



Tehnološki aspekti primarne proizvodnje željeza

1.doktorski seminar

Student: Tena Karavidović

Mentor: dr.sc. Tajana Sekelj Ivančan

TransFER



Prirodne sirovine

- Željezna ruda
- Drvo
- Glina
- Voda



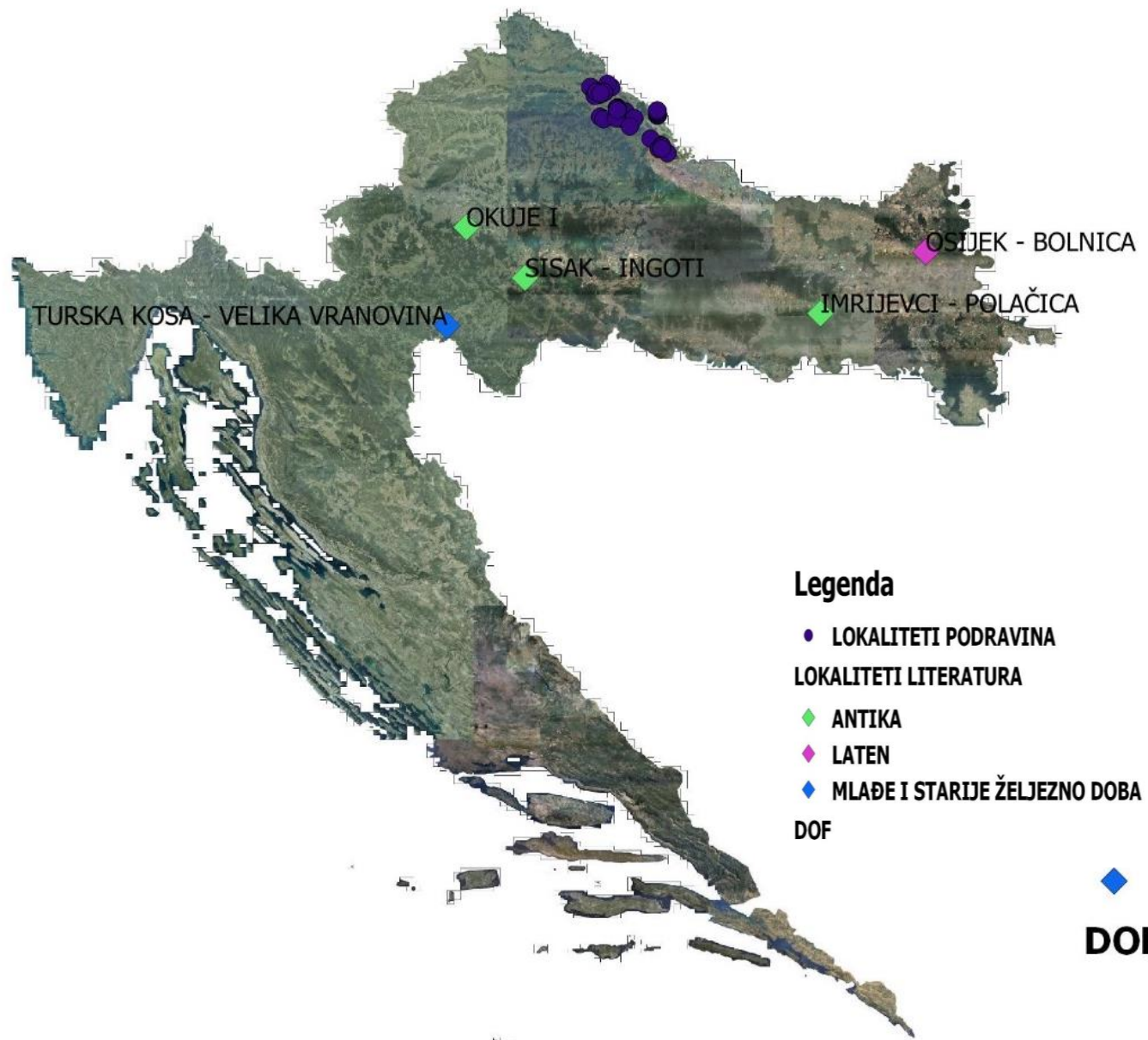
Željezne rude i rudarenje

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 Španija, Góry Świętokrzyskie
	magnetit	Fe_3O_4	> 70% 50 do 70 % (Glavaš Z., Dolić N. 2014: 4)	Makedonija, Moravska, Pont, Elba
	getit	$\text{FeO}(\text{OH})$	do 60%	
KARBONATNE RUDE	siderit/ jeklenec	FeCO_3	do 50%	Weald (Velika Britanija), Štajerska (Austrija), Siegerland (Njemačka), Španjolska
SULFIDNE RUDE	Pirit	FeS_2	50%	Štajerska (Austrija), Španjolska, SAD-u i Rusija





Legenda

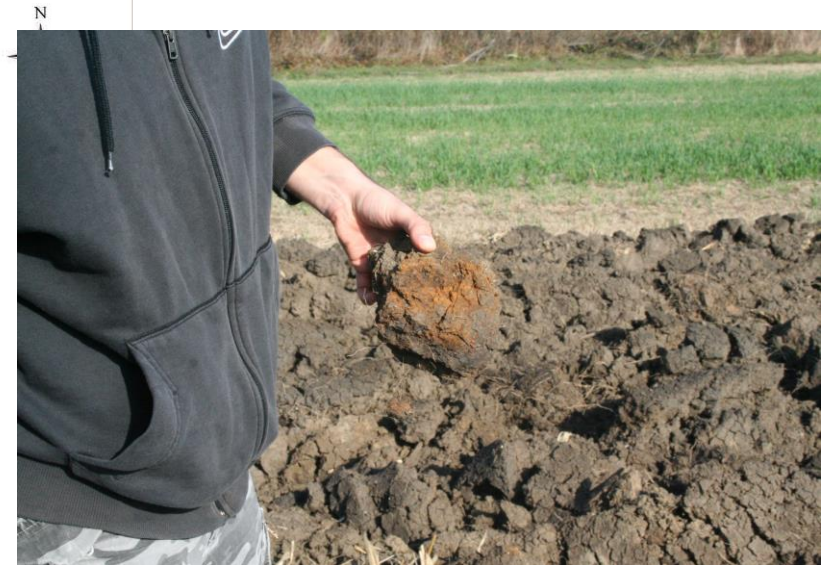
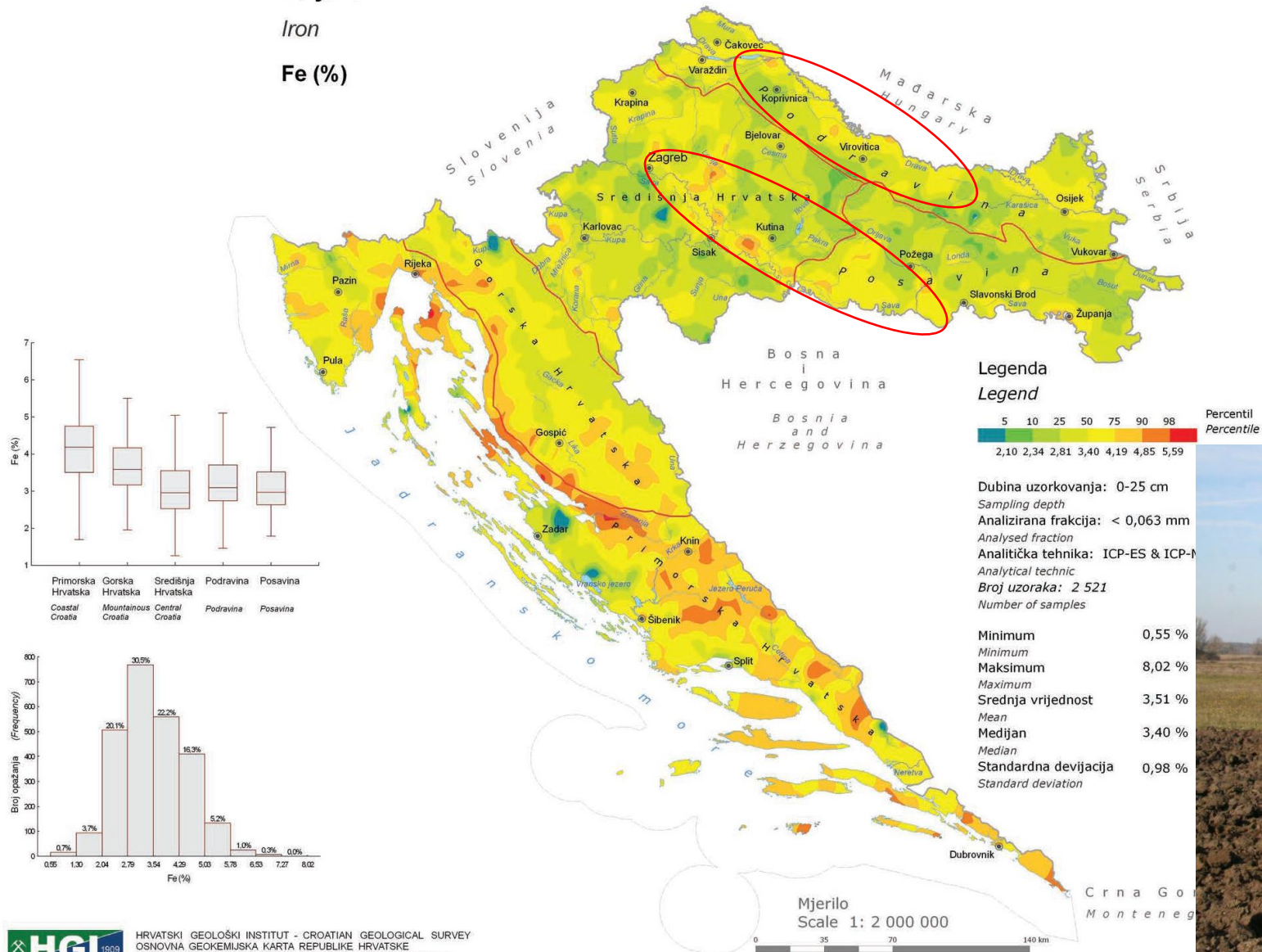
- LOKALITETI PODRAVINA
- ◊ LOKALITETI LITERATURA
- ◆ ANTIKA
- ◆ LATEN
- ◆ MLAĐE I STARIJE ŽELJEZNO DOBA
- ◆ DOF

