

Godišnje izvješće 4 Rezultati

Zagreb, 25.10.2021.

Izradio:
Tomislav Brenko, mag. geol.

Strategija laboratorijskih istraživanja napravljena je prema ciljevima zadanim za četvrtu projektnu godinu projekta „Proizvodnja željeza uz rijeku Dravu u antici i srednjem vijeku: stvaranje i transfer znanja, tehnologija i roba“.

Cilj 1: Definiranje mineraloških i geokemijskih karakteristika različitih tipova željezne zgure s različitih lokaliteta / vremenskih razdoblja

Osnovni cilj laboratorijskih istraživanja u četvrtoj projektnoj godini bio je definirati geokemijske i mineraloške karakteristike različitih tipova arheoloških uzoraka željezne zgure s nekoliko lokaliteta duž Podravine. U tu svrhu, za potrebne analize, pripremljeno je 58 arheoloških uzoraka željezne zgure s vremenski i prostorno različitih lokaliteta (**Tablica 1**). Uzorcima je određen mineraloški sastav korištenjem rendgenske difrakcije na prahu (XRD). Prethodno usitnjeni uzorci željezne zgure snimljeni su pomoću Phillipsovog vertikalnog goniometra (vrste X'Pert) opremljenog s bakrenom cijevi i grafitnim monokromatorom. Prilikom mjerenja korišten je napon od 40 kV i struja jakosti 35 mA s veličinom koraka $0,02^\circ$ 2θ . Uzorci željezne zgure razlikuju se od uzoraka prirodne rude i pržene rude na temelju prisutnosti pojedinih željezovitih minerala, koji nastaju transformacijom goethita i lepidokrokita pri temperaturama iznad 1100°C . Najčešći mineral koji nastaje uslijed te transformacije je fayalit, Fe-silikat (Fe_2SiO_4). Uz njega, unutar zgura se ponekad može pojaviti i wüstit, Fe-oksidi s kemijskom formulom FeO. Usitnjeni uzorci su nakon mineraloške analize pridruženi s 26 uzoraka željezne zgure s lokaliteta Hlebine-Velike Hlebine te su poslani u MSA Labs u Langley, Kanadu gdje im je određen geokemijski sastav korištenjem više različitih analitičkih metoda. Pritom je određen udio glavnih oksida korištenjem masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS), dok su elementi u tragovima i elementi rijetkih zemalja određeni korištenjem ICP-MS-a ili induktivno spregnute plaze s atomskom emisijskom spektrometrijom (ICP-AES). Posebna pozornost posvećena je geokemijskoj mobilizaciji elemenata promatranjem parova elemenata u tragovima. Parovi elemenata poput Ba/Sr, Rb/Cs, Hf/Zr, Th/Zr, Th/Hf, Nb/Ta, La/Ce promatraju se skupa zbog istog broja valentnih elektrona u vanjskoj ljusci i sličnim ionskim polumjerima. To znači da će dva elementa unutar tog para imati sličnu mobilnost, odnosno oba će se ponašati inkompatibilno, odnosno teško će se uklapati u kristalne strukture ili formirati komplekse dok su u tekućem stanju. Elementi unutar jednog para se međusobno ne odvajaju upravo zbog slične inkompatibilnosti. S obzirom na to, željezne zgure koje su nastale unutar istog (ili sličnog) procesa taljenja s obzirom na rudu i recepturu trebali bi imati iste omjere. Ako bi se parovi elemenata u tragovima unutar istih zgura

nastalih sličnom recepturom i korištenjem slične rude prikazali grafički, tada bi takav set podataka trebao pokazivati linearnu regresiju.

Tablica 1. Popis analiziranih arheoloških uzoraka zgure tokom 4. godine projekta.

Lab. broj	Uzorak	Lokalitet	Tip zgure	Sonda	Stratigrafska jedinica	Broj uzorka	U	Kat. oznaka
7633-1	H-VH 1			1	38a	135		15a
7633-2	H-VH 2	Hlebine -		1	38a	133		15a
7635	H-VH 4	Velike		1	37a	144		
7636	H-VH 5	Hlebine		1	37a/1	137		
7650	H-VH 15			1	001/25	3		3ab
7860	V-S 4	Virje-Sušine		7	327	427/1		b
7879	V-VB 3		Zgura s dna peći	3	201		74	5
7880	V-VB 4			3	201		80	1
7881	V-VB 5	Virje -		3	187		54	2
7883	V-VB 7	Volarski		3	001/180		56	2
7885	V-VB 9	breg		3	001/180		56	9
7886	V-VB 10			2a	173		51	1
7892	V-VB 16			1	38	95		2
7900	O 2	Okuje			3170		42	
7634	H-VH 3			1	38b			14
7643	H-VH 8			1				
7648	H-VH 13			1	376/1	140		7
7660	H-VH 23	Hlebine -		2	113	266		14
7659	H-VH 22	Velike		2	113	270		6
7653	H-VH 18	Hlebine		2	109/110	251		1
7661	H-VH 24				45			
7651	H-VH 16			2	97/98	225		15
7655	H-VH 19			2	65/66	169		4
7861	V-S 5			7	327	427/1		B
7986	V-S 20		Ispuštena zgura	7	314	295/1		5
7987	V-S 21			7	317/305			37
7988	V-S 22			7	314	295/7		86
7989	V-S 23	Virje-Sušine		7	314	295/14		116
7991	V-S 26			5	270		125	2
7992	V-S 27			5	217		124	6
7993	V-S 28			5	240		115	2
7994	V-S 29			7	237		126	1
7882	V-VB 6	Virje -		3	001/180		56	2
7890	V-VB 14	Volarski		2a	138 (sjever)	140		1
7891	V-VB 15	breg		2a	138 (sjever)	140		1
7647	H-VH 12			1	5a	128		3

7646	H-VH 11		1	5a	128	1
7640	H-VH 6		1			
7642	H-VH 7		1	7	87	1
7645	H-VH 10	Hlebine - Velike Hlebine	1	7	87	4
7649	H-VH 14		1	48	83	1
7652	H-VH 17		1	31	74	5
7662-1	H-VH 25			45		
7662-2	H-VH 26			45		
7903	H-D 1		1	33A		85 9
7904	H-D 2		1	33A	27	2
7905	H-D 3	Hlebine - Dedanovice	1	31B		63 6
7906	H-D 4		1	33A		57 7 a i b
8080	H-D 5		1			
7854	V-S 2		7	296		
7864	V-S 7		8	318	342	17
8066	V-S 31		7	290		1 i 2
7867	V-S 10		8	315	302	3
7868	V-S 11		8	315	294	10
7869	V-S 12	Virje- Sušine	8	315	294	11
7871	V-S 14		8	315	294	13
7873	V-S 16		8	315	294	
7875	V-S 18		7	314	295	114
7876	V-S 19		10b	436	632	3
7990	V-S 24		7	314	295	59
7877	V-VB 1		3	201		74/1 4
7878	V-VB 2	Virje -	3	201		74/2 1
7884	V-VB 8	Volarski	3	001/180		56 3
7888	V-VB 12	breg	2b	107	114	1
7889	V-VB 13		2a	116	260	1
7901	O 3	Okuje		2309		46

Rezultati cilja 1

Tri tipa zgure koje su analizirane su zgura s dna peći (eng. *furnace bottom slag* – FBS), ispuštena zgura (eng. *tap slag* – TS) i kovačka zgura (eng. *bloom refining slag* – BRS) s lokaliteta Hlebine-Dedanovice, Hlebine-Velike Hlebine, Okuje, Virje-Sušine i Virje-Volarski breg. Različiti tipovi zgure mogu se razlikovati prema morfologiji. Ispuštena zgura je obično visokog sjaja, tamne sive do crne boje, te se na gornjoj površini pojavljuju isprepleteni tokovi koji ukazuju na to da je ovaj tip zgure u jednom trenutku bio u tekućem stanju. Zgura s dna peći često ima konkavan presjek s obzirom da je riječ o tipu zgure koji se nalazi na dnu peći, a na njemu se formira željezni bloom. Kovačka zgura je najčešće plano-konveksnog ili nepravilnog

presjeka, porozna s neravnom površinom. U objedinjenoj **Tablici 2.** prikazan je mineralni sastav pojedinih tipova željezne zgure sa lokaliteta Hlebine-Dedanovice, Hlebine-Velike Hlebine, Okuje, Virje-Sušine i Virje-Volarski breg. Može se primijetiti da svi uzorci sadrže fayalit, što upućuje da su svi prošli kroz proces zagrijavanja gdje su bili izloženi temperaturi iznad 1100 °C, što ukazuje na proces taljenja rude. Uz fayalit, u svim uzorcima je prepoznat kvarc, dok se mineral wüstit također pojavljuje u većini uzoraka. Riječ je o mineralu koji nastaje u određenim uvjetima. Prema nekim autorima kristalizacija wüstita započinje kada je omjer Fe i SiO₂ iznad 1,5, što može upućivati i na određene pravilnosti u sastavu rude. Prisustvo magnetita u nekim ispuštenim zgurama upućuje na nepotpunu redukciju željeza tokom procesa ili na sekundarno formiranje magnetita zbog smanjene količine kisika u talioničkom sustavu. Prisustvo aluminijskih spinela (hercinita) u zguri s lokaliteta Virje-Volarski breg upućuje na mogućnost da je ruda na tom lokalitetu sadržavala više aluminijskih faza, poput plagioklasa ili minerala glina nego na drugim lokalitetima.

