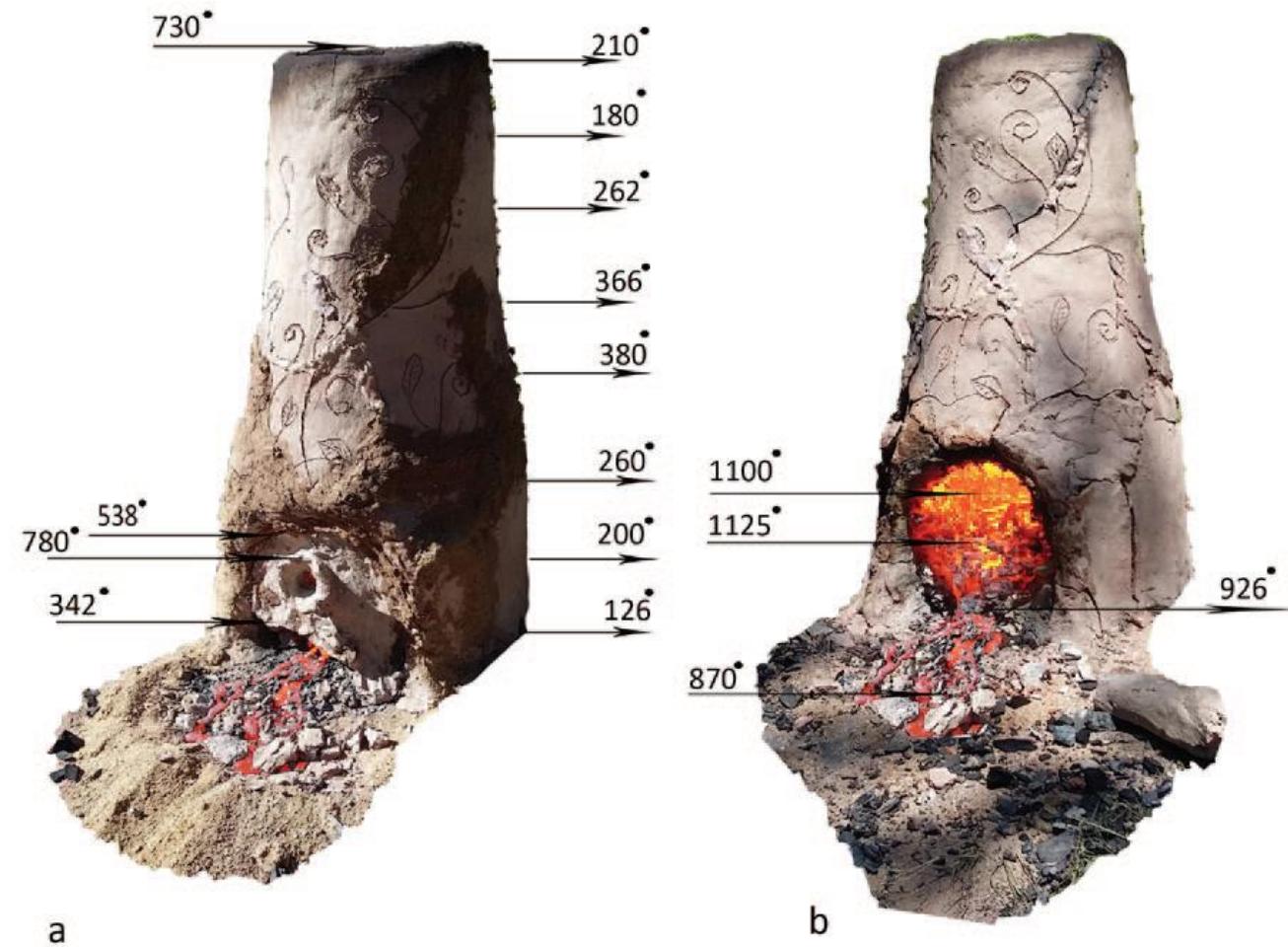


- Poušpješuje proces redukcije
- Manji utrošak ugljena – smanjena potrošnja resursa i energije
- Poznavanje karakteristika lokalnih ruda

Direktni proces taljenja rude – stvaranje spužvastog željeza (eng. bloomery smelting)



Etape direktnog procesa,
prema Thiele 2010: fig. 5



Eksperimentalno testiranje peći na istek. A) izmjerene vrijednosti
vanjske stijenke peći B) temperaturne vrijednosti pri kraju procesa –
ispuštanje tekuće zgure . (Sekelj Ivančan T. 2018, sl.4)

Proces primarnog kovanja – konsolidacija spužvastog željeza

Spužvasto željezo nastalo direktnim procesom taljenja u osnovi je grubo sinterirani, porozni konglomerat željeza, zgure i ugljena koji je dodatno obraditi tj. čvrsto sinterirati čestice i izbaciti višak zgure .

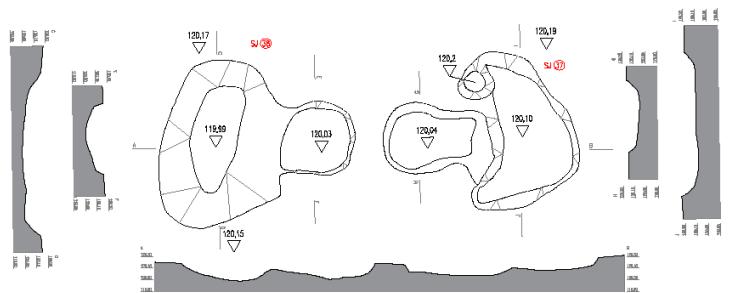
- **Sinteriranje (eng. compacting)** – grubo sinteriranje mehaničkim udarcima neposredno po vađenju iz peći ?
- **Konsolidacija** - višestruko zagrijavanje i mehaničku obradu spužvastog željeza

- Arheološki zapis
- Otvoreno ložište (eng. *reheating hearths*) ili ognjište koje funkcionalno može biti i kovačko (sekundarno kovanje) stoga je definiranje ovakvih struktura u arheološkom zapisu često vrlo upitno.
 - Otpad/zgura(eng. *post-reduction slag*) – maksroskopski slična kovačkoj ili talioničkoj
 - Mineraloški i kemijski – nužno postojanje referentnih uzoraka