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

Željezo

Iron

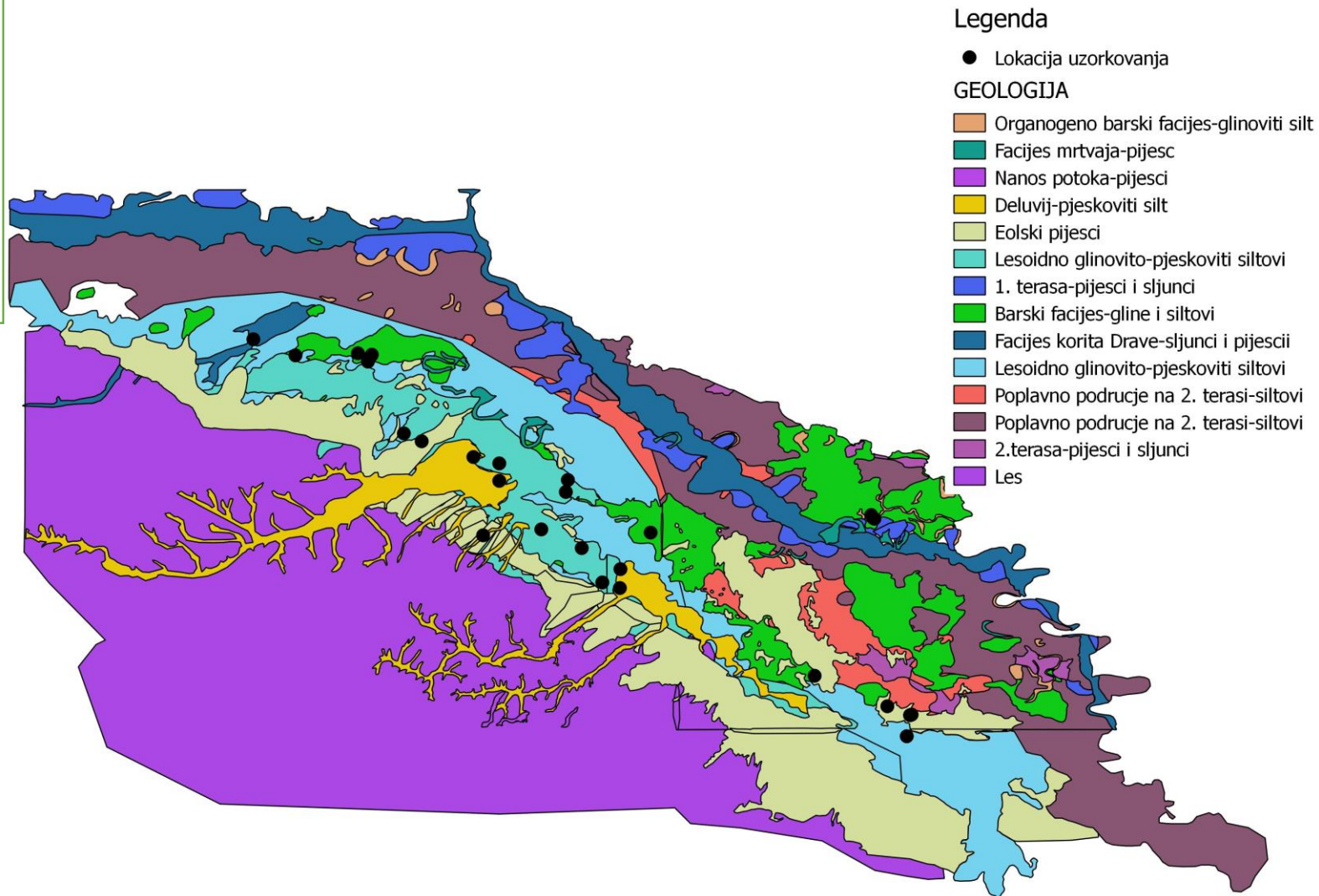
Fe (%)



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 konkreција ili slojeva u pjeskovitim, muljevitim ili glinovitim sedimentima/tlima s udjelom željeza >25 %mse u obliku Fe_2O_3 .