Tablica 2. Mineraloška analiza različitih tipova željezne zgure s nekoliko arheoloških lokaliteta u Podravini. Kratice minerala: Ank – ankerit; Dol – dolomit; Fay – fayalit; Gt – goethit; Hem – hematit; Lct – leucit; Lpc – lepidokrokit; Mul – mulit; Pl – plagioklas; Px – piroksen; Spl – spinel; 10Å / 14Å glina – 10 ili 14 Å minerali glina

Lab. broj	Uzorak	Arh. oznaka	Tip zgure	Lokalitet	Fay	Qtz	Gt	Hem	Mag	Wue	Drugi minerali	
7633-1	H-VH 1		Zgura s dna peći	Hlebine - Velike Hlebine	+++	?	?	-	-	+	Spl, Px (?)	
7633-2	H-VH 2				+++	+	-	?	-	-		Pl
7635	H-VH 4				+++	+	-	-	-	++		/
7636	H-VH 5				+++	+	-	-	-	-		Px, 10Å (?)
7650	H-VH 15				+++	+	-	-	-	+		Px (?)
7860	V-S 4			Virje-Sušine	++	+	?	-	-	++		Lct
7879	V-VB 3					+++	+	-	-	++		Spl, Px (?)
7880	V-VB 4					+++	+	+	-	++		Spl, Px (?)
7881	V-VB 5				Virje - Volarski breg	+++	+	-	-	+		Spl, Lct
7883	V-VB 7					+++	?	-	-	-		Spl, Lct
7885	V-VB 9				+++	+	+	-	++		Px (?)	
7886	V-VB 10				++	?	++	+	++		Ank	
7892	V-VB 16				++	++	+	-	+		Pl, 10Å/14Å	
7900	O 2			Okuje	+++	+	+	-	++		Spl, Px, Pl (?)	
7634	H-VH 3		Ispuštena zgura	Hlebine - Velike Hlebine	+++	-	-	-	+	+	Spl	
7643	H-VH 8			+++	?	-	-	-	+		Spl, Dol (?)	
7648	H-VH 13			+++	?	-	-	-	-		Spl, Dol (?)	

7660	H-VH 23		+++	+	+	-	-	?	Pl
7659	H-VH 22		+++	+	-	-	-	-	Px (?)
7653	H-VH 18		+++	?	-	-	-	-	Spl
7661	H-VH 24		+++	?	-	-	-	-	Spl (?)
7651	H-VH 16		+++	+	-	-	-	?	/
7655	H-VH 19		+++	-	-	-	-	+	Spl
7861	V-S 5		+++	+	-	-	-	+	Spl
7986	V-S 20		+++	+	-	-	-	++	Px
7987	V-S 21		+++	?	-	-	-	++	/
7988	V-S 22		+++	+	-	-	-	++	Px (?)
7989	V-S 23	Virje- Sušine	+++	?	-	-	-	-	/
7991	V-S 26		+++	+	-	-	-	+	Spl (?)
7992	V-S 27		+++	+	-	-	-	-	Spl (?), Pl
7993	V-S 28		+++	+	?	+	-	-	Pl, Px (?)
7994	V-S 29		++	+	-	-	-	-	Px, 10Å (?)
7882	V-VB 6	Virje -	+++	?	-	-	-	-	Spl (?)
7890	V-VB 14	Volarski	+++	+	?	-	-	+	Spl
7891	V-VB 15	breg	+++	?	-	-	-	++	Spl
7647	H-VH 12		++	++	+	+	+	++	Pl
7646	H-VH 11		++	++	+	-	+	1 do 2 +	Pl
7640	H-VH 6		++	++	-	+	+	+	Pl (?), 10Å (?) glina
7642	H-VH 7	Hlebine -	++	?	+	-	-	+	Lpc, Pl (?)
7645	H-VH 10	Velike Hlebine	++	?	-	-	-	++	Px (?)
7649	H-VH 14		+++	+				++	Lct
7652	H-VH 17		+++	+	+	-	+	-	/
7662-1	H-VH 25		++	+	+ / ++	?	+	++	Px (?), Pl (?)
7662-2	H-VH 26		++	++	-	-	-	+	Pl, 10Å
7903	H-D 1		+++	?	?	-	+	+	Px (?)
7904	H-D 2	Kovačka zgura	+++	+	-	-	-	++	Px (?), Pl (?)
7905	H-D 3	Hlebine -	++	+	+	-	-	++	10Å, Px, Monticellite
7906	H-D 4	Dedanovice	+++	++	-	-	-	++	Pl
8080	H-D 5		++	+	-	-	-	+++	Px
7854	V-S 2		++	++	+	-	+	++	Pl, Fld (?)
7864	V-S 7		+++	+	?	-	+	+	Lct
8066	V-S 31		+	++	+	-	++	+	Lpc, Mel, 10Å glina
7867	V-S 10		++	+	-	-	-	++	Lpc, Px (?)
7868	V-S 11	Virje- Sušine	++	+	+	+	++	++	Lpc, Px (?)
7869	V-S 12		++	+	+	-	+	++	Lpc, Lct, Px (?)
7871	V-S 14		+	++	+	-	+	+	Lpc, Px (?)
7873	V-S 16		++	++	+	+	++	++	Px
7875	V-S 18		++	+	+	+	++	++	Px

7876	V-S 19		++	++	?	+	++	++	Px (?)
7990	V-S 24		+++	+	?	-	?	++	Pl (?), Taenite
7877	V-VB 1		+++	?	+	-	-	-	Spl, Px (?)
7878	V-VB 2	Virje - Volarski breg	+++	+	?	-	-	++	Spl (?), Px (?)
7884	V-VB 8		-	+	-	+	-	+	Akermanite, Pl, Px (?)
7888	V-VB 12		++	+	+	-	++	++	Lct
7889	V-VB 13		+++	+	+	+	+	++	10Å, Taenite
7901	O 3		Okuje	++	++	-	-	+	++

Sadržaj glavnih oksida ukazuje da se zgure s područja Podravine dominantno sastoje od Fe_2O_3 , SiO_2 i Al_2O_3 . Udio SiO_2 se u svim zgura kreće od 11,25 do 46,65 mas. %, udio Fe_2O_3 se kreće od 21,80 do 66,46 mas. %, dok se udio Al_2O_3 kreće između 2,56 i 10,06 mas. % (**Tablica 3**). Udjeli ostalih glavnih oksida su prosječno zastupljeni s manje od 1 mas. %, osim CaO koji se u jednom uzorku nalazi u udjelu od 25,07 mas. %. Razlog tome može biti i što je prilikom uzorkovanja zahvaćena stijenska peći koja može biti obogaćena karbonatnim materijalima kao vezivom. Zgure s lokaliteta Hlebine-Velike Hlebine i s lokaliteta Hlebine-Dedanovice sadrže najveći udio Fe_2O_3 , a slijede ih uzorci zgure s lokaliteta Virje-Sušine, dok rude s lokaliteta Virje-Volarski breg prosječno sadrže najnižu prosječnu koncentraciju Fe_2O_3 . Udio Al_2O_3 obrnuto je proporcionalan udjelu Fe_2O_3 , što se vidi i po tome da zgure s lokaliteta Virje-Volarski breg imaju najviše udjele aluminijska, dok zgure s lokaliteta Hlebine-Velike Hlebine imaju najniže udjele aluminijska.

Tablica 3. Udjeli glavnih oksida u različitim tipovima zgure s područja Podravine (sve vrijednosti u mas. %).

Lab. broj	Uzorak	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	MnO	CaO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	LOI	Total
7633-1	H-VH 1	25,58	0,22	4,61	65,35	0,64	0,85	1,75	0,74	0,28	0,61	-4,96	95,73
7633-2	H-VH 2	26,72	0,27	4,66	61,17	0,68	0,69	1,45	0,76	0,33	0,66	-1,7	95,74
7635	H-VH 4	22,33	0,21	4,99	62,63	0,53	0,73	2,2	0,97	0,3	0,69	-6,31	89,33
7636	H-VH 5	32,57	0,34	6,13	55,47	0,72	0,76	2,00	1,12	0,47	0,62	-3,72	96,55
7650	H-VH 15	26,64	0,36	5,10	62,68	0,67	0,45	1,66	1,15	0,51	0,74	-3,14	96,88
7860	V-S 11	25,72	0,27	4,59	54,87	0,99	0,53	3,63	2,84	0,34	1,15	-2,08	92,93
7879	V-VB 6	21,19	0,22	5,95	55,57	0,86	1,06	2,64	0,77	0,27	1,11	-3,35	86,35
7880	V-VB 7	18,55	0,16	4,91	53,23	0,54	0,51	1,58	0,68	0,28	0,87	-2,39	78,97
7881	V-VB 8	25,20	0,33	8,03	52,30	1,17	1,36	1,90	0,86	0,38	1,24	-0,52	92,33
7883	V-VB 10	23,76	0,30	7,89	54,49	1,11	0,59	2,26	1,16	0,32	0,92	-3,03	89,85
7885	V-VB 12	14,56	0,12	4,10	61,34	0,51	0,37	1,53	0,61	0,22	0,65	-2,33	81,72
7886	V-VB 13	11,69	0,11	4,34	60,06	0,47	0,31	0,76	0,45	0,10	0,59	4,02	82,93