Spužvasto željezo nastalo taljenjem u rekonstrukciji peći na istek i rezultat naknadne konsolidacije - ingot(Lorenčić 2017, fig 8, a - d)

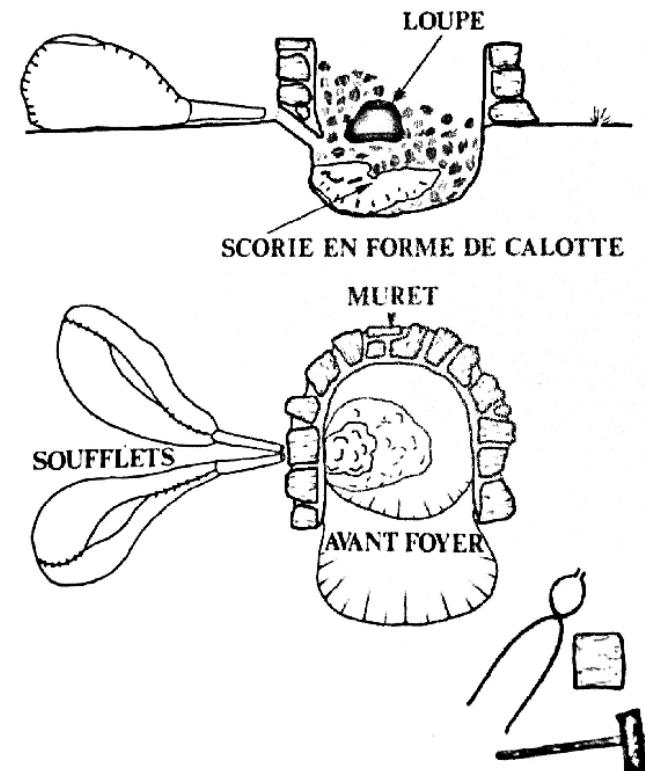




Savjetni arheolog		Hlebine - Dedanovice 2018.
Broj crteže:	10	Šrednja:
Stratigrafska jedinica:	120.17	
Datum:	17.10.2018.	Autor crteže:
Pojedinac:	1	Katarina Turkalj
Upravljanje:	1:20	



Hlebine – Dedanovice, poč - ½ 7.st
istraživanje 2018. (foto: T. Sekelj Ivančan)



Ognjište za primarno
kovanje, lok. Boécourt,
Švicarska , 7.st. (Echenlohr
L., Seernels V., 107, fig 80)

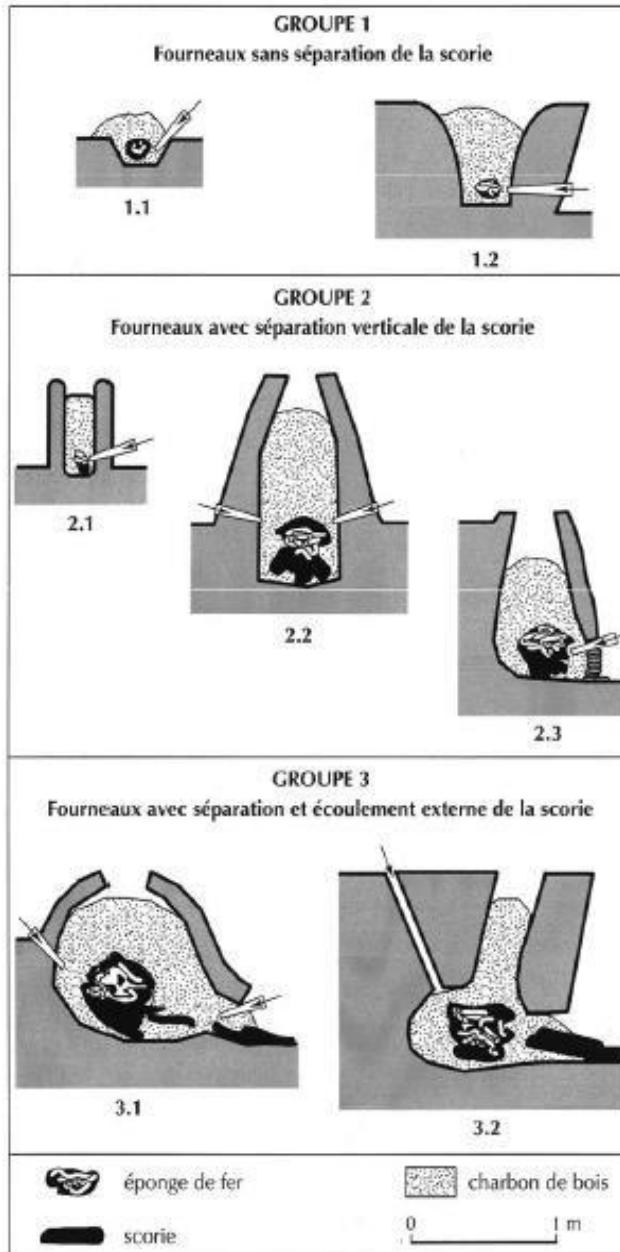
Tipologija peći za direktni proces

Različite tipološke klasifikacije (Cleere R., Seernels V., Pleiner R.)