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



Horizont potencijalnog stvaranja Fe rude

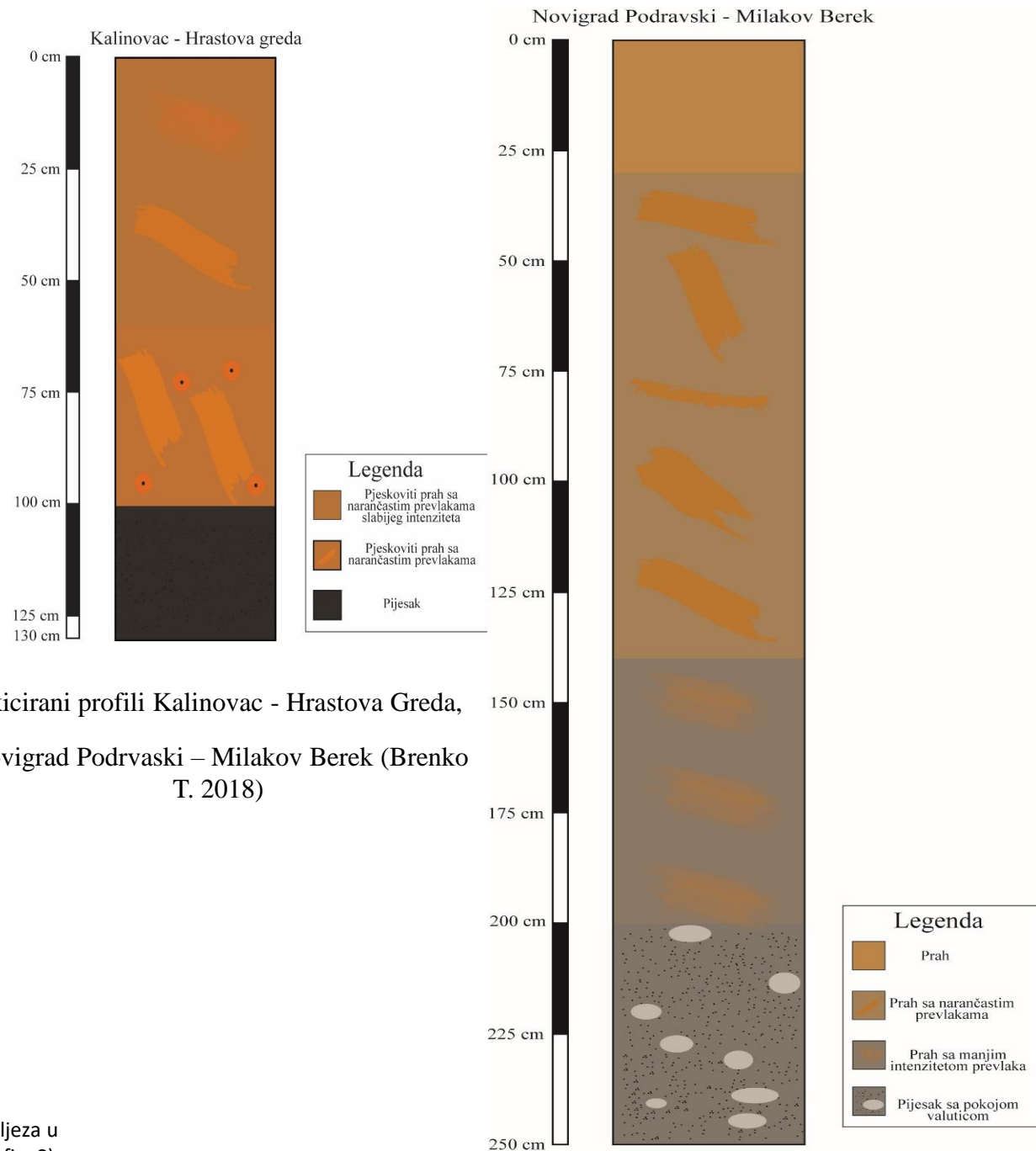
Prirodni preduvjeti : naslage sedimenta i organske tvari koja sadržava željezo nastaju u horizontu koji je u doticaju s podzemnom vodom čija razina tijekom hidrološke godine oscilira što utječe na promjenu oksidacijskih uvjeta te stvara pogodno okruženje za taloženje željeza

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)



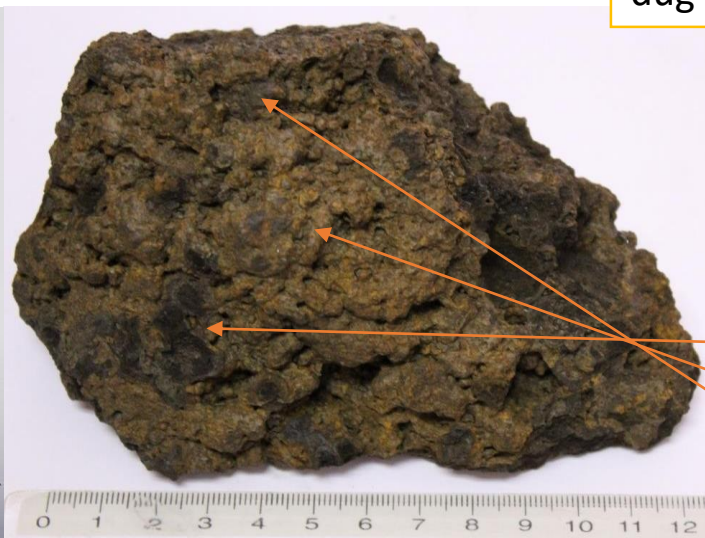
- Varijabilan udio željeza – manganske i željezne rude
- udio Fe_2O_3 - 35 -50 % ukupne mase uzorka, no može doseći do 95 % (**U – 16, NP – MB - Fe wt. 40.09%**)
- visok udio mangana i fosfora koji može doseći 8% (P_2O_5) te 10%(MnO)
- Porozna i lako se reducira
- Obnovljiv izvor

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

Tehnološka iskoristivost iznad 20%

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

Kontinuirano iskorištavanje – dug vremenski period



Sample	Sample part	Fe, wt. %
NP-MB 16	whole sample	40.09
	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)

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

DIREKTNI PROCES



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

- spužvasto željezo
- 1100 - 1250 °C
- REDUKCIJA

Postupci pirometalurške priprave rude

Proces priprave može podrazumijevati više postupaka:

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



Hlebine – Dedanovice, uzorci usitnjene(?) pržene rude

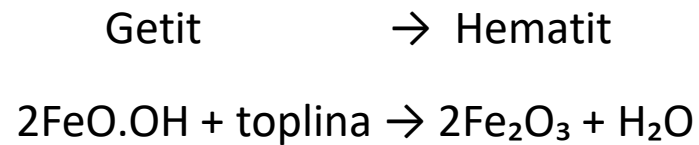


Ekperimentalno prženje močvarne željezne rude (Lorenčić 2017, fig 5 b,c)