7892	V-VB 18	27,96	0,27	5,03	56,49	0,69	1,06	1,77	1,09	0,43	0,73	-1,34	94,25
7900	O 2	23,84	0,31	6,55	55,13	0,55	0,71	0,86	0,91	0,16	0,55	-2,79	86,83
7634	H-VH 3	22,52	0,24	4,51	65,36	0,53	0,79	1,09	0,59	0,29	0,67	-5,09	91,55
7643	H-VH 8	25,16	0,23	4,85	63,15	0,57	0,79	1,63	0,77	0,28	0,59	-5,05	93,03
7648	H-VH 13	26,51	0,27	5,49	66,4	0,65	0,96	2,24	0,92	0,45	0,66	-5,97	98,65
7660	H-VH 23	29,84	0,27	5,21	61,13	0,78	2,00	1,99	0,81	0,36	0,83	-1,77	101,55
7659	H-VH 22	26,30	0,22	4,18	66,46	0,81	1,97	1,84	0,67	0,28	0,81	-4,93	98,7
7653	H-VH 18	27,36	0,30	6,01	60,45	0,67	1,00	1,45	0,97	0,39	0,77	-5,69	93,76
7661	H-VH 24	32,57	0,35	6,81	58,85	0,88	1,22	2,51	1,67	0,47	0,68	-4,88	101,23
7651	H-VH 16	27,63	0,28	5,89	59,6	0,6	1,56	2,49	0,99	0,41	0,78	-5,69	94,66
7655	H-VH 19	26,80	0,25	5,36	65,15	0,81	1,82	2,32	0,83	0,38	0,96	-6,07	98,73
7861	V-S 12	25,20	0,19	4,59	54,43	0,52	0,99	1,25	0,82	0,36	0,88	-6,13	83,19
7986	V-S 22	29,19	0,29	5,66	63,12	0,72	1,02	3,03	1,07	0,42	0,94	-5,26	100,32
7987	V-S 23	20,88	0,14	3,74	61,02	0,54	0,64	1,99	0,67	0,29	0,99	-6,35	84,60
7988	V-S 24	25,91	0,19	4,44	61,29	0,70	0,81	3,05	0,97	0,30	0,78	-5,92	92,59
7989	V-S 25	35,41	0,38	7,23	58,03	0,72	1,00	1,87	1,28	0,56	0,52	-5,27	101,83
7991	V-S 28	28,92	0,29	5,72	64,26	0,50	1,09	1,16	0,83	0,47	0,52	-5,77	98,11
7992	V-S 29	37,28	0,38	7,01	55,98	0,70	1,04	1,47	1,08	0,60	0,58	-4,69	101,54
7993	V-S 30	34,05	0,38	6,74	56,91	0,93	1,18	3,08	1,08	0,56	0,51	-3,87	101,66
7994	V-S 31	27,96	0,26	5,45	61,11	0,62	0,92	1,68	0,83	0,44	0,49	-4,28	95,57
7882	V-VB 9	28,57	0,33	7,89	55,80	0,97	1,52	1,86	1,13	0,41	0,66	-5,12	94,16
7890	V-VB 16	25,90	0,25	7,26	53,46	0,79	1,09	1,90	1,12	0,34	0,93	-4,32	88,80
7891	V-VB 17	25,67	0,24	6,68	57,60	0,75	1,26	1,98	1,19	0,36	1,03	-5,36	91,51
7647	H-VH 12	19,79	0,20	3,67	62,64	0,55	0,39	1,65	0,73	0,36	0,92	0,57	91,51
7646	H-VH 11	17,99	0,20	3,32	66,3	0,48	0,35	1,29	0,59	0,37	0,52	-0,69	90,74
7640	H-VH 6	22,23	0,24	4,07	55,86	0,49	0,42	0,97	0,62	0,37	0,6	1,83	87,73
7642	H-VH 7	18,39	0,23	3,62	54,00	0,82	0,32	2,50	1,12	0,29	0,57	2,88	84,77
7645	H-VH 10	19,89	0,23	4,20	57,22	0,66	1,28	5,34	1,18	0,29	0,78	-4,01	87,15
7649	H-VH 14	25,43	0,30	5,35	61,56	0,92	0,45	3,88	1,42	0,46	0,71	-2,85	97,68
7652	H-VH 17	17,85	0,13	2,95	60,8	0,37	0,32	1,67	0,66	0,29	0,83	-2,80	83,1
7662-1	H-VH 25	16,63	0,14	3,64	48,98	0,57	0,21	2,27	0,66	0,22	0,94	4,20	78,49
7662-2	H-VH 26	32,38	0,46	6,74	50,7	0,96	0,14	2,43	1,33	0,61	0,85	0,61	97,25
7903	H-D 1	28,36	0,28	5,57	58,61	0,84	1,16	2,84	1,33	0,45	0,63	-3,97	96,19
7904	H-D 2	21,87	0,16	4,41	54,13	0,73	0,85	1,68	0,80	0,30	0,49	-4,64	80,85
7905	H-D 3	24,88	0,27	4,50	56,20	1,04	1,01	7,19	1,17	0,32	1,01	-2,73	94,96
7906	H-D 4	26,63	0,31	5,70	61,69	0,82	0,80	1,86	1,03	0,46	0,49	-4,93	94,93
8080	H-D 5	20,60	0,16	3,57	59,69	0,75	1,01	4,41	1,19	0,29	0,85	-5,08	87,52
7854	V-S 9	14,22	0,09	2,56	55,33	0,56	0,43	2,51	0,68	0,21	0,66	-4,28	73,01
7864	V-S 13	22,53	0,22	4,50	55,65	0,61	0,56	1,95	1,19	0,29	1,93	-1,61	87,88
8066	V-S 10	18,35	0,10	2,78	48,32	0,39	0,27	1,18	0,64	0,29	0,66	0,13	73,15
7867	V-S 14	17,19	0,14	3,54	56,84	0,56	0,96	2,86	0,92	0,24	1,54	-2,24	82,61
7868	V-S 15	20,77	0,16	3,60	56,18	0,53	0,40	1,90	1,16	0,31	0,99	0,07	86,11
7869	V-S 16	21,19	0,19	3,83	55,25	0,70	0,50	2,62	1,62	0,30	0,76	0,00	87,02
7871	V-S 17	21,59	0,21	3,93	54,93	0,61	0,64	2,31	0,74	0,28	1,39	4,76	91,47

7873	V-S 18	23,27	0,20	3,50	59,48	0,47	0,32	0,96	0,63	0,36	0,77	-0,64	89,37
7875	V-S 20	15,30	0,10	2,71	50,26	0,45	0,29	1,85	0,67	0,21	1,27	2,62	75,76
7876	V-S 21	18,10	0,10	2,65	50,26	0,57	0,34	2,24	0,75	0,23	1,61	1,36	78,25
7990	V-S 26	23,91	0,21	3,99	61,55	0,67	0,41	2,66	1,44	0,37	0,69	-3,67	92,28
7877	V-VB 4	23,65	0,30	7,39	54,93	0,94	0,59	2,31	1,11	0,30	1,04	1,25	93,88
7878	V-VB 5	16,75	0,14	4,90	51,05	0,60	0,50	1,82	0,69	0,21	0,87	-2,14	75,43
7884	V-VB 11	36,36	0,44	10,06	21,80	1,51	1,91	25,07	1,36	0,46	1,96	0,27	101,42
7888	V-VB 14	19,45	0,21	6,51	46,02	0,64	0,26	2,25	1,27	0,25	1,17	6,06	84,14
7889	V-VB 15	21,36	0,18	5,61	51,45	0,70	0,33	1,71	1,06	0,34	1,07	-1,52	82,34
7901	O 3	18,40	0,16	5,33	48,41	0,52	0,31	1,00	1,47	0,13	0,72	-4,04	72,46

Osim glavnih oksida, određeni su udjeli elemenata u tragovima i elemenata rijetkih zemalja (Tablica 4).

Tablica 4. Udjeli elemenata u tragovima i elemenata rijetkih zemalja u zgura s područja Podravine (sve vrijednosti izražene u ppm).