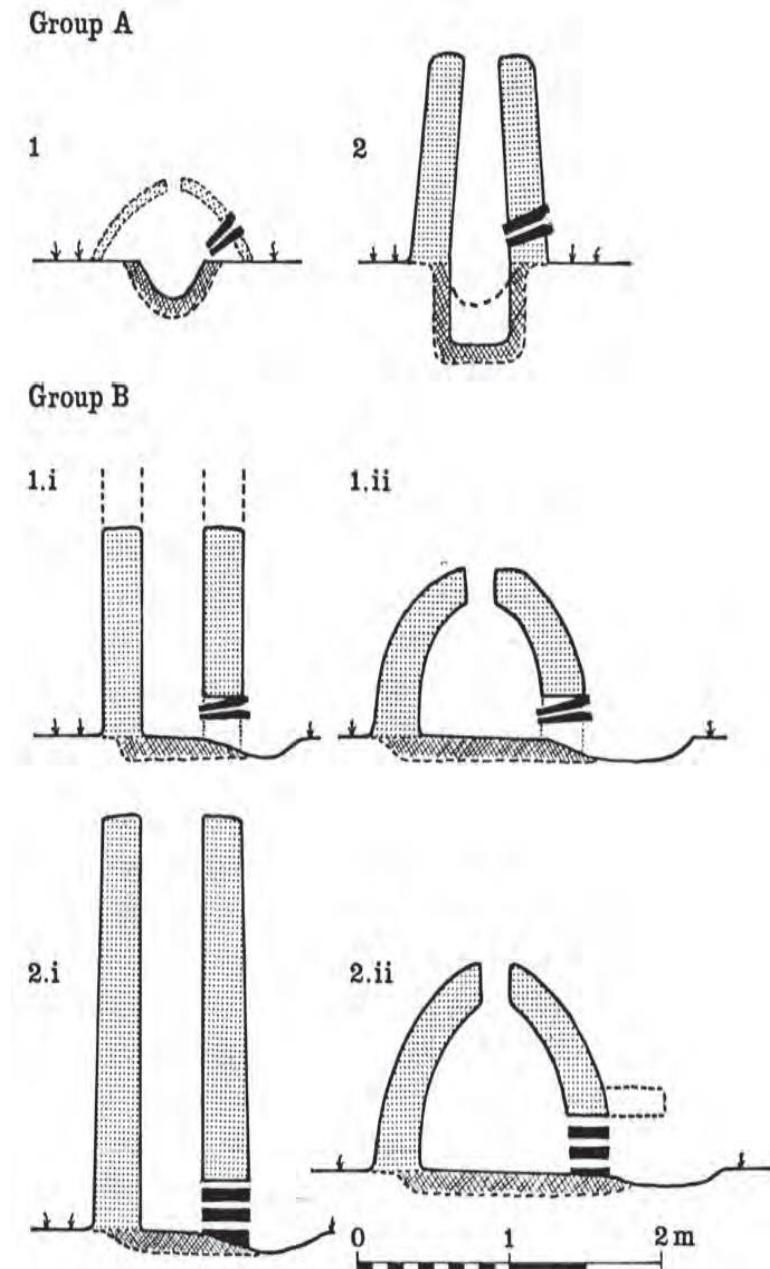
Osnova - funkcionalni parametri:

- sistema za upuhivanje zraka/izazivanje propuha (prirodni ili inducirani) ,
- načina otklanjanja zgure (nakupljanje ili ispuštanje)
- načina na koji je peć bila termalno izolirana (ukopane i slobodno stojčeće)

- Pojedini tipovi dugo vremensko trajanje
- Regionalne razlike u elementima morfologije

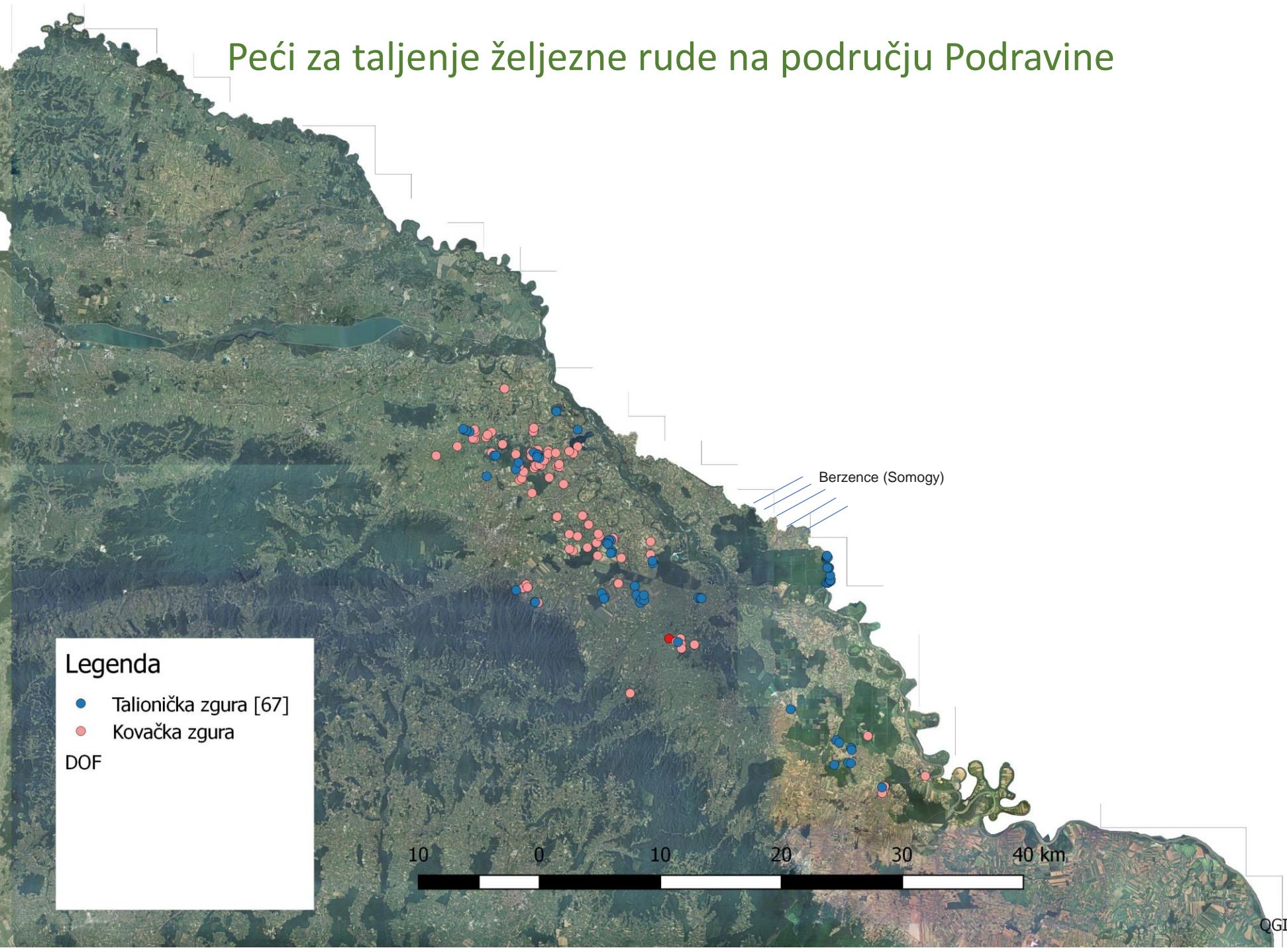


Klasifikacija peći prema V. Serneels (preuzeto Fluzin et. al. 2000, fig. 39)



Klasifikacija peći prema H. Cleere 1981: 57 – 59, fig. 7.