- Usitnjavanje
- Dehidracija - sušenje i/ili postupak prženja

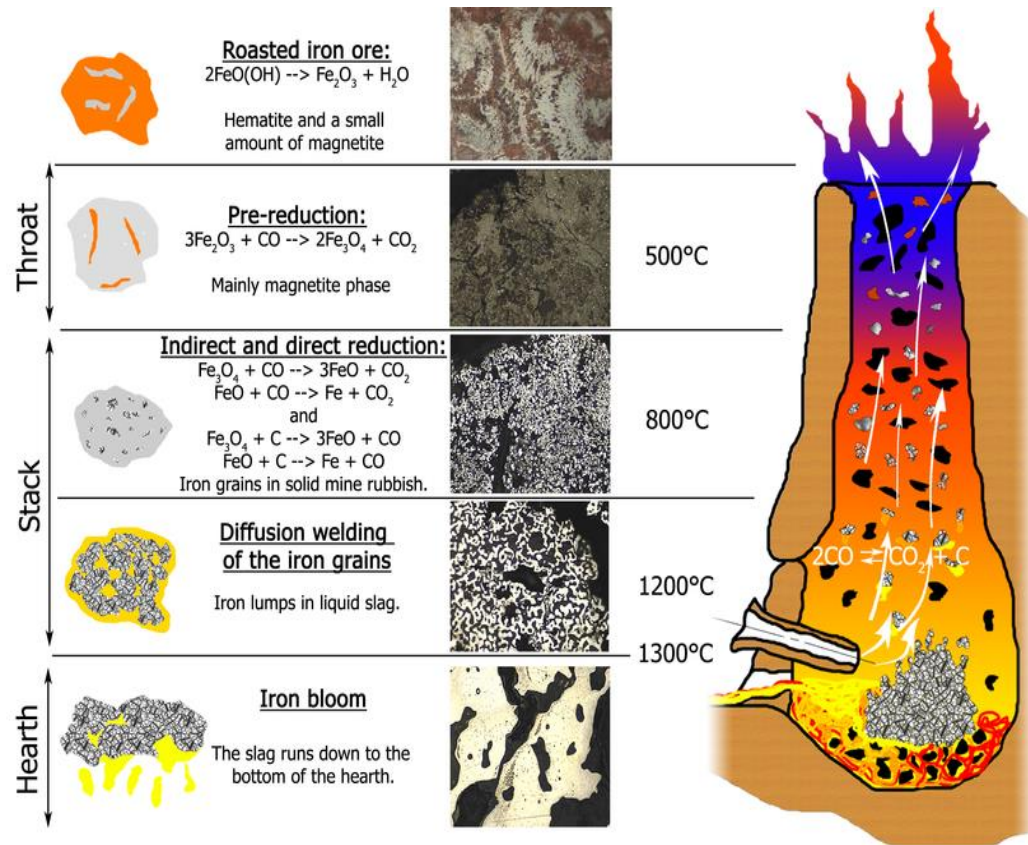
smanjena redukcijska površina



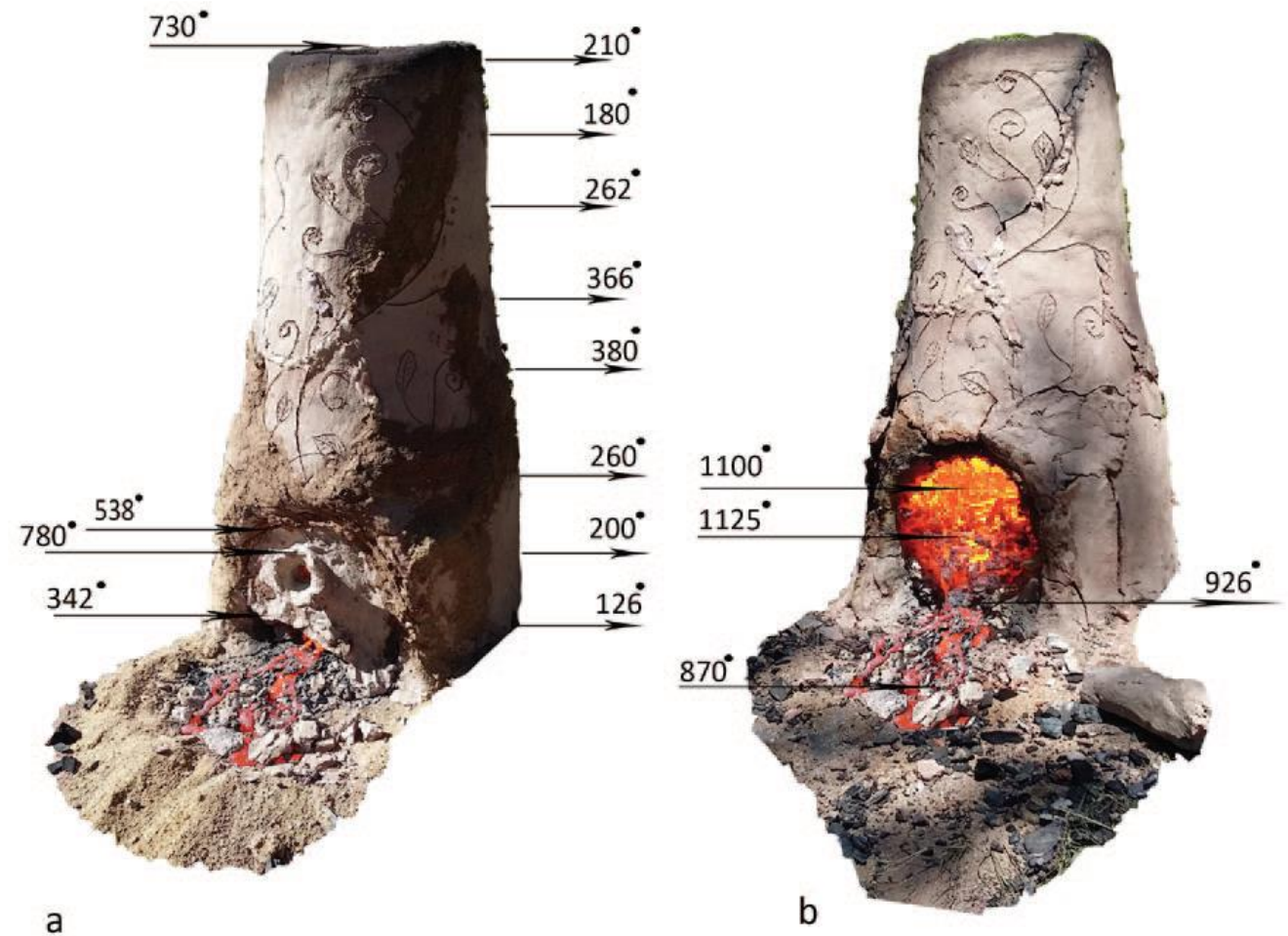
- Pospješuje proces redukcije
- Manji utrošak ugljena – smanjena potrošnja resursa i energije
- Poznavanje karakteristika lokalnih ruda



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



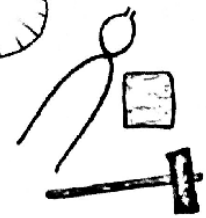
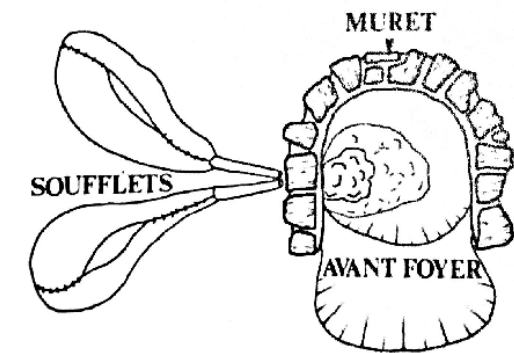
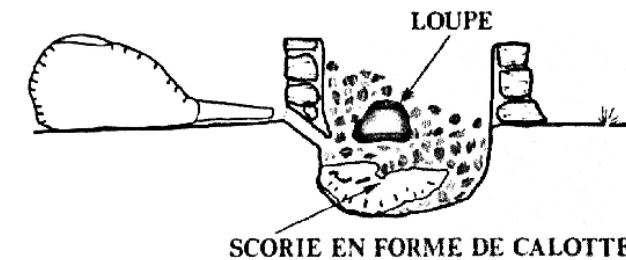
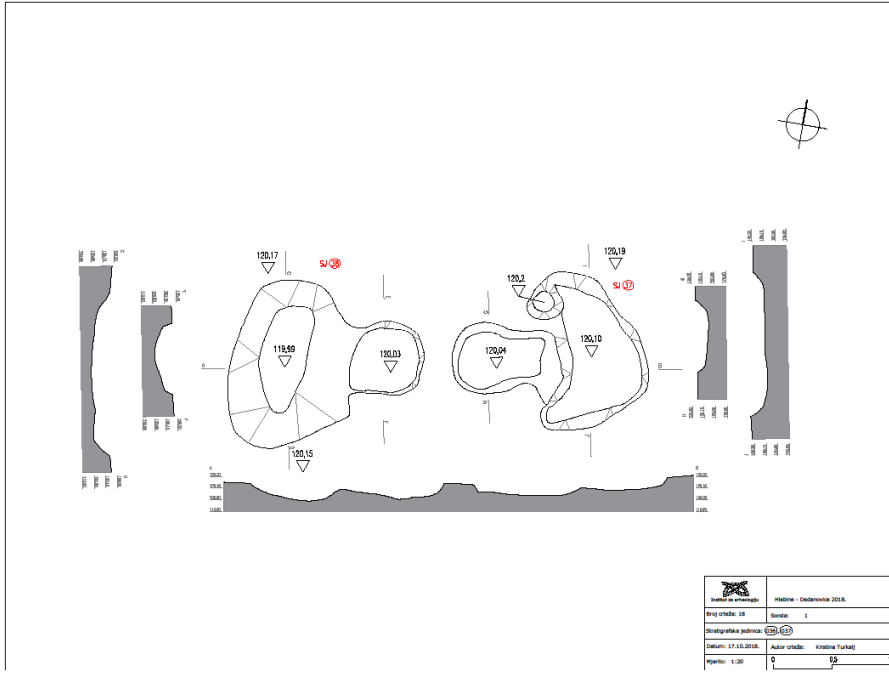
Arheološki zapis

- 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)





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)