Uzorak	As	Ba	Ce	Cs	Dy	Er	Eu	Ga	Gd	Hf	Ho	La	Li	Lu	Mo	Nb	Nd	Pr	Rb	S	Sc	Sm	Sr	Ta	Tb	Th	Tl	Tm	U	V	Y	Yb	Zr
H-VH 4	43.80	292.40	44.40	0.89	3.41	2.15	0.95	3.80	3.98	1.60	0.67	21.50	6.40	0.34	3.80	4.20	21.80	5.73	20.90	0.03	6.50	4.47	61.60	1.00	0.64	5.99	0.02	0.31	3.18	135.00	20.30	2.07	63.00
H-VH 5	86.50	269.90	44.60	1.04	3.51	2.05	0.97	5.50	3.90	2.30	0.70	21.10	7.70	0.33	4.85	6.00	21.70	5.51	24.90	0.04	6.30	4.39	58.90	1.10	0.65	6.11	0.09	0.31	3.19	186.00	19.30	1.90	85.00
H-VH 7	6.40	297.80	61.60	1.25	5.44	3.30	1.35	5.30	5.76	1.80	1.07	29.20	7.10	0.56	2.80	4.10	30.90	7.62	28.80	0.02	8.00	6.59	72.70	1.10	0.93	7.93	0.02	0.50	4.29	244.00	32.70	3.41	65.00
H-VH 9	39.70	377.60	59.40	1.50	4.70	2.76	1.29	6.00	5.17	2.80	0.96	28.20	10.70	0.43	1.29	7.20	30.00	7.41	36.30	0.03	7.70	6.23	92.90	2.00	0.87	8.57	0.07	0.41	4.27	164.00	26.70	2.75	114.00
V-S 11	34.10	526.90	44.00	1.10	3.03	1.74	0.76	5.80	3.14	2.70	0.60	21.30	11.4	0.30	4.57	7.80	18.60	4.93	49.10	0.03	5.5	3.39	88.70	0.40	0.53	5.17	0.05	0.28	1.86	69	18.50	1.78	97
V-VB 6	11.60	518.80	61.00	1.69	4.38	2.62	1.10	6.60	4.61	2.20	0.89	29.30	11.5	0.45	3.49	6.20	26.10	6.86	28.30	0.03	8.0	5.12	63.60	0.20	0.76	7.22	0.07	0.41	2.62	102	27.00	2.73	73
V-VB 7	107.10	330.20	51.10	1.48	3.78	2.14	0.91	6.20	4.05	1.70	0.72	24.80	11.0	0.34	12.77	4.60	22.10	5.69	24.10	0.02	6.4	4.10	47.00	0.10	0.67	5.94	0.05	0.34	1.57	61	22.40	1.94	61
V-VB 8	117.80	526.50	65.50	2.70	4.63	2.64	1.11	8.50	5.02	2.30	0.92	31.70	15.5	0.44	5.59	8.70	28.20	7.29	38.90	0.02	10.4	5.42	56.60	0.70	0.79	8.77	0.09	0.42	2.52	98	27.70	2.72	86
V-VB 10	74.90	410.00	57.30	2.82	4.26	2.47	1.07	9.10	4.64	2.40	0.86	28.60	20.1	0.42	10.31	8.30	25.60	6.67	49.00	0.02	9.6	4.86	69.30	0.50	0.75	9.11	0.06	0.39	1.75	89	25.90	2.50	86
V-VB 12	668.40	237.10	36.20	0.92	2.60	1.50	0.66	5.30	2.74	1.50	0.52	17.10	10.0	0.26	29.23	3.40	15.90	4.11	21.00	0.06	5.6	2.94	41.80	0.10	0.44	4.66	0.03	0.24	1.19	49	15.20	1.52	50
V-VB 13	1601.70	145.20	29.90	0.96	1.94	1.15	0.56	6.50	2.34	1.10	0.40	14.70	10.4	0.17	32.88	3.30	13.50	3.52	16.70	0.04	5.0	2.38	21.60	0.10	0.38	4.79	0.04	0.18	1.02	35	11.50	1.10	36
V-VB 18	106.50	697.80	45.80	1.65	3.21	1.74	0.77	7.70	3.35	2.50	0.63	21.90	12.1	0.29	16.82	9.20	19.20	5.10	35.20	0.03	6.1	3.71	83.70	0.50	0.55	5.11	0.08	0.29	2.53	75	18.20	1.83	91
OK 2	3.20	284.40	78.60	2.63	7.33	4.32	1.58	8.40	7.74	2.90	1.47	31.00	18.4	0.57	2.98	7.50	31.90	7.97	37.00	0.04	13.5	6.92	51.20	1.50	1.19	6.69	0.07	0.60	10.69	271	48.70	3.65	99
H-VH 6	16.50	286.30	62.20	1.08	5.57	3.62	1.46	5.40	6.21	1.80	1.20	29.30	8.30	0.63	4.72	4.40	31.10	7.45	23.80	0.03	8.20	6.47	53.40	0.90	1.01	7.89	0.05	0.51	2.03	209.00	37.00	3.45	58.00
H-VH 8	4.60	346.60	51.50	1.05	4.13	2.53	1.14	4.40	4.55	1.90	0.80	25.30	8.10	0.40	1.45	4.20	25.70	6.36	23.80	0.03	7.00	5.23	69.70	0.90	0.78	7.03	<0.02	0.36	3.75	143.00	23.90	2.40	70.00
H-VH 11	5.20	413.70	57.90	1.09	4.48	2.68	1.23	4.30	5.12	2.40	0.89	28.00	8.90	0.44	0.85	6.30	29.20	7.15	25.50	0.03	7.50	5.89	85.50	1.40	0.85	7.57	<0.02	0.39	4.20	173.00	26.50	2.70	93.00
H-VH 23	22.90	710.90	72.20	1.44	5.89	3.69	1.58	6.00	6.20	2.10	1.24	33.30	12.00	0.67	2.15	5.60	34.00	8.18	33.00	0.02	10.20	7.04	93.50	0.70	1.11	7.91	0.07	0.53	1.70	221.00	39.10	3.84	84.00
H-VH 24	3.90	563.80	60.50	1.03	5.10	3.36	1.29	4.60	5.59	1.70	1.10	29.10	9.40	0.60	1.71	4.10	29.70	7.09	23.50	0.02	9.90	6.02	76.20	0.70	0.89	6.70	0.03	0.49	1.82	245.00	35.30	3.30	68.00
H-VH 25	11.60	436.40	78.90	1.35	6.42	4.06	1.72	5.40	7.25	2.50	1.37	36.10	12.70	0.65	1.24	7.20	37.50	9.05	31.50	0.03	10.20	7.93	71.50	1.50	1.19	8.77	<0.02	0.59	3.32	253.00	42.50	4.09	103.00
H-VH 26	13.80	671.40	71.80	1.88	5.52	3.42	1.45	6.00	6.10	2.50	1.13	33.40	14.80	0.51	0.95	7.40	34.80	8.79	55.30	0.02	8.80	7.08	98.50	0.90	1.06	9.36	0.02	0.49	4.73	184.00	33.00	3.36	105.00
H-VH 27	2.70	889.50	80.10	1.67	5.71	3.43	1.58	5.50	6.54	2.30	1.15	36.00	9.40	0.55	1.09	7.00	36.10	9.02	35.50	0.02	8.20	7.36	93.60	1.30	1.01	7.51	<0.02	0.50	4.82	206.00	35.10	3.40	102.00
H-VH 28	6.70	920.30	90.40	1.39	7.32	4.57	2.01	4.90	8.39	1.90	1.59	42.40	10.70	0.77	1.19	5.20	42.90	10.51	26.40	0.02	10.50	9.01	95.20	0.90	1.36	9.29	<0.02	0.69	3.09	243.00	46.50	4.50	79.00
V-S 12	1.80	540.10	55.90	1.43	3.83	2.19	1.00	4.70	4.12	2.10	0.77	27.20	10.4	0.37	2.79	6.10	23.00	6.02	27.60	0.03	6.1	4.35	64.40	0.40	0.66	5.64	<0.02	0.33	3.31	165	23.40	2.15	82
V-S 22	2.30	621.00	64.70	1.57	5.09	3.32	1.17	6.10	5.84	1.90	1.04	33.10	10.1	0.53	1.55	5.70	27.00	7.11	33.70	0.03	9.1	5.43	107.00	0.90	0.85	7.08	0.03	0.47	3.15	177	35.50	3.21	73
V-S 23	14.70	311.30	46.20	1.16	3.64	2.33	0.89	6.30	4.24	1.60	0.77	22.40	7.5	0.40	8.80	4.70	20.50	5.24	24.60	0.03	5.9	4.00	68.00	1.60	0.62	5.37	0.03	0.33	3.22	123	24.80	2.40	65
V-S 24	4.00	305.20	53.60	0.71	4.42	2.78	1.03	4.60	4.84	1.60	0.89	25.80	7.5	0.46	1.21	5.10	23.50	6.05	17.50	0.03	6.5	4.58	80.60	1.40	0.76	5.85	<0.02	0.39	3.95	134	27.60	2.94	59
V-S 25	2.50	574.10	89.60	2.20	6.56	3.96	1.68	5.90	7.36	3.10	1.35	40.10	11.6	0.66	0.46	7.50	36.30	9.32	41.30	0.03	10.3	7.18	90.30	1.20	1.12	8.48	<0.02	0.57	3.58	158	42.90	4.09	108
V-S 28	5.90	974.60	74.90	1.65	5.01	3.01	1.34	7.90	5.90	2.60	1.02	36.00	7.5	0.45	7.32	6.20	32.10	8.05	34.50	0.02	7.0	6.08	67.00	1.30	0.88	6.53	0.04	0.41	2.24	114	31.30	2.84	88
V-S 29	3.00	698.70	83.80	2.08	6.37	3.91	1.62	8.40	7.13	3.20	1.31	39.80	10.9	0.58	0.64	7.70	35.90	9.18	44.40	0.02	9.0	7.31	89.10	1.00	1.05	8.13	0.06	0.54	4.08	135	38.00	3.71	109
V-S 30	34.80	724.80	79.50	1.75	5.66	3.22	1.48	6.50	6.61	3.00	1.11	37.80	10.2	0.48	0.93	7.20	33.30	8.78	36.90	0.03	8.7	6.74	102.00	1.10	0.94	7.87	0.04	0.46	2.35	110	33.50	3.12	101
V-S 31	48.70	637.80	60.90	1.63	4.23	2.43	1.15	7.40	4.97	2.20	0.86	29.30	9.9	0.38	4.41	5.40	25.70	6.78	30.50	0.02	6.7	5.12	72.30	1.40	0.74	6.20	0.06	0.37	2.00	89	25.60	2.40	76
V-VB 9	6.10	1018.10	79.70	2.90	5.39	2.98	1.41	6.90	5.93	3.00	1.05	39.20	17.0	0.50	1.29	9.70	34.20	8.94	44.80	0.03	10.0	6.18	84.10	0.60	0.97	8.68	0.03	0.48	2.50	94	32.70	2.98	99
V-VB 16	14.50	566.90	65.00	2.54	4.55	2.69	1.14	7.10	5.02	2.30	0.96	31.40	15.6	0.47	2.07	7.50	28.70	7.29	39.70	0.03	8.8	5.58	71.70	0.40	0.84	8.30	0.06	0.43	2.75	90	28.30	2.56	84
V-VB 17	7.10	645.40	65.60	2.40	4.67	2.63	1.18	6.90	4.97	2.20	0.89	31.60	13.8	0.46	2.30	7.10	27.80	7.29	37.60	0.03	8.3	5.29	75.50	0.30	0.83	7.47	0.04	0.41	2.75	85	27.60	2.64	78
H-VH 12	372.00	238.20	32.90	0.83	2.61	1.55	0.64	6.10	2.90	1.50	0.50	16.30	7.30	0.27	11.38	4.70	15.90	4.10	22.30	0.04	4.50	3.29	61.30	1.00	0.49	4.74	0.08	0.24	1.97	143.00	15.40	1.58	66.00
H-VH 13	276.20	173.90	36.50	0.77	3.25	2.06	0.82	4.80	3.48	1.90	0.68	17.90	7.30	0.35	10.82	4.50	18.30	4.49	19.20	0.04	5.00	3.90	48.80	0.90	0.56	5.41	0.06	0.30	2.58	185.00	20.10	2.05	64.00
H-VH 14	177.30	217.20	44.70	1.21	4.09	2.64	1.01	6.30	4.62	2.30	0.85	22.40	8.20	0.45	9.00	5.30	23.70	5.76	29.50	0.06	5.90	4.86	56.00	1.00	0.74	6.54	0.10	0.37	3.15	234.00	25.90	2.62	89.00
H-VH 15	748.40	250.90	32.50																														