Peći za taljenje željezne rude na području Podravine



Terenski pregled

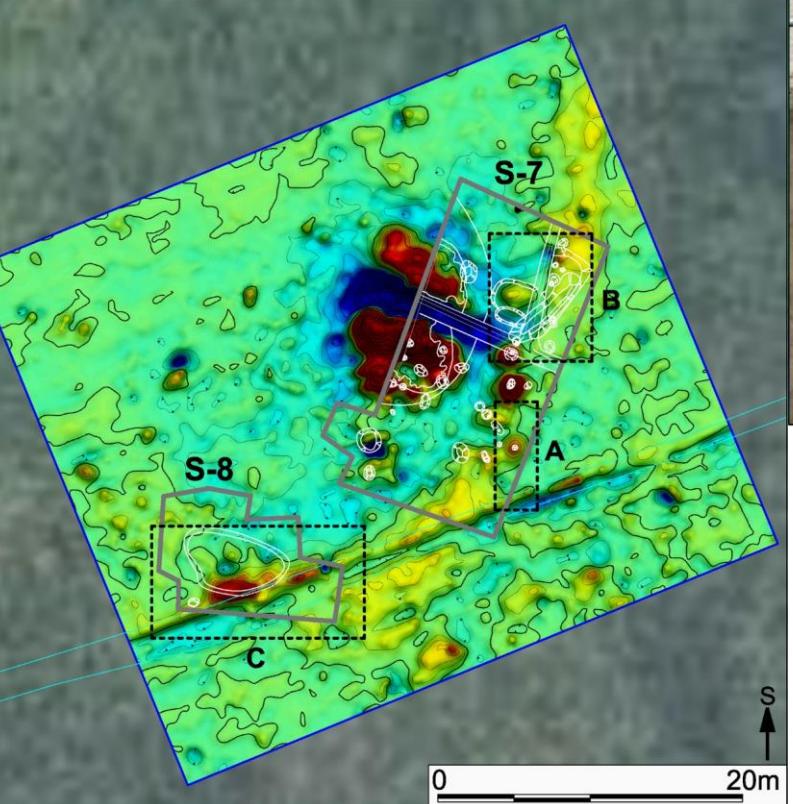
- 67 položaja – talionička
- 75 položaj - kovačka

Arheološka iskopavanja :

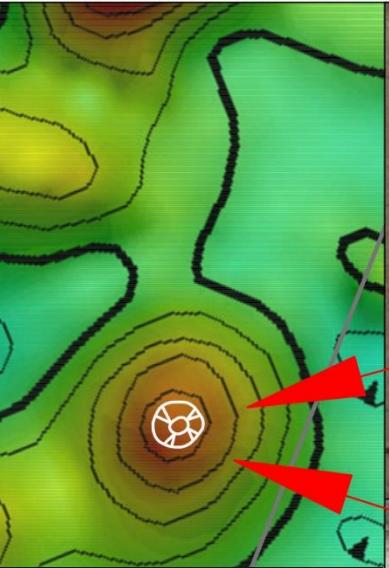
- Virje – Volarski breg (2008)
- Virje - Sušine
- Hlebine – Velike Hlebine
- Hlebine – Dedanovice (?)

Virje – Sušine

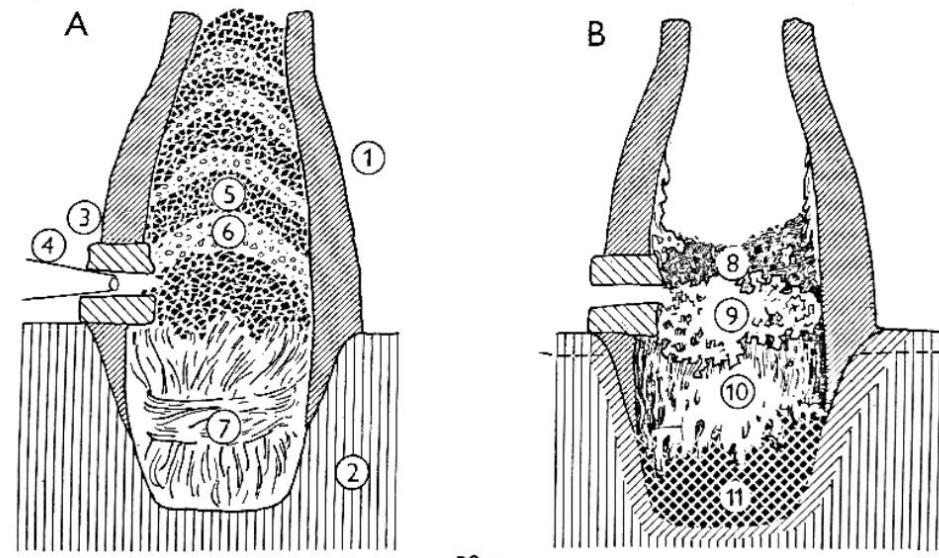
- ostaci četiri peći tzv. jamskog tipa



Sj 290 (Cal AD 683-783 (2 Sigma – 95%))



Sj 314 - Cal AD 385-475 (2 Sigma – 95%) (podaci u Institutu za arheologiju)