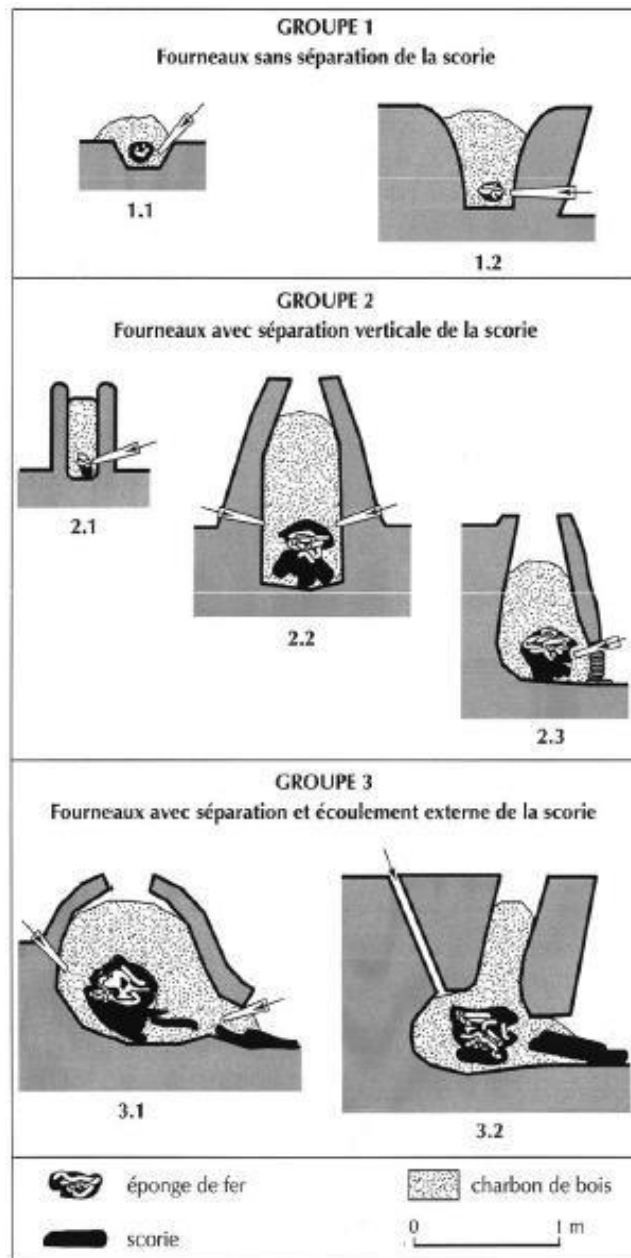
Tipologija peći za direktan proces

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

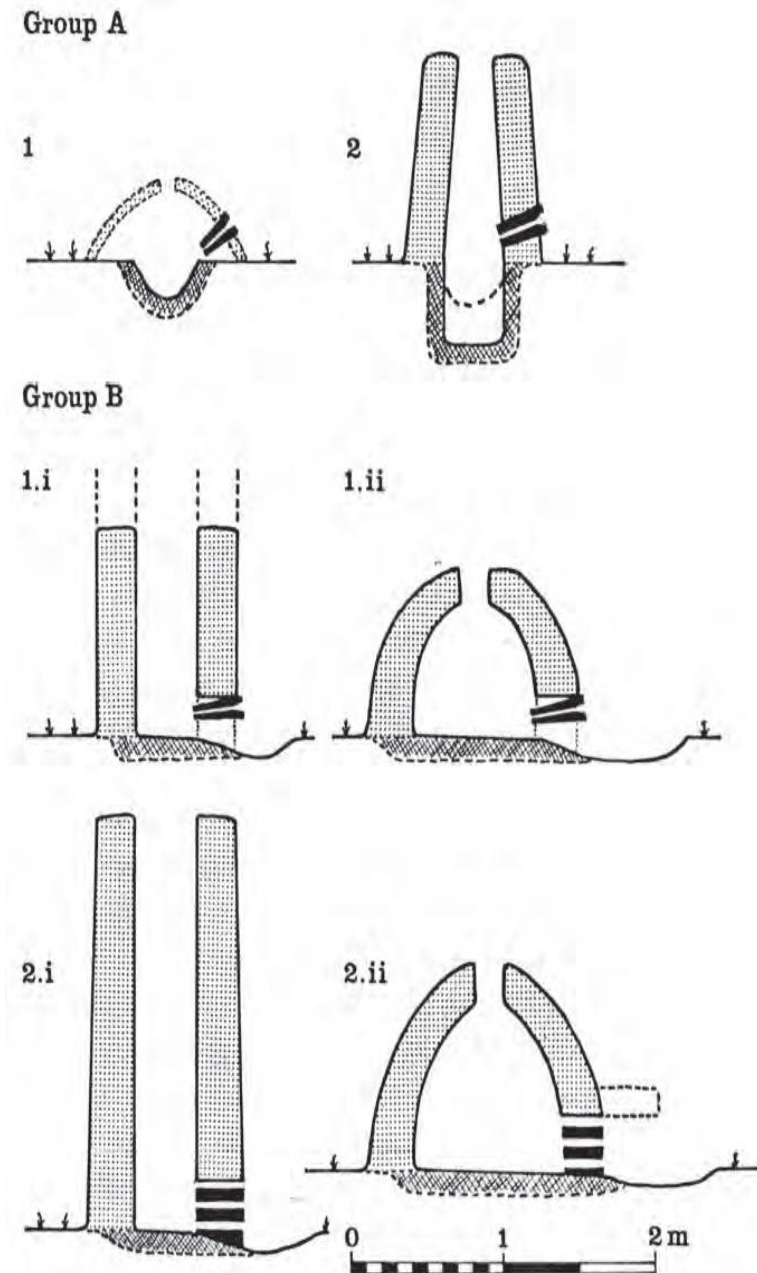
Osnova - funkcionalni parametri:

- 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 stojeće)

- 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. Clere 1981: 57 – 59, fig. 7.

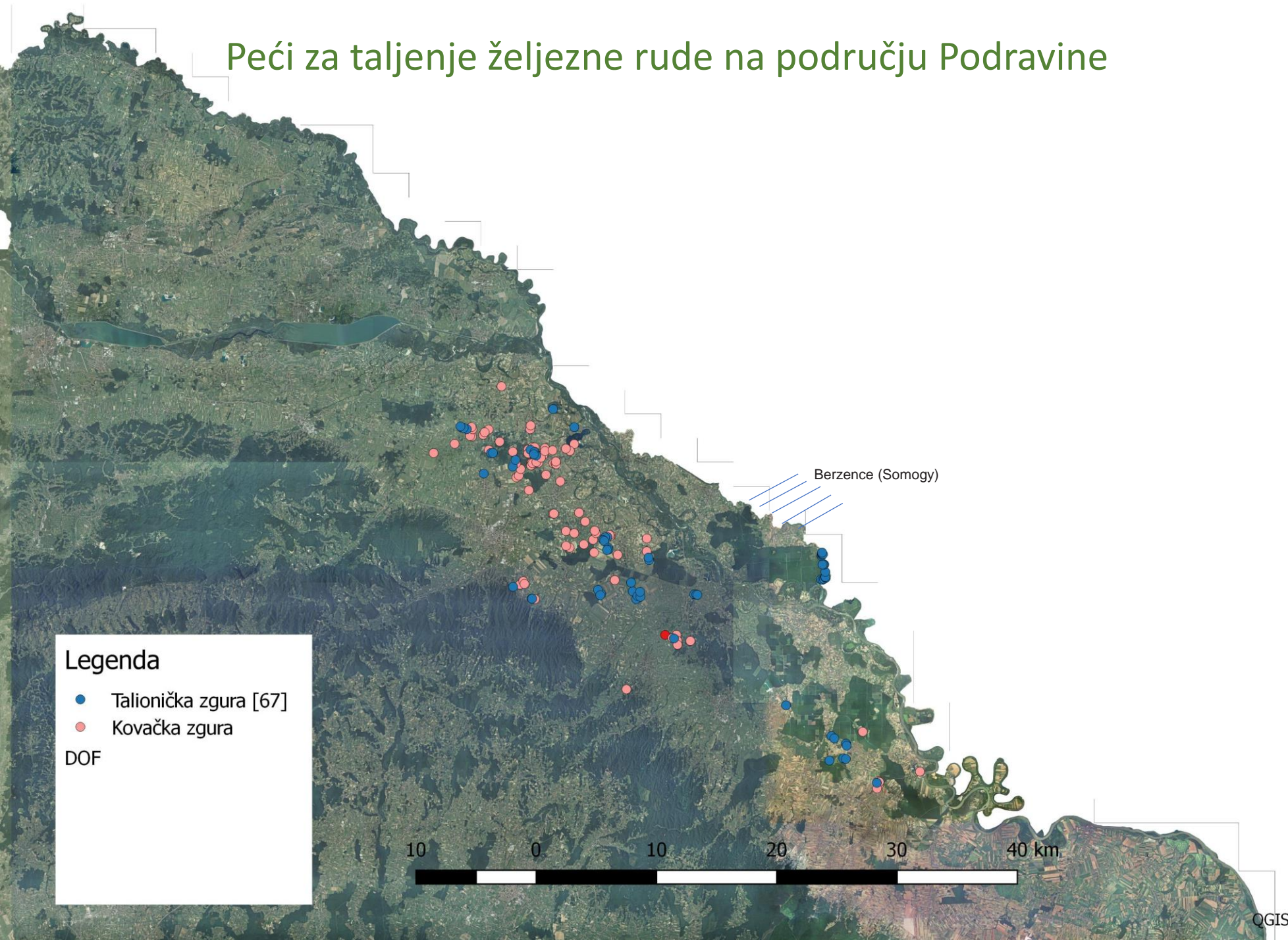
Peći za taljenje željezne rude na području Podravine