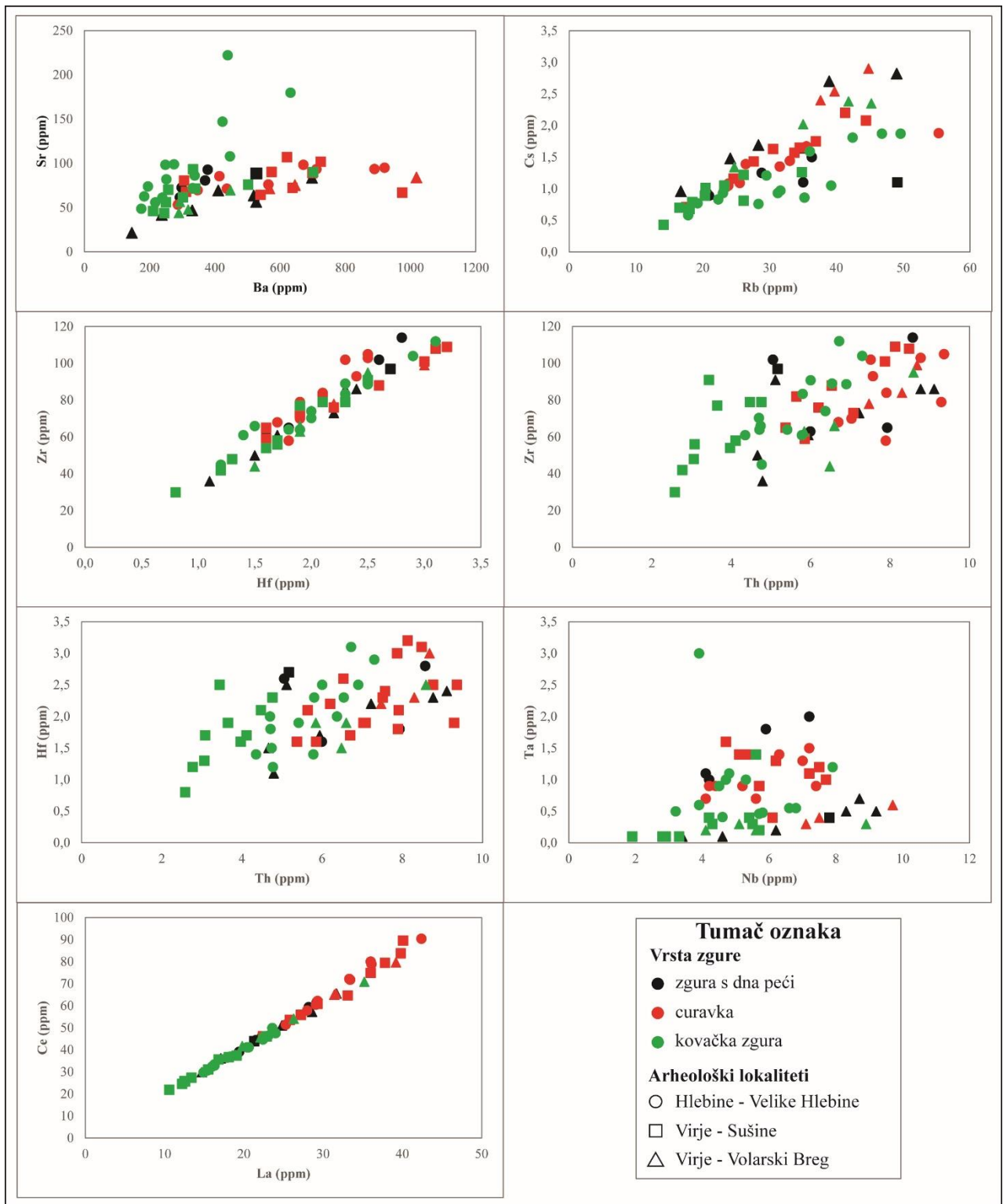
TransFER



H-D 7	15.20	560.7	36.8	1.02	2.76	1.87	0.71	4.7	3.12	0.9	0.61	18.0	10.0	0.30	4.17	4.1	15.9	4.01	28.4	0.04	6.7	2.93	232.8	1.1	0.44	4.73	0.04	0.27	1.57	62	20.2	1.72	33
H-D 8	10.80	441.6	45.7	1.85	3.30	2.09	0.78	7.8	3.74	2.4	0.70	23.0	13.6	0.36	6.09	6.4	18.6	4.99	39.0	0.03	7.4	3.76	86.7	1.3	0.54	6.24	0.08	0.30	1.74	139	23.2	2.08	86
H-D 9	19.20	565.9	34.2	0.97	2.64	1.70	0.62	4.9	2.94	1.4	0.58	17.2	7.5	0.29	6.60	3.6	14.3	3.71	28.9	0.04	5.5	2.78	157.9	1.2	0.44	4.18	<0.02	0.25	1.57	220	18.9	1.66	50
V-S 9	2208.20	256.90	21.90	0.43	1.74	1.01	0.41	3.90	1.76	0.80	0.34	10.60	6.5	0.16	35.51	1.90	10.00	2.45	14.10	0.05	3.0	2.01	70.30	<0,1	0.29	2.58	0.03	0.16	0.99	32	9.70	1.07	30
V-S 13	21.20	524.50	59.90	0.92	4.99	3.05	1.13	5.70	5.19	1.80	1.01	28.10	11.1	0.52	3.43	6.40	26.20	6.63	25.60	0.04	7.1	5.10	82.20	0.30	0.83	6.15	0.06	0.50	2.13	105	31.00	3.00	70
V-S 10	1242.00	210.30	25.70	0.89	1.85	1.13	0.45	4.30	2.09	1.70	0.38	12.60	7.7	0.20	27.58	3.30	11.40	3.02	20.30	0.09	3.5	2.10	46.20	<0,1	0.33	3.08	0.07	0.19	0.90	37	11.80	1.09	56
V-S 14	44.20	701.50	37.40	0.79	2.55	1.40	0.66	5.40	2.61	1.70	0.49	19.10	9.3	0.23	10.81	4.30	15.90	4.23	18.40	0.03	4.0	2.94	90.10	0.30	0.44	4.11	0.05	0.23	1.89	65	14.50	1.38	58
V-S 15	551.30	301.80	35.70	1.22	2.40	1.38	0.58	5.50	2.50	1.60	0.49	16.80	8.3	0.23	22.89	4.20	15.30	3.91	26.10	0.05	4.4	2.70	61.60	0.40	0.40	3.97	0.04	0.22	1.15	43	14.20	1.39	54
V-S 16	446.10	339.60	46.10	1.26	3.24	1.81	0.76	4.40	3.40	2.30	0.61	22.90	8.1	0.32	17.43	5.40	18.60	4.96	34.80	0.04	5.0	3.47	71.60	0.40	0.55	4.76	<0.02	0.30	1.76	124	20.50	1.70	79
V-S 17	489.50	501.90	31.10	1.05	2.10	1.24	0.50	5.90	2.23	1.90	0.44	15.50	9.2	0.20	29.09	5.70	12.80	3.47	23.20	0.06	4.3	2.45	76.00	0.20	0.35	3.65	0.08	0.20	1.50	163	12.70	1.21	77
V-S 18	263.00	244.50	27.40	1.01	1.99	1.10	0.46	5.30	2.02	2.50	0.41	13.40	8.5	0.21	11.97	5.50	11.80	3.13	20.40	0.06	3.8	2.22	43.80	0.30	0.33	3.44	0.09	0.19	0.96	36	11.30	1.23	91
V-S 20	574.70	249.50	25.90	0.70	1.76	1.03	0.44	4.00	1.92	1.30	0.33	12.50	6.6	0.16	23.63	2.90	11.00	2.93	16.50	0.05	3.4	2.05	56.30	<0,1	0.29	3.06	0.04	0.17	0.92	35	10.00	0.96	48
V-S 21	570.60	249.20	24.60	0.68	1.74	0.98	0.42	3.20	1.78	1.20	0.36	12.20	6.0	0.19	28.32	2.80	10.60	2.76	18.00	0.05	3.2	1.96	56.10	<0,1	0.27	2.77	0.04	0.18	0.88	29	10.60	1.04	42
V-S 26	104.20	292.50	41.70	2.02	2.82	1.51	0.75	8.20	3.22	1.90	0.54	19.80	8.1	0.25	6.79	5.10	18.00	4.75	35.00	0.04	5.1	3.26	56.50	0.30	0.49	5.84	0.03	0.24	1.41	45	16.10	1.46	63
V-VB 4	51.90	333.00	36.70	0.81	2.69	1.72	0.61	6.50	2.93	2.10	0.55	18.10	17.5	0.26	5.96	5.60	15.40	4.16	26.10	0.03	9.5	2.98	93.50	1.40	0.46	4.47	0.06	0.24	1.83	79	17.30	1.67	79
V-VB 5	86.50	447.70	70.90	2.38	5.41	3.13	1.24	8.30	5.84	2.50	1.07	35.20	11.3	0.52	11.34	8.90	30.40	8.00	41.80	0.04	7.7	5.87	69.60	0.30	0.94	8.59	0.02	0.49	2.68	118	32.90	2.99	95
V-VB 11	12.60	317.60	54.10	1.34	4.33	2.43	1.02	5.80	4.31	1.50	0.85	26.30	19.1	0.42	0.78	4.10	24.10	6.02	24.70	0.05	14.2	4.61	47.80	0.20	0.73	6.48	<0.02	0.40	1.67	106	25.80	2.45	44
V-VB 14	460.30	1388.40	107.50	1.71	9.64	5.84	2.33	4.60	10.27	1.70	1.99	54.20	12.4	1.02	20.07	12.00	50.10	12.27	41.40	0.05	7.5	10.43	437.20	1.50	1.64	12.89	0.08	0.94	5.58	289	65.40	6.04	69
V-VB 15	73.90	289.30	45.70	2.35	3.27	1.87	0.82	8.30	3.59	1.90	0.66	22.10	14.4	0.29	7.97	5.60	20.60	5.21	45.20	0.04	6.4	3.76	44.10	0.20	0.58	6.60	0.12	0.30	1.15	47	18.20	1.81	66
OK 3	3.50	302.60	52.70	1.87	6.01	3.55	1.33	12.00	6.28	2.50	1.22	27.00	20.7	0.51	3.41	5.80	28.30	7.02	48.00	0.04	18.5	5.86	59.40	2.00	1.00	5.71	0.03	0.50	5.46	241	40.70	3.06	90

Kako željezna zgura nastaje reakcijom između rude i ugljena na temperaturama iznad 1100 °C, i kako pojedini tipovi zgure nastaju u drugačijim uvjetima s obzirom na poziciju u talioničkoj peći i vrsti procesa (talionička naspram kovačka zgura), određeni stupanj mobilnosti se može očekivati, čak i kada se govori o elementima u tragovima i elementima rijetkih zemalja. Stoga su parovi inkompatibilnih elemenata grafički prikazani na odgovarajućim dijagramima (**Slika 1**). Može se uočiti da većina parova elemenata pokazuje linearnu regresiju, kao što je omjer Hf i Zr ili omjer La i Ce. Na prvi pogled može se uočiti frakcionacija s obzirom na tipove željeznih zgura, pri čemu ispuštena zgura ima najviše udjele, a zgura s dna peći pokazuje prosječno više udjele elemenata u tragovima i elemenata rijetkih zemalja nego kovačka zgura, koja pokazuje niže udjele promatranih elemenata. Takva geokemijska frakcionacija je djelomično i očekivana s obzirom na ponašanje promatranih elemenata. Inkompatibilni elementi (unutar kojih se nalaze elementi u tragovima i elementi rijetkih zemalja) su među prvim skupinama elemenata koje se izdvajaju iz kristalne strukture tokom termičkih procesa, te su prva skupina elemenata koja će se ugraditi u tekuću fazu (poput zgure koja nastaju u talioničkom procesu). Ispuštena zgura ima najnižu viskoznost između tri promatrana tipa zgure te bi se stoga u njih trebala ugraditi većina inkompatibilnih elemenata. Zgura s dna peći sadržava srednji udio inkompatibilnih elemenata, dok kovačka zgura koja nastaje sekundarnim procesom obrade željeznog blooma nikad u potpunosti ne prelazi u tekuće stanje te stoga ima najniži udio inkompatibilnih elemenata.