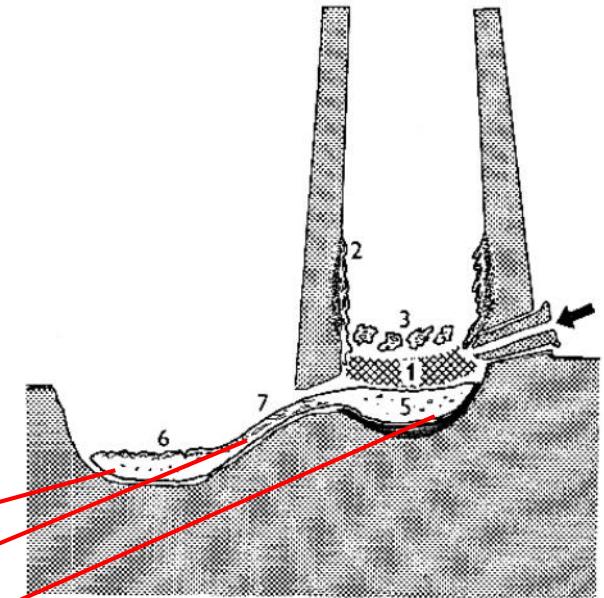
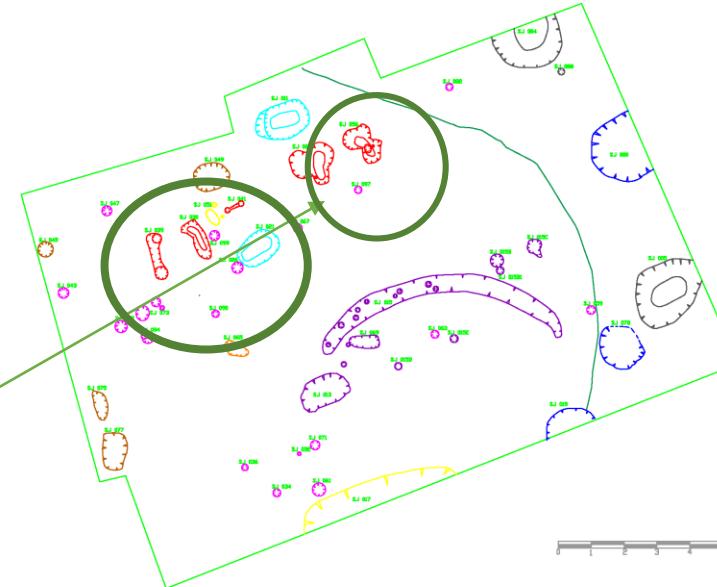


Jamske peći (eng. Slag pit furnace), A) zapuna peći pri početku procesa B) zapuna peći pri kraju procesa taljenja (Pleiner 2000: 150,fig. 35).

Virje – Volarski Breg

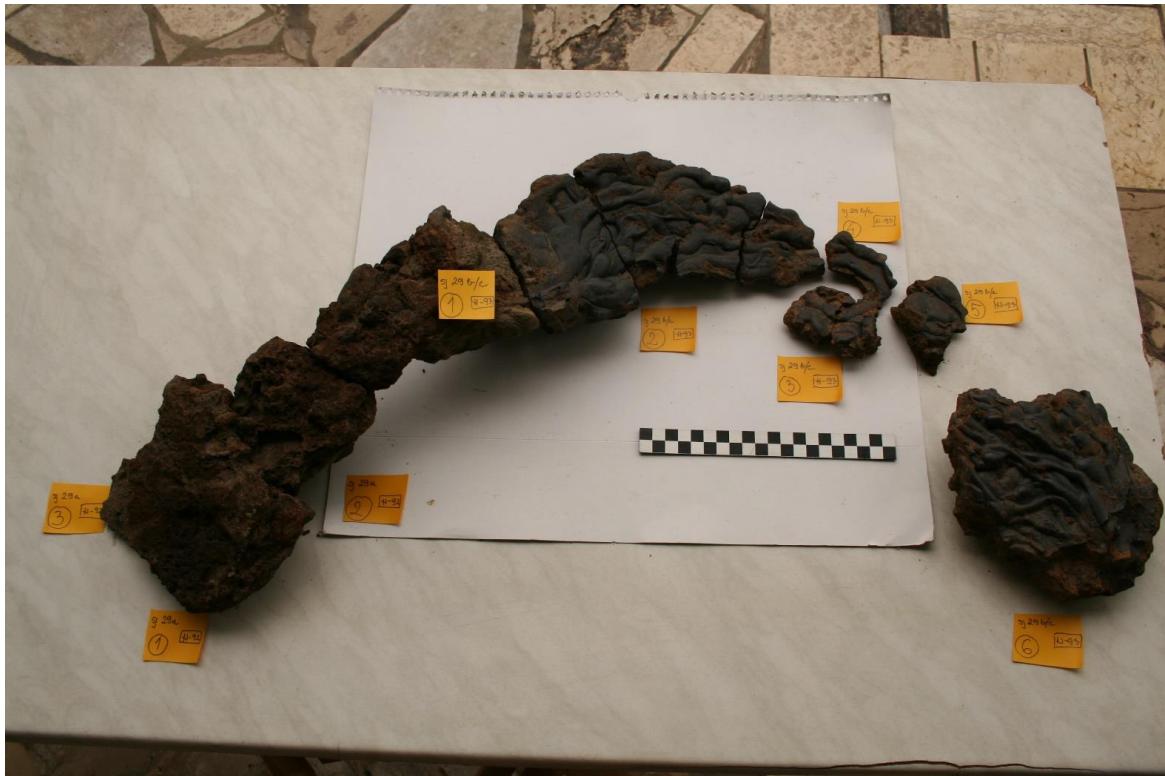
datira u kraj 8. / početak 9.st

ostaci 4/5 peći tipa plitko ukopane peći na istek

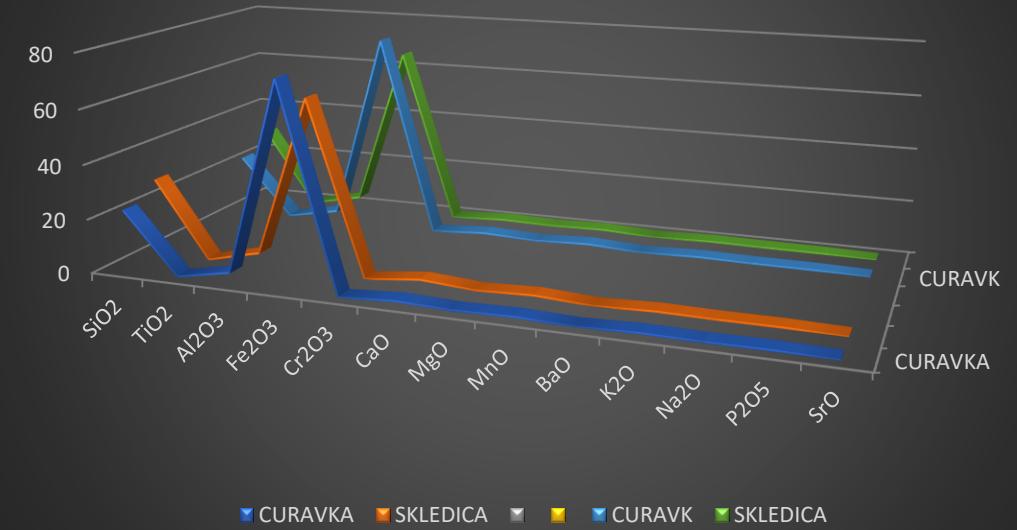


Peć na istek (Pleiner 2000: 258,fig 67)