Terenski pregled

- 67 položaja – talionička
- 75 položaj - kovačka

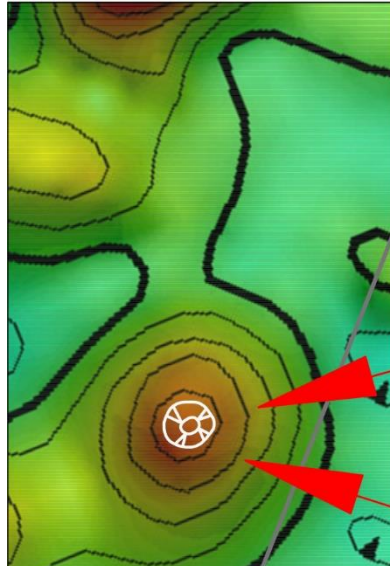
Arheološka iskopavanja :

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

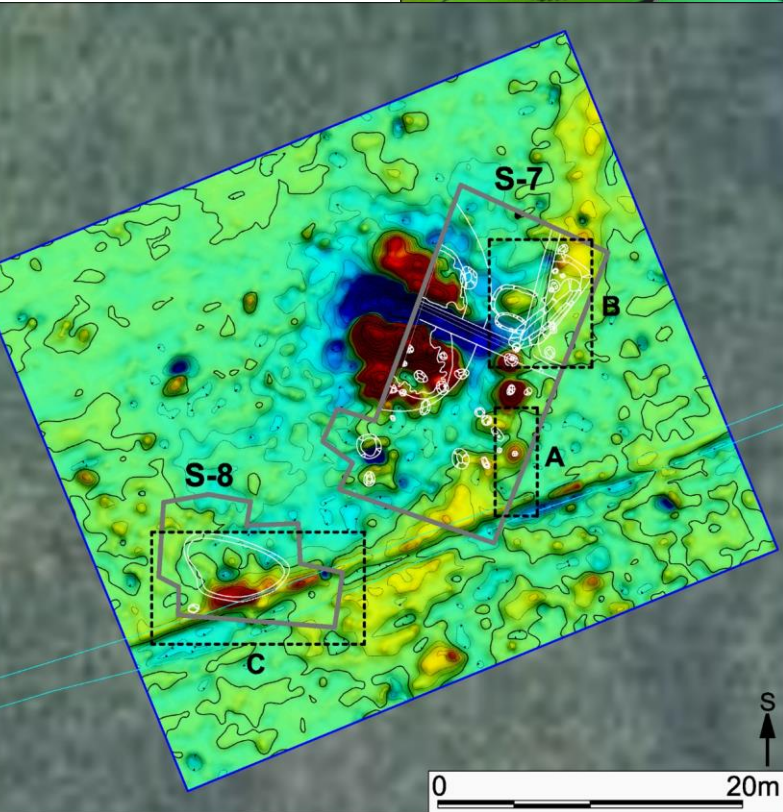


Virje – Sušine

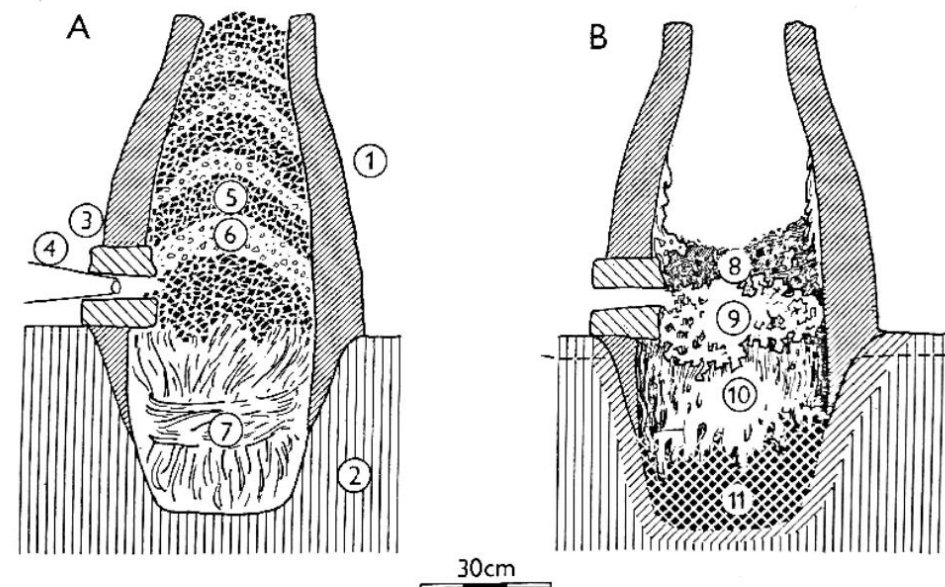
- ostaci četiri peći tzv. jamskog tipa



Stijenka peći s sapnicom (dokumentacija s istraživanja, foto: T.S.Ivančan)



CalAD 390-430 (1 Sigma-68%)
 CalAD 350-530 (2 Sigma – 95%)
 (podaci u Institutu za arheologiju)

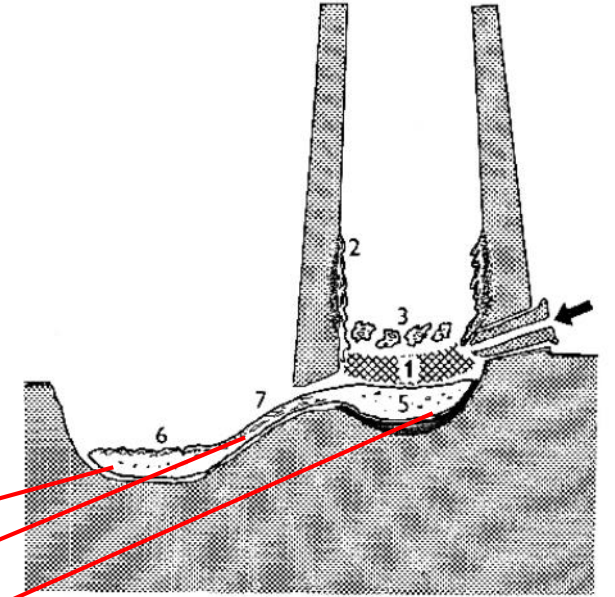
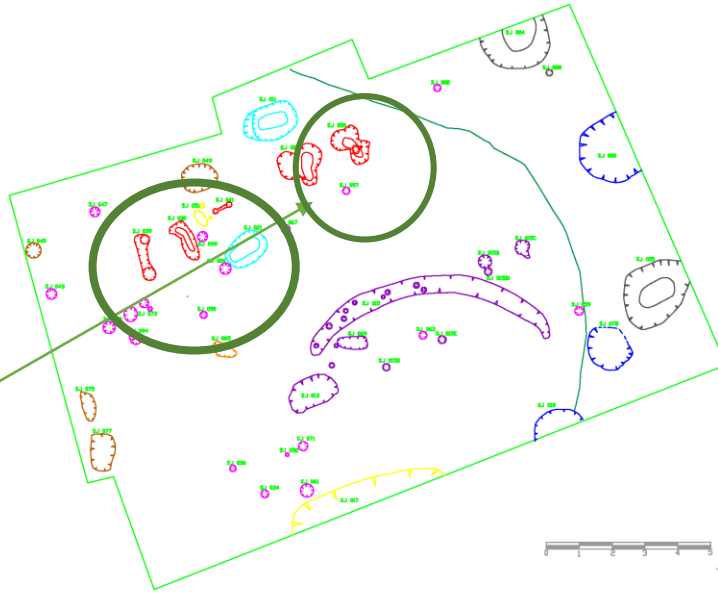