Obzirom na broj uzoraka, te ponašanje i udjele inkompatibilnih elemenata u različitim tipovima zgura, samo su ispuštena zgura i zgura s dna peći s lokaliteta Hlebine-Velike Hlebine, Virje-Sušine i Virje-Volarski breg odabrane za daljnje provenijencijske analize upravo zbog svoje mogućnosti ugrađivanja podjednakih količina inkompatibilnih elemenata.



Slika 1. Parovi inkompatibilnih elemenata u tri tipa zguře s različitih arheoloških lokaliteta u Podravini

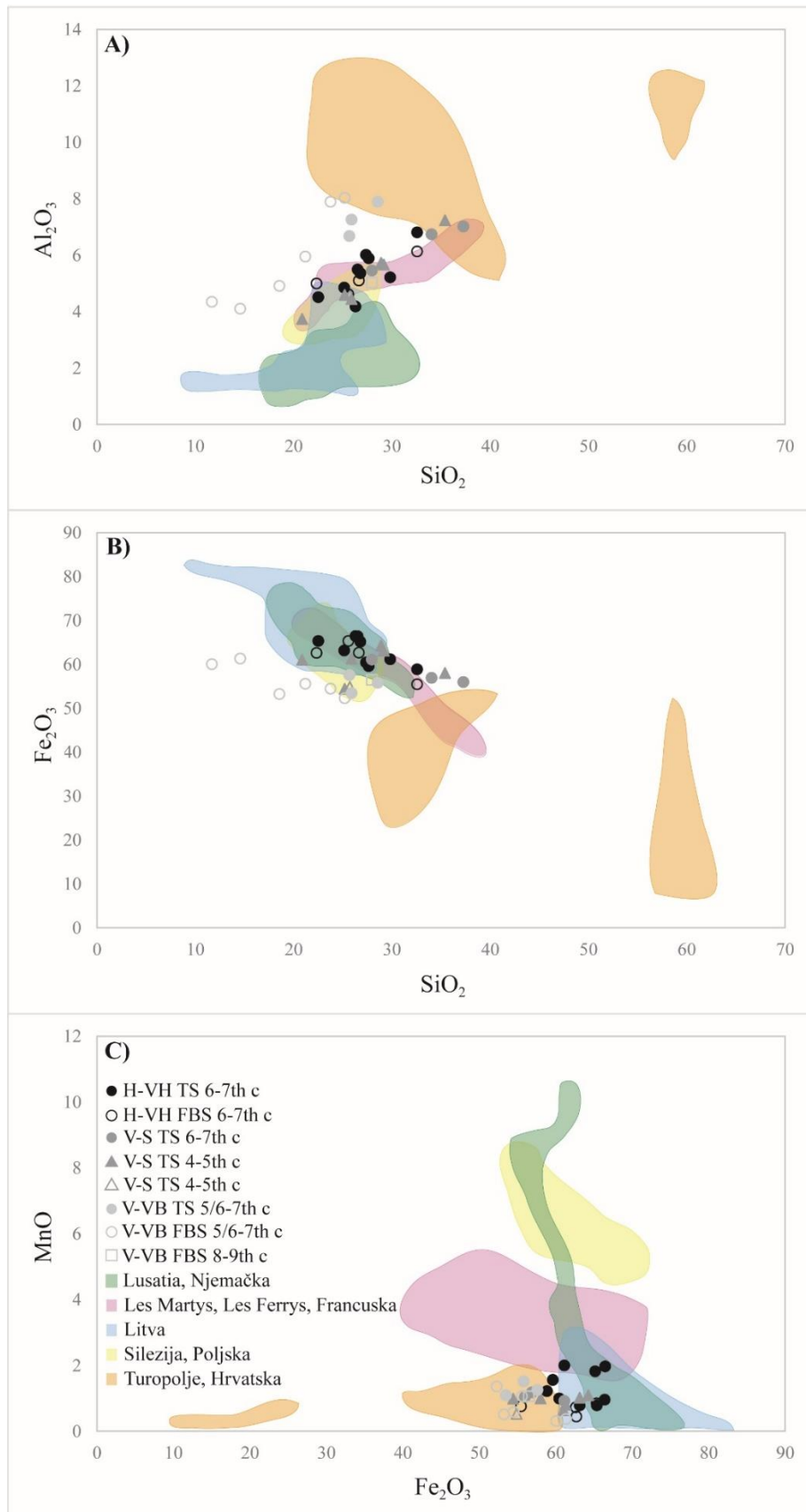
Cilj 2: Provenijencijska usporedba dva tipa zgure s različitim vremenskih i prostornih lokaliteta

Osnovni cilj provenijencijskih istraživanja (eng. *provenance studies*) je ustanoviti tip željezne rude koji je korišten za proizvodnju željeza u antici i srednjem vijeku na području Podravine. Korištenjem omjera ne-reduciranih komponenti (eng. *NRC Ratios*) može se napraviti prva diskriminacija talioničkih procesa. Usporedbom omjera glavnih oksida u željeznim zgurama moguće je razlikovati različite izvore zgure. Međutim, NRC omjeri se jedino mogu koristiti u ograničenim slučajevima kada postoje značajne razlike između različitih ležišta željezne rude. Uz to, posebna pozornost usmjerena je na diferencijaciju elemenata između krute i tekuće faze, posebice elemenata u tragovima i elemenata rijetkih zemalja. Obzirom na geokemijsko ponašanje promatranih elemenata, uočeno je da oni u potpunosti prelaze iz rude u željeznu zguru. Pri tome se pretpostavlja se da kemijski potpis zgure ostaje jednak kao i rude, odnosno da se kemijski potpis željezne zgure može pratiti sve do željezne rude. Upravo to predstavlja osnovno načelo provenijencijskih istraživanja, gdje će se na temelju odabranih 26 elemenata pokušati formirati geokemijski potpis željezne zgure, te će se ga se usporediti s različitim tipovima prirodne i pržene rude s područja Podravine.

Rezultati cilja 2:

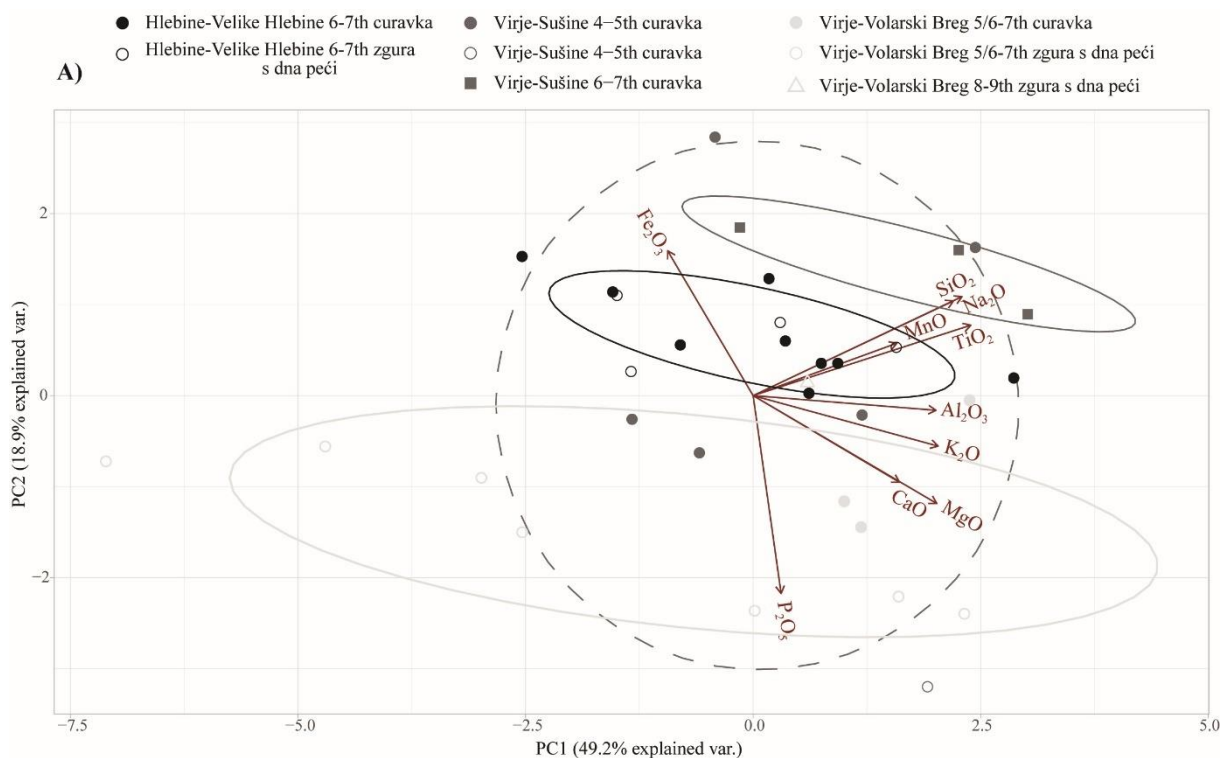
NRC omjeri nekoliko glavnih oksida su prikazani na **Slici 2** skupa s geokemijskim podacima za nekoliko drugih sličnih istraživanja u Hrvatskoj i Europi. Dijagrami ukazuju na pozitivnu linearnu korelaciju između SiO_2 i Al_2O_3 , s tim da se lokalitet Virje-Volarski breg ističe s povišenim vrijednostima aluminijska. S druge strane, dijagrami SiO_2 i Fe_2O_3 , odnosno Fe_2O_3 i MnO ukazuju na grupiranje podataka sa tri promatrana lokaliteta (**Slika 2B, 2C**).