- *In situ* zgura:
- skledica (*furnace bottom slag*)
- Unutrašnjost peći (*furnace slag*)
- Curavka (*tap slag*)



Kemijski sastav zgure



Rezultati
kemijske
analize uzoraka
zgure iz peći
(Met-Solve
Analytical
Services,
Langley 2016)

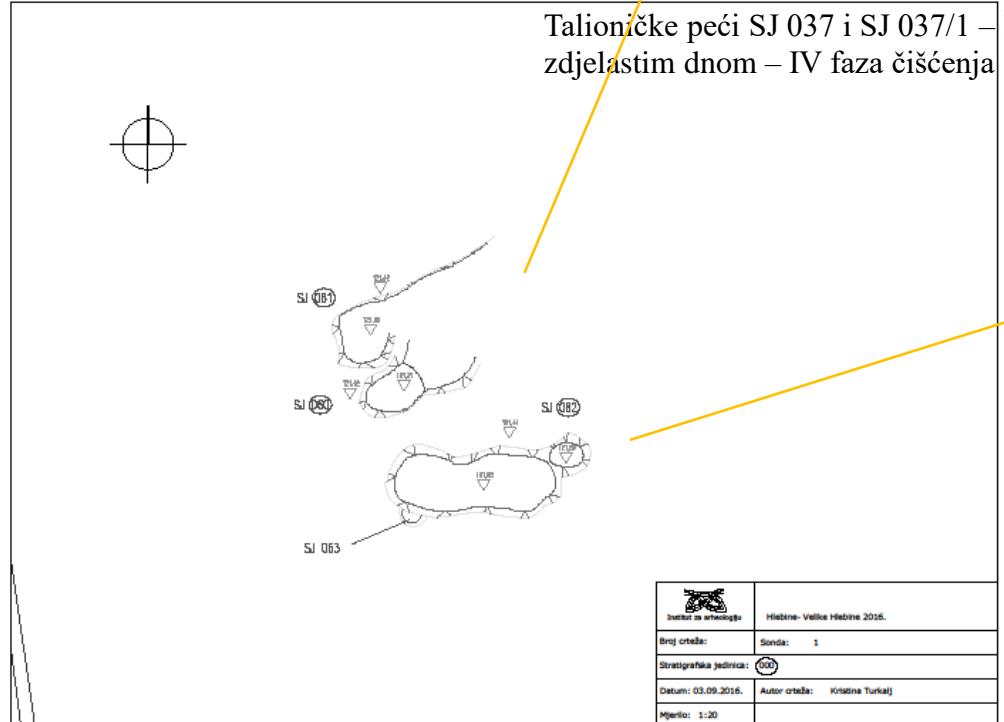
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	BaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SrO
CURAVKA	22.82	0.25	4.1	74.52	<0.01	1.22	0.44	0.86	0.06	0.69	0.34	0.43	<0.01
SKLEDICA	28.96	0.32	5.05	63.85	<0.01	2.15	0.65	1.34	0.07	0.77	0.46	0.45	<0.01
CURAVK	22.7	0.25	4.13	74.49	<0.01	1.3	0.47	1.24	0.09	0.72	0.4	0.37	<0.01
SKLEDICA	29.1	0.25	4.47	65.64	<0.01	1.01	0.59	1.03	0.06	0.65	0.4	0.38	<0.01

Hlebine – Velike
Hlebine

poč – ½ 7.st.



Talioničke peći SJ 037 i SJ 037/1 – ložišta sa zdjelastim dnom – IV faza čišćenja



Tlocrt ukopa talioničkih peći (crtež : K. Turkalj)

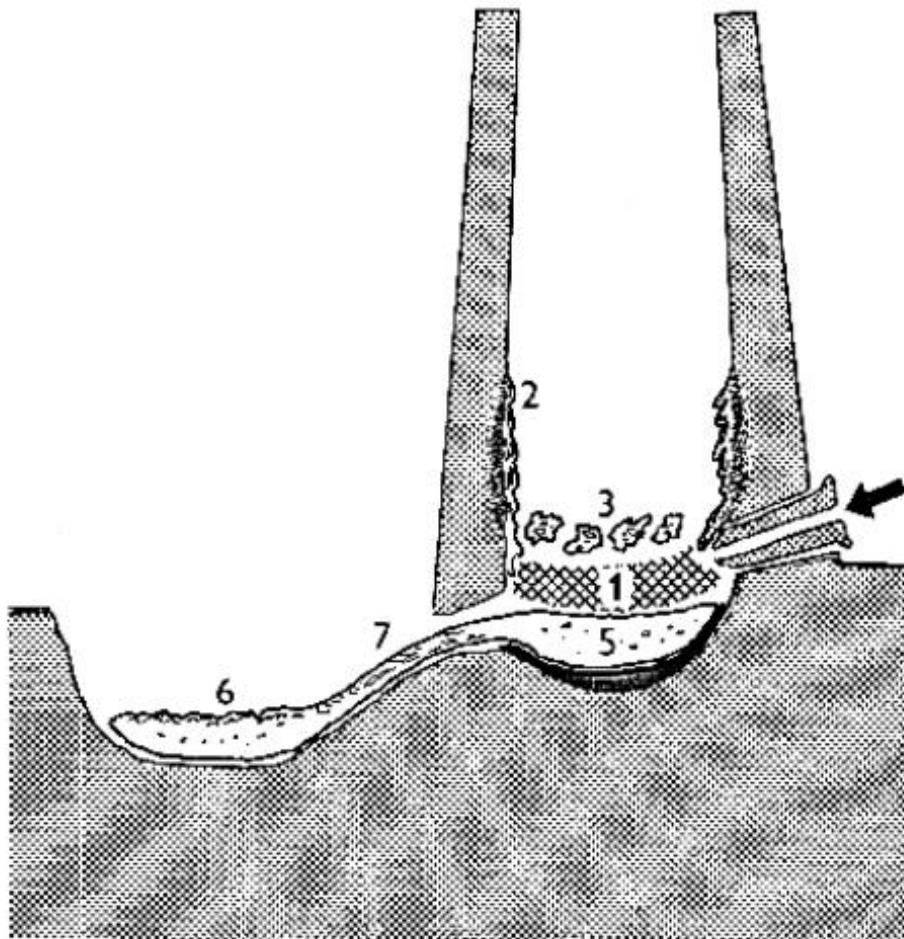
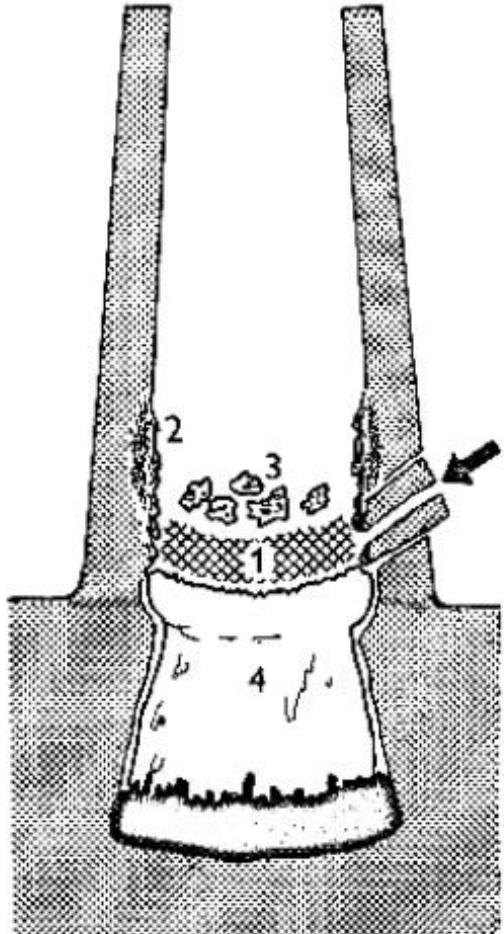