Jamske peći (eng. Slag pit furnace), A) zapuna peći pri početku procesa B) zapuna peći pri kraju procesa taljenja (Pleiner 2000: 150,fig. 35).

Virje – Volarski Breg

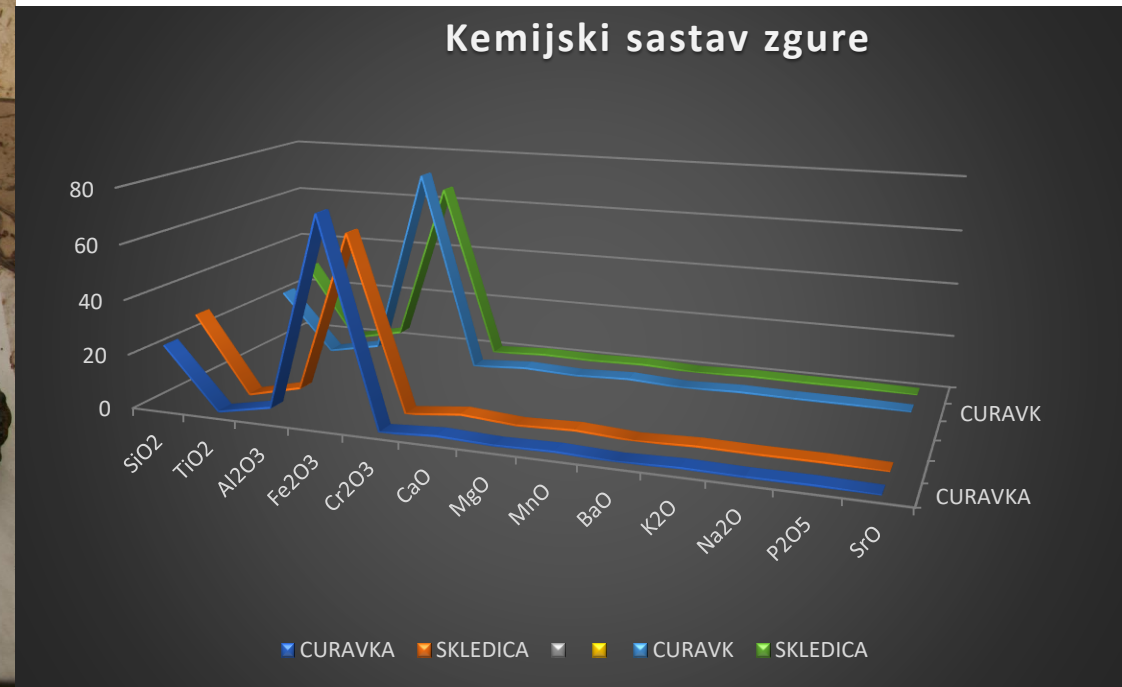
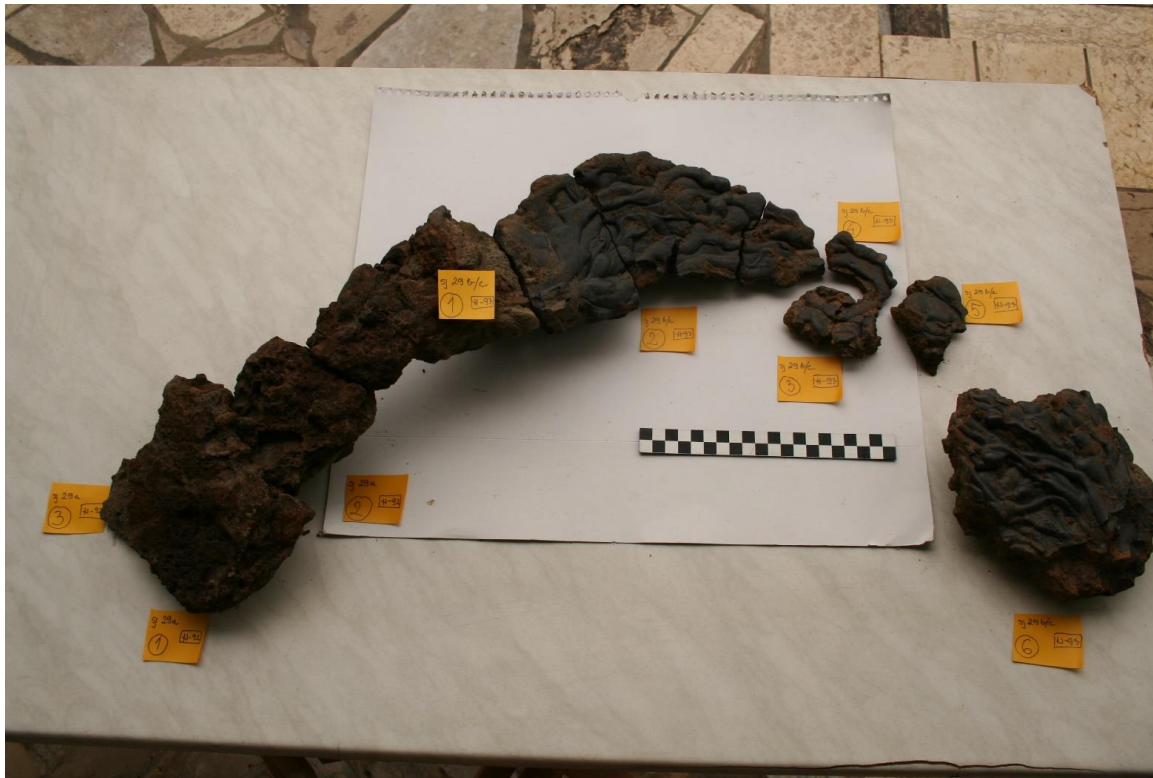
datira u kraj 8. / početak 9.st

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*)

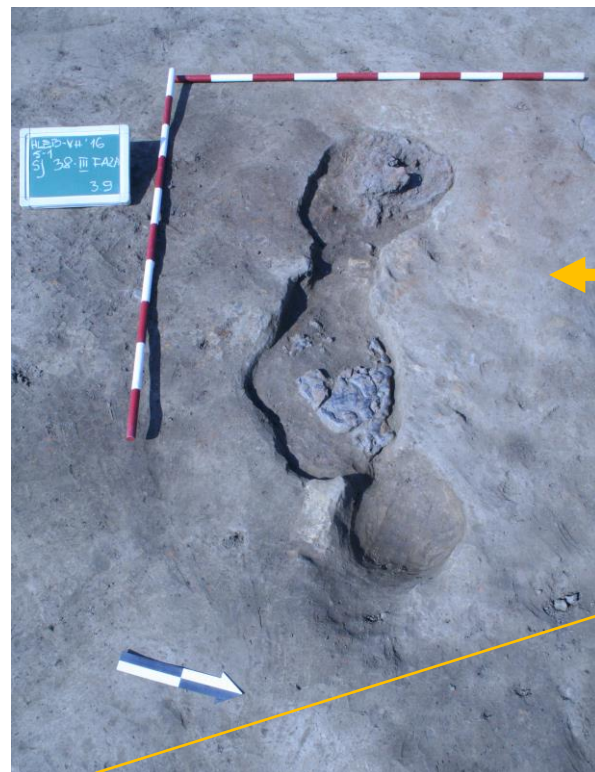


Rezultati
kemijske
analize uzoraka
zgure iz peći
(Met-Solve
Analytical
Services,
Langley 2016)

	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.