Korištenjem glavnih oksida napravljena je i analiza glavnih komponenti (eng. *principal component analysis – PCA*). Analiza je rezultirala u 10 glavnih komponenti, gdje prva komponenta iznosi 49,20 % ukupne varijance geokemijskih podataka, druga komponenta iznosi 18,90 % ukupne varijance, dok treća iznosi 11,47 % ukupne varijance. Prva glavna komponenta se dominantno odnosi na udjele SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , K_2O i Na_2O , dok djelomično prikazuje odnose MnO i CaO . Druga glavna komponenta se dominantno odnosi na udjele P_2O_5 , dok se samo djelomično odnosi na udio Fe_2O_3 . Rezultirajući dijagram prve i druge glavne komponente pokazuje raspršenost geokemijskih podataka za sva tri promatrana arheološka lokaliteta, iako izračunate elipse ukazuju na djelomično grupiranje pojedinih uzoraka (**Slika 3**).



Slika 2. NRC omjeri odabranih glavnih oksida

Uzorci s lokaliteta Hlebine-Velike Hlebine se grupiraju skupa, što ukazuje da su uzorci međusobno slični. Zgure s vremenski istog lokaliteta Virje-Sušine se također grupiraju skupa i prema dijagramu su vrlo slične uzorcima s Hlebina. Uzorci zgure s prijelaza 5. na 6. stoljeće i uzorci s prijelaza 4. na 5. stoljeće se nalaze udaljeni od uzoraka sa Hlebina i Sušina, te ne pokazuju međusobno grupiranje nego se preklapaju preko ostalih uzoraka.

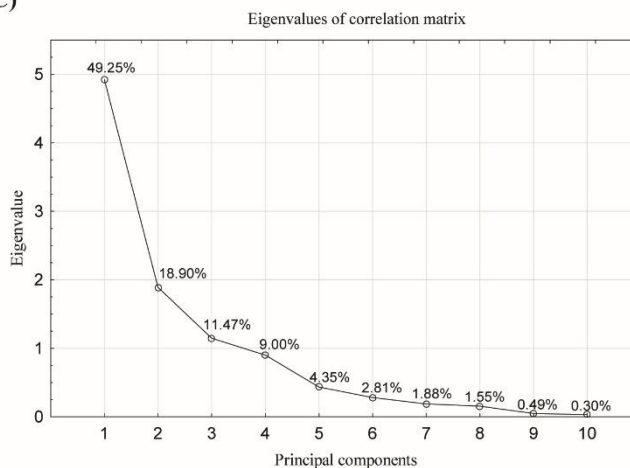


B)

Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3
SiO ₂	0.87	-0.41	-0.10
TiO ₂	0.91	-0.29	0.13
Al ₂ O ₃	0.76	0.06	0.47
Fe ₂ O ₃	-0.36	-0.60	-0.61
MgO	0.77	0.45	-0.05
MnO	0.60	-0.22	-0.39
CaO	0.61	0.36	-0.52
K ₂ O	0.77	0.21	0.01
Na ₂ O	0.84	-0.39	0.02
P ₂ O ₅	0.12	0.83	-0.33

Principal component	Eigenvalue	% Total	Cumulative
1	4.92	49.25	49.25
2	1.89	18.90	68.15
3	1.15	11.47	79.62

C)

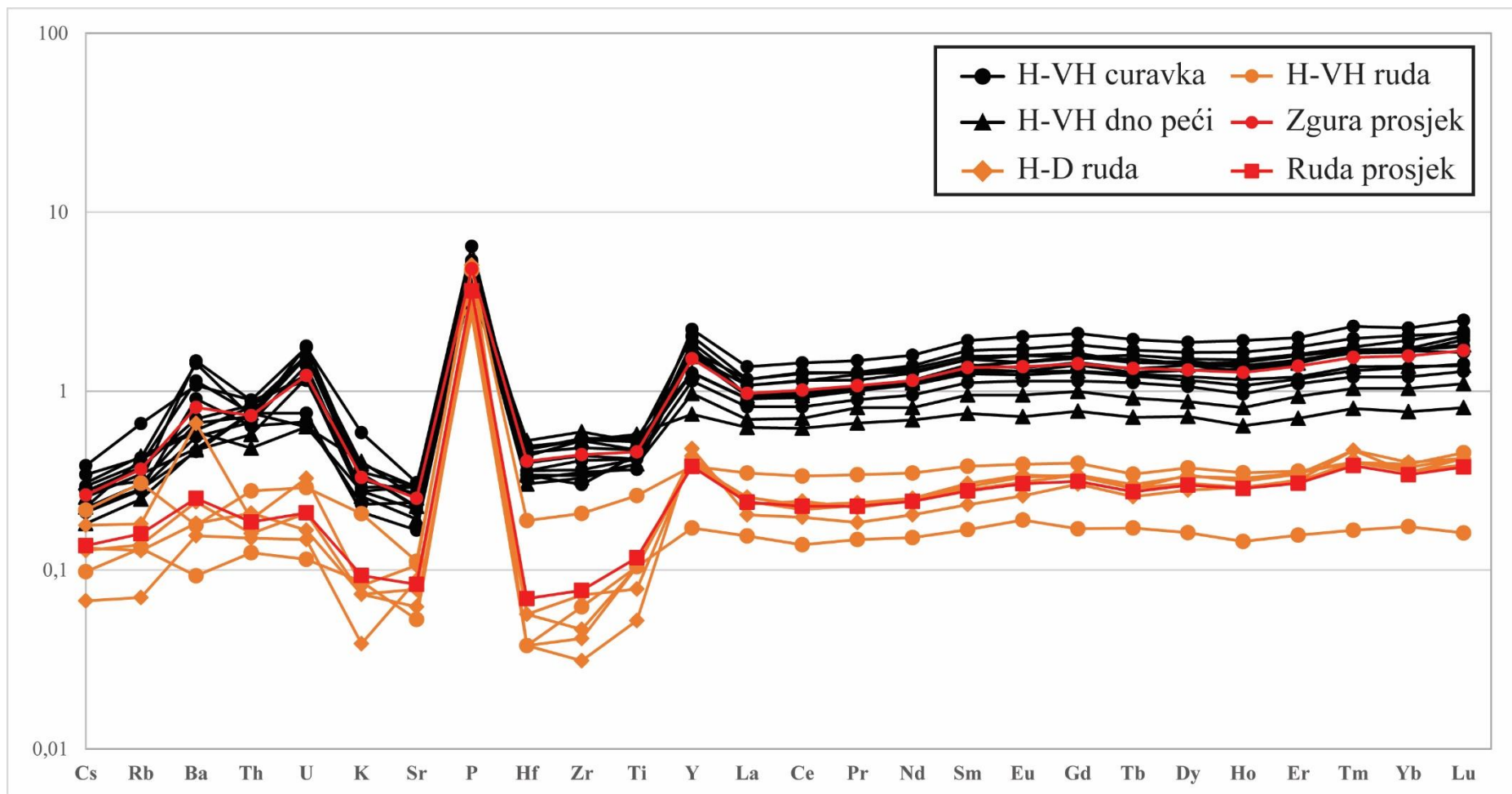


Slika 3. Analiza glavnih komponenti (PCA) na glavnim oksidima sa lokaliteta Hlebine-Velike Hlebine, Virje-Sušine i Virje-Volarski breg