Talionička peć SJ 038 s vidljivim ložištem (a), kanalićem (b) s talioničkom zgurom *in situ* i jamicom (c) – III faza čišćenja (Sekelj Ivančan 2016)

Talionička peć SJ 038 sa zapečenim stijenkama dna nakon uklanjanja zgure iz ložišta i kanalića - IV faza čišćenja (Sekelj Ivančan 2016)



ulomak keramičke sapnice iz SJ 013 (Sekelj Ivančan 2016)



- promjena tehnološkog rješenja –
jamske peći
Virje – Sušine

peći na istek Hlebine – Velike Hlebine,
poč – $\frac{1}{2}$ 7.st
Virje – Volarski Breg, kraj 8. / početak
9.st

- dugotrajno zadržavanje istog tehnološkog rješenja tijekom ranog srednjeg vijeka
- izrazito neefikasan proces taljenja – veliki gubitci u željezu – pitanje potražnje, uporabe

Hvala na pažnji !



Literatura:

- BASLER Đ., 1999, Rudnici i metalurški pogoni rimskog doba u Bosni i Hercegovini (s osobitim osvrtom na pogone u dolini rijeke Japre), Radovi sa simpozijuma Rudarstvo i metalurgija Bosne i Hercegovine od prahistorije do početka XX vijeka, 8. – 11. XI 1973., Muzej grada Zenice, Ibrahimpašić F (ed.), Zenica 1999, 89-118.
- BRENKO T., Mineralogical and geochemical characteristics of ore for possible iron production in Podravina region, NE Croatia, 6th scientific conference of the Department of Archaeology Methodology and Archaeometry, predavanje
- BRENKO T., 2018, Godišnje Izvješće I., Izvješće za potrebe projekta TransFER čuva se na Institutu za arheologiju.
- BUCHWALD, V. F. 2005, *Iron and steel in ancient times*. – Historisk-filosofiske Skrifter 29. – Copenhagen, Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab.
- GLAVAŠ, Z., DOLIĆ, N., Metalurgija željeza, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
- HRVATSKA ENCIKLOPEDIJA (LZMK)**, Broj 5 (Hu-Km), str. 719. Za izdavača: Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb 2003.
- CHARLTON, M., CREW, P., REHREN, T., SHENNAN, S., 2010., Explaining the evolution of ironmaking recipes – an example from northwest Wales. *J. Anthropol. Archaeol.* 29, 352–367.
- CLEERE, H. 1972, The classification of early iron smelting furnaces. – *Antiquaries Journal* 52/2, str. 8-23.
- CLEERE, H. F. 1981, *The Iron Industry of Roman Britain* (Neobjavljena doktorska disertacija, University of London), London
- DORIAN, J.P., MINAKIR, P.A., BORISOVICH, V.T. 1993. CIS Energy and Minerals Development. Kulwer. pp 371.
- KACZOREK, D., SOMMER, M., ANDRUSCHEWITSCH, I., OKTABA, L., Czerwinski, Z., STAHR, K., 2004. A comparative micromorphological and chemical study of "Raseneisenstein" (bog iron ore) and "Ortstein." *Geoderma* 121, 83–94.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2003.10.005>
- MARKOVIĆ, S., Hrvatske mineralne sirovine , Institut za geološka istraživanja, Zagreb 2002.
- PAŠALIĆ E., 1954, O antičkom ruderstvu u Bosni i Hercegovini, Glasnik Zemaljskog muzeja u Sarajevu, Arheologija, n.s..sv.IX, Sarajevo, 47-75.
- PRAVIDUR A., 2011, Prilog poznavanju metalurških središta željeznodobnih naselja srednje Bosne u svjetlu novih istraživanja – primjer autohtone i primarne metalurgije željeza u naselju, *Histria Antiqua*, 20, 155-167.
- PAYNTER, S., 2006. Regional variations in bloomery smelting slag of the iron age and Romano-British periods. *Archaeometry* . 48, 271–292.
- RAMANAIDOU, E.R., WELLS, M.A., 2014. Sedimentary Hosted Iron Ores, in: Treatise on Geochemistry. Elsevier, pp. 313–355.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01115-3>
- SEKELJ IVANČAN, T., 2009a, Lokalitet: Volarski breg, Naselje: Virje, *Hrvatski arheološki godišnjak* 5/2008 Zagreb 2009: 188-191.
- SEKELJ IVANČAN, T., 2009b, Arheološka istraživanja ranosrednjovjekovne radionice za preradu željezne rudače na lokalitetu Virje-Volarski breg, *Anali Instituta za arheologiju* V, Zagreb 2009, 65-70.
- SEKELJ IVANČAN, T., 2010a, Talionička djelatnost u okolini Molva u ranom srednjem vijeku, *Zbornik radova sa znanstvenog skupa Molve – ljudi, selo i okoliš u dugom trajanju (1658.-2008.) u povodu 350-te obljetnice osnivanja današnjeg sela Molve*, Molve 2010, 30-45.
- SEKELJ IVANČAN, T. 2010b., Talionička djelatnost u okolini Molva u ranom srednjem vijeku, u: *Zbornik radova sa znanstvenog skupa Molve – ljudi, selo i okoliš u dugom trajanju (1658.-2008.) u povodu 350-te obljetnice osnivanja današnjeg sela Molve*, *Bibliotheca Scientiae Molvensis*, knjiga 2, (ur. KOLAR, Mario i PETRIĆ, Hrvoje), Molve, 2010., 34-35, bilj. 2-3