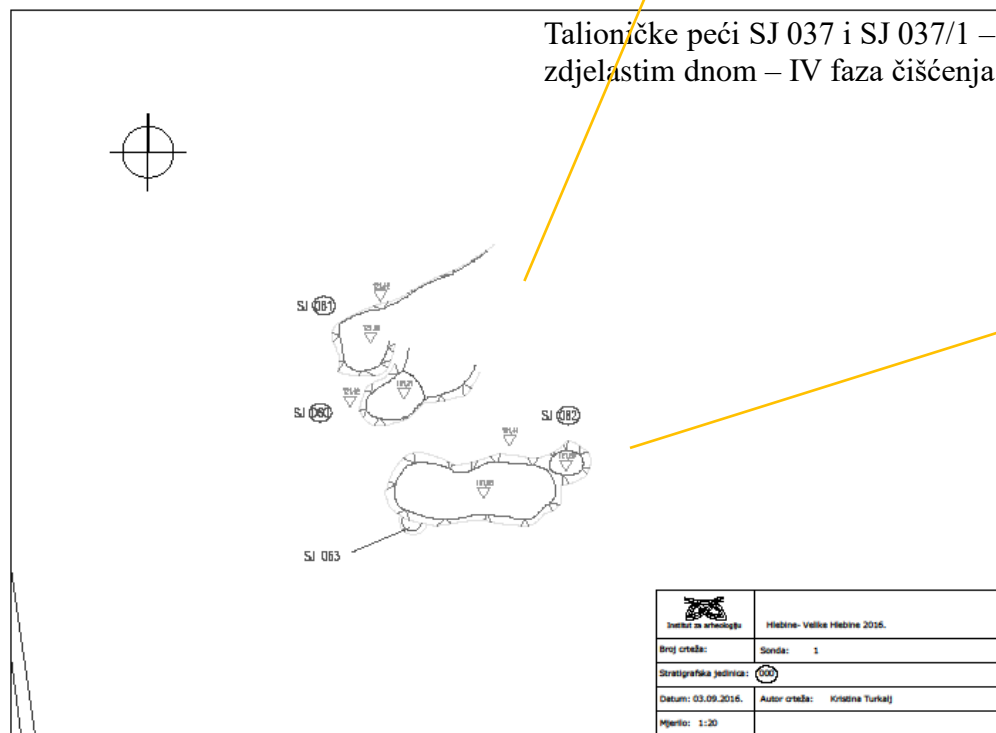
Talioničke peči SJ 037 i SJ 037/1 – ložišta sa zdjelastim dnom – IV faza čišćenja

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

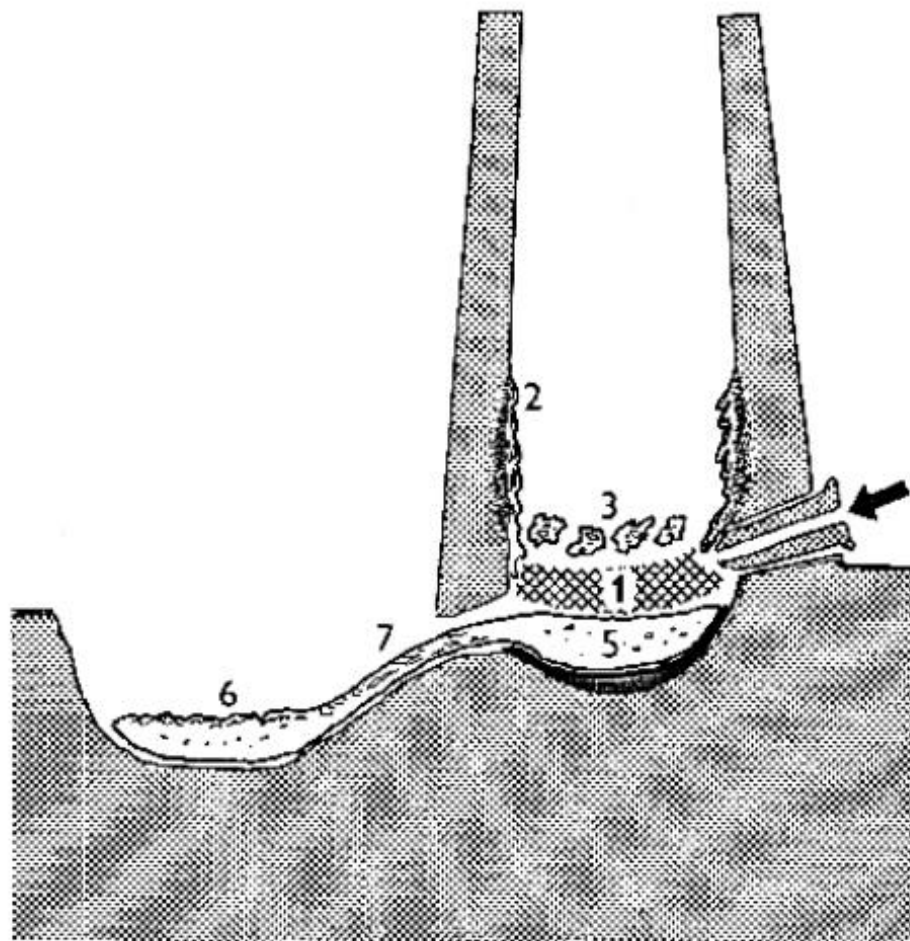
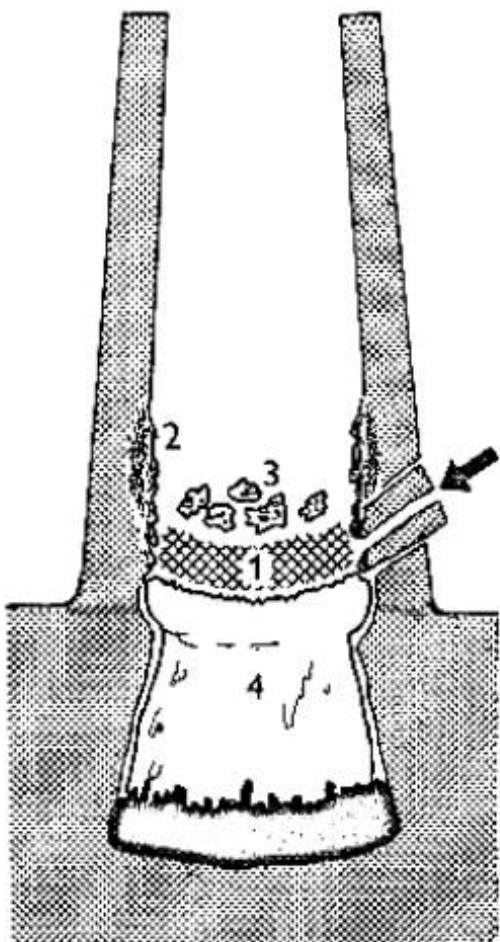
Talionička peč SJ 038 sa zapečenim stijenkama dna nakon uklanjanja zgre iz ložišta i kanalića - IV faza čišćenja (Sekelj Ivančan 2016)



ulomak keramičke sarnice iz SJ 013 (Sekelj Ivančan 2016)



Tlocrt ukopa talioničkih peći (crtež : K. Turkalj)



- promjena tehnološkog rješenja –
jamske peći
Virje – Sušine

peći na istek Hlebine – Velike Hlebine,
poč – ½ 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-filosofske 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., ANDRUSCHKEWITSCH, 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 rudarstvu 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 okolici 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 okolici 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., MUŠIČ, 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 reheologiju, 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 Radoboja 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 tehnologa Republike Srpske, Banja Luka, BiH