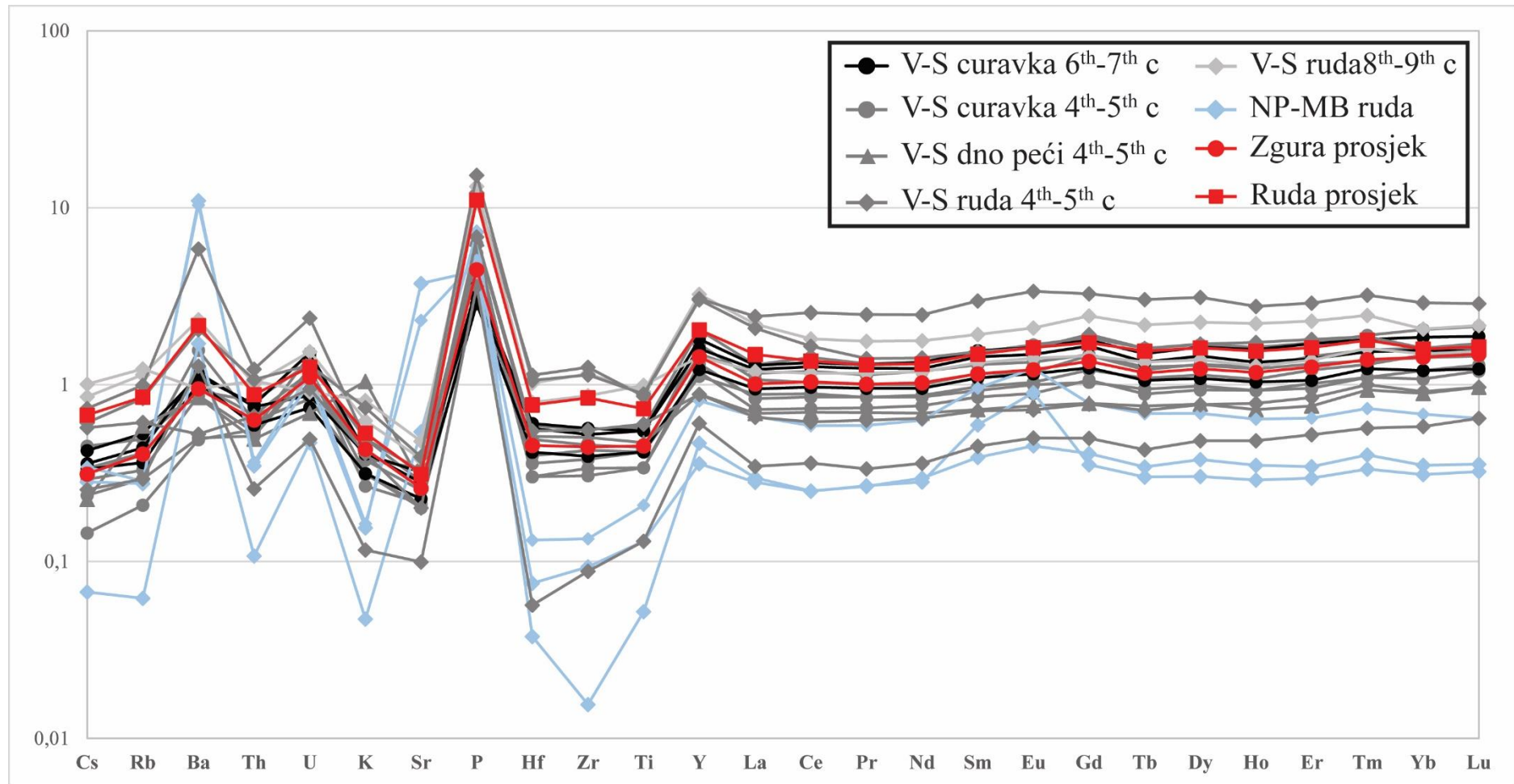
Odabranih 26 elemenata u tragovima i elemenata rijetkih zemalja je normalizirano prema gornjoj kontinentalnoj kori kako bi se izbjegao utjecaj umjetnih pikova. Geokemijski otisak uzoraka zgure s lokaliteta Hlebine-Velike Hlebine pokazuju gotovo identičan geokemijski potpis, s tek vrlo malom varijabilnošću kod nekih elemenata u tragovima. Manja varijabilnost može se uočiti i prilikom ukupnih udjela elemenata u tragovima i rijetkih zemalja, ali svugdje su prisutni karakteristični pikovi. Geokemijski potpisi zgura uspoređeni su s geokemijskim potpisima prženih ruda s istog lokaliteta i istog arheološkog konteksta, te sa prženim rudama sa susjednog istovremenog lokaliteta Hlebine-Dedanovice (**Slika 4**). Može se uočiti da potpisi rude vrlo slične potpisima zgura, te da se razlikuju tek u pojedinim elementima u tragovima, poput Cs, Rb ili K. Ti elementi se uobičajeno javljaju u mineralima glina, gdje se mogu ugrađivati u međuslojne prostore pa njihovi udjeli mogu varirati u tlima, poput onih u kojima su rude pronađene. Omjeri rijetkih zemalja (Y-Lu) su gotovo podjednaki između prženih ruda i zgura, te su pozicije pikova i njihovi oblici gotovo identični, što implicira genetsku povezanost između promatranih ruda i zgura (**Slika 4**).

Uzorci s lokaliteta Virje-Sušine podijeljeni su u dvije grupe na temelju datiranja ^{14}C na dvije vremenski razdvojene pozicije. Obje se mogu interpretirati kao talioničke radionice, od kojih je jedna datirana s kraja 4. na početak 5. stoljeća, a druga na prijelaz iz 6. u prvu polovinu 7. stoljeća. Geokemijski potpisi ovih zgura uspoređeni su s prženim i neprženim močvarnim željeznim rudama pronađenim u arheološkom kontekstu, te s geološkim uzorcima močvarne željezne rude sa susjednog lokaliteta Novigrad Podravski-Milakov berek koji je udaljen nekoliko stotina metara (**Slika 5**). Diferencijacija se ponovno može uočiti za isti set elemenata (Cs-K), ali je generalni trend i oblik krivulja ponovno vrlo sličan, s pojavom karakterističnih pikova kao u slučaju uzoraka s lokaliteta Hlebine-Velike Hlebine. Manje razlike u kemijskim potpisima su uočene između zgura različite starosti što upućuje u varijabilnost korištene rude, koja je vjerojatno posljedica varijabilnog sadržaja minerala glina u rudi. Geološki uzorci močvarne željezne rude s Novigrada Podravskog pokazuju znatna odstupanja u geokemijskom potpisu, posebice u sadržaju Ba i Sr. Prema mineraloškom sastavu, može se uočiti da ruda sa Novigrada sadrži kalcit koji u svojoj strukturi može sadržavati Sr, te manganske minerale, koji u svoju strukturu mogu vezati Ba. Time se može pretpostaviti da je samo arheološka ruda koja je pronađena u zatvorenom kontekstu korištena za proizvodnju željeza, dok ruda s Novigrada Podravskog vrlo vjerojatno nije korištena u proizvodnji željeza tijekom arheoloških razdoblja.

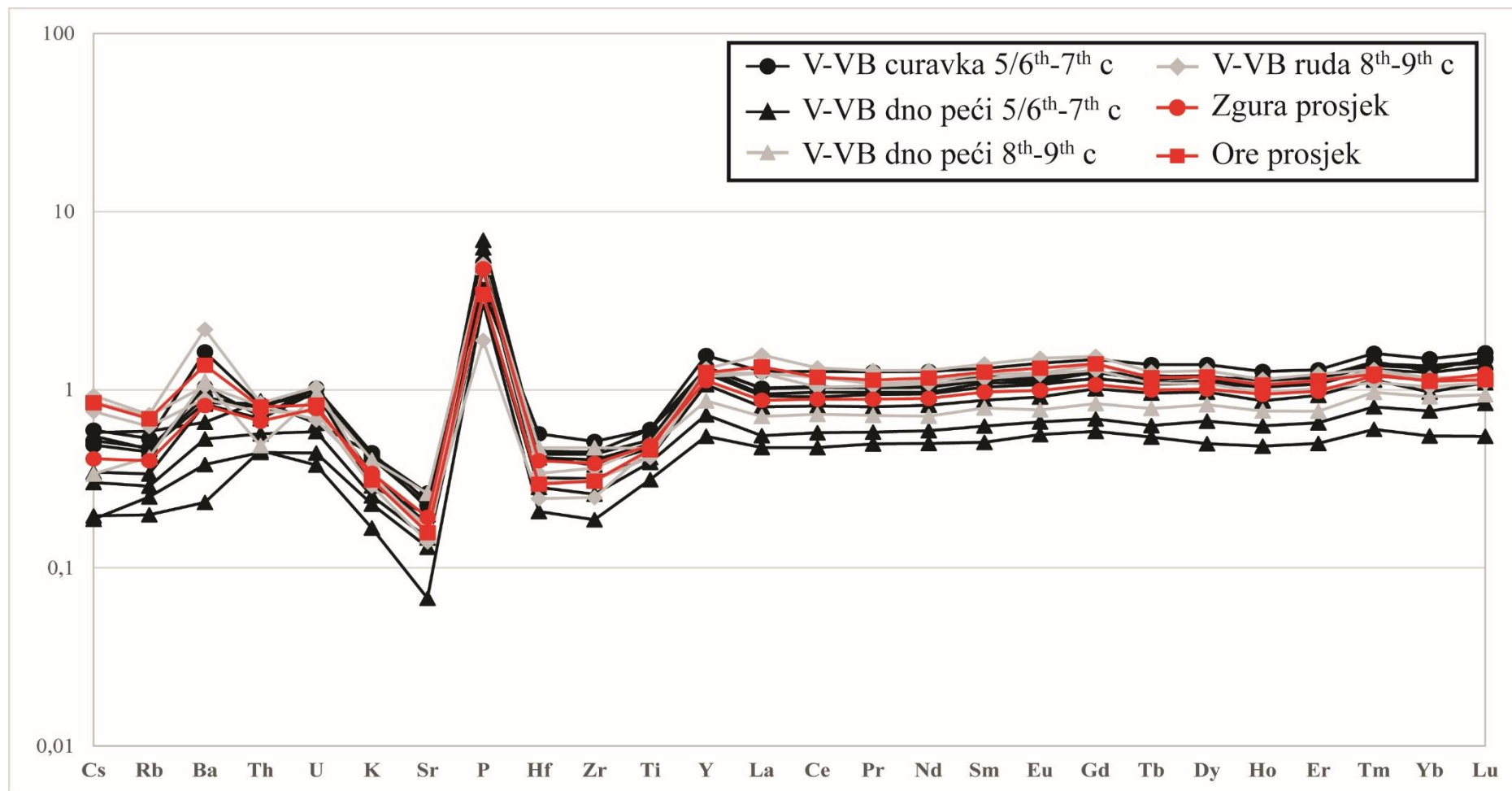
Lokalitet Virje-Volarski breg je također podijeljen u dvije grupe ovisno o starostima (5. na 6. stoljeće i 8. na 9. stoljeće). Rude koje su korištene u provenijencijskim analizama su pronađene unutar arheološkog konteksta koji je datiran negdje između 8. i 9. stoljeća, te su prostorno povezane s obje grupe uzoraka. Kemijski potpisi rude i zgure pokazuju izrazitu međusobnu sličnost (**Slika 6**). Tek je uočena manja varijabilnost u sastavu Ba, koja se opet može dovesti u korelaciju s varijabilnim udjelom Mn u sastavu. To ukazuje da su rude koje su pronađene unutar zatvorenih arheoloških konteksta stvarno i korištene u proizvodnji željeza na ovom lokalitetu.



Slika 4. Usporedba geokemijskih potpisa rude i zgure na lokalitetu Hlebine-Velike Hlebine



Slika 5. Usporedba geokemijskih potpisa rude i zgure sa lokaliteta Virje-Sušine i susjednog lokaliteta Novigrad Podravski-Milakov breg



Slika 6. Usporedba geokemijskih potpisa rude i zgure s lokaliteta Virje-Volarski breg