- SEKELJ IVANČAN, T., 2011a, Rezultati istraživanja nalazišta Virje – Volarski breg u 2010. godini, *Anali Instituta za arheologiju* VII, Zagreb 2011, 50-53.
- SEKELJ IVANČAN, T., 2011b, Lokalitet: Volarski breg, Naselje: Virje, Hrvatski arheološki godišnjak 7/2010 Zagreb 2011, 219-221.
- SEKELJ IVANČAN, T., 2011c, Virje – Volarski breg, rani srednji vijek, 8.-9. st. Naselje i talionička djelatnost, u: *Katalog izložbe, Robert Čimin, Zaštitna arheologija višeslojnih nalazišta Virje – Volarski breg (2008., 2010) i Delovi – Grede 1 (1982.)*, Koprivnica 2011, 18-21.
- SEKELJ IVANČAN, T., 2013a, Nastavak arheoloških istraživanja na položajima Volarski breg i Sušine kraj Virja u 2012. godini, *Anali Instituta za arheologiju* IX, Zagreb 2013, 48-54.
- SEKELJ IVANČAN, T., 2013b, Lokalitet: Volarski breg, Naselje: Virje, Hrvatski arheološki godišnjak 9/2012, Zagreb 2013.
- SEKELJ IVANČAN, T., 2014a, Četvrta sezona arheoloških istraživanja nalazišta Virje – Volarski breg/Sušine, *Anali Instituta za arheologiju* X, Zagreb 2014, 99-103.
- SEKELJ IVANČAN, T., 2014b, Lokalitet: Volarski breg/Sušine, Naselje: Virje, *Hrvatski arheološki godišnjak* 10/2013, Zagreb 2014.
- SEKELJ IVANČAN, T., 2014c, Pregled dosadašnjih arheoloških istraživanja na lokalitetu Virje – Volarski breg/Sušine, *Podravski zbornik* 40, Koprivnica 2014: 158-166.
- SEKELJ IVANČAN, T., MUŠIĆ, B., 2014d, Geofizička i arheološka istraživanja na nalazištu Virje – talioničkoj radionici iz vremena kasne antike i ranog srednjeg vijeka, Starohrvatska prosvjeta III. ser.- sv. 41, Split 2014, 177-184.
- SEKELJ IVANČAN, T., KARAVIDOVIĆ, T., 2016a, Tkalački stan iz Virja, *Prilozi Instituta za rehologiju*, Zagreb 2016.
- SEKELJ IVANČAN, T., 2016b, Predindustrijska obrada željeza: pokazatelji talioničke djelatnosti na primjeru arheoloških nalazišta u Podravini, Podravina, Časopis za multidisciplinarna istraživanja, Vol. XV, br. 29, Koprivnica, 118-125.
- [Sekelj Ivančan, T., Valent, I., 2017](#), "Ostaci talioničke radionice na lokalitetu Hlebine – Velike Hlebine , Anali Instituta za arheologiju XIII, Zagreb 2017, 73-76.
- [Sekelj Ivančan, T. 2018](#), "Nastavak istraživanja talioničke radionice i naselja na lokalitetu Hlebine–Velike Hlebine", Anali Instituta za arheologiju XIV, Zagreb 2018, 65-71.
- SEKELJ IVANČAN T., 2018, Eksperimentalno taljenje željezne rude i razgradnja korištene talioničke peći, *Anali Instituta za arheologiju* XIV, Zagreb 2018, 154 – 162.
- SEKELJ IVANČAN, T., MARKOVIĆ, T., 2017., The primary processing of iron in the Drava river basin during the Late Antiquity and the Early Middle Ages - the source of raw materials, Archaeotechnology studies, Raw material exploitation from prehistory to the Middle Ages, Belgrade 2017.
- STANTON, M.R., YAGER, D.B., FEY, D.L., WRIGHT, W.G. 2007, Formation and Geochemical Significance of Iron Bog Deposits, u: U.S. Geological Survey Professional Paper, Izd. 1651/2, Colorado 2007, str. 689 – 721.
- ŠPOLJAR D., 2015, Naseljenost Radobojca i okolnih područja u prapovijesti, *Kaj, Časopis za književnost, umjetnost i kulturu*, 1-2, Zagreb, 89-122.
- TRUJIĆ, V., MITEVSKA, N. , Metalurgija gvožđa, RTB – Bor, Institut za bakar Bor, Bor, 2007.
- TYLECOTE, R. F., 1979, A history of metallurgy, The Metals Society, 2nd edition, London, 1979.
- THELEMANN, M., BEBERMEIER, W., HOELZMANN, P., LEHNHARDT, E., 2017. Bog iron ore as a resource for prehistoric iron production in Central Europe — A case study of the Widawa catchment area in eastern Silesia, Poland. *CATENA* 149, 474–490.
<https://doi.org/10.1016/j.catena.2016.04.002>
- TRAMPUŽ OREL, N., 2012, The beginning of the iron in Slovenia, *Arheološki vestnik* 63, 17-36.
- JOOSTEN C., Technology of Early Historical Iron Production in the Netherlands, *Geoarchaeological and Bioarchaeological Studies*, Volume 2, Amsterdam 2004.
- MUHAMEDAGIĆ, S., ORUC, M., 2008. Metalurška priprema željezne rude, Conference proceedings: VIII Savjetovanje hemičara i tehologa Republike Srpske, Banja Luka, BiH