

Tena Karavidović

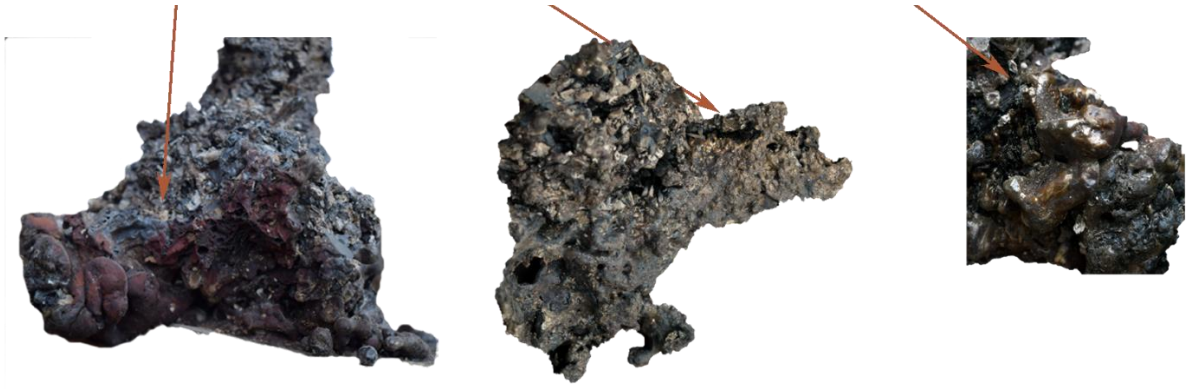
Institut za arheologiju

Jurjevska 15

10 000 Zagreb

## IZVJEŠĆE

### REKONSTRUKCIJA POSTUPAKA PRIPREME RUDE I TALJENJA TE UTJECAJ NA SVOJSTVA RUDE, POSTUPAK TALJENJA I KRAJNJI PROIZVOD



Ovo Izvješće napravljeno je za potrebe istraživačkog znanstvenog projekta TransFER (IP-06-2016-5047) kojeg financira Hrvatska zaklada za znanost, a provodi se u Institutu za arheologiju.

U Zagrebu, kolovoz 2020. godine



**TransFER**

**Vrijeme održavanja:**

18. – 19. svibnja 2020.

**Radionica:** Povodom Međunarodnog dana muzeja koji se u Hrvatskoj obilježava po 40. puta, održana je dvodnevna eksperimentalna radionica taljenja željezne rude u dvorištu Muzeja grada Koprivnice.

**Organizator:** Institut za arheologiju, Muzej grada Koprivnice

**Datum:** 18. – 19. svibnja 2020.

**Mjesto održavanja:** Koprivnica, Hrvatska

**Sudionici:**

*Institut za arheologiju*

Tena Karavidović, Tajana Sekelj Ivančan, Tatjana Tkalčec, Siniša Krznar, Katarina Botić

*Muzej grada Koprivnice*

Ivan Valent, Robert Čimin, Saša Hrenić

# REKONSTRUKCIJA POSTUPAKA PRIPREME RUDE I TALJENJA TE UTJECAJ NA SVOJSTVA RUDE, POSTUPAK TALJENJA I KRAJNI PROIZVOD

## Cilj eksperimenata:

- rekonstrukcija i testiranje dvaju tipova talioničkih peći (jamska i peć na istek).
- rekonstrukcija postupka prženja rude, testiranje utjecaja na makroskopski mineralni i kemijski sastav rude u svrhu daljnje usporedbe s arheološkim zapisom i rezultatima analize nalaza rude iz arheološkog konteksta.
- testiranje utjecaja kvalitativnih karakteristika rude na uspješnost postupka taljenja i finalni proizvod u svrhu interpretacije nalaza rude i zgure iz arheološkog konteksta.

## Metoda dokumentiranja

Cjelokupni proces, od prikupljanja sirovina preko izgradnje i korištenja peći, dokumentiran je fotografski i opisno. Pomoću infracrvenog termometra (Volcraft IR+2200 – 50D) dokumentirane su temperature prženja rude na otvorenoj vatri te temperature vanjskih stijenki talioničkih peći kao i unutrašnjosti peći. Zabilježeno je vrijeme trajanja pojedinih postupaka i količina utrošenih sirovina. Sav nastali otpad iz svih taljenja je dokumentiran i arheološki obrađen. Korištene su metode obrade karakteristične za obradu arheoloških uzoraka. Uzorci rude i nastalog otpada su analizirani mineraloški (XRD) i kemijski (ICP MS).

## Eksperiment 1: REKONSTRUKCIJA POSTUPKA PRŽENJA RUDE I UTJECAJ PIROMETALURŠKE PRIPREME NA SVOJSTVA RUDE

Materijali i metode

### *Dokumentiranje eksperimenta*

Tijekom eksperimenta mjerena je temperatura vatre s infracrvenim pirometrom<sup>1</sup> na ukupno 4 položaja: vanjska površina ulomaka rude (temperatura djelovanja vatre na vanjsku stranu grumenja rude, položaj 1.-3.) i unutrašnjost vatre (temperature djelovanja vatre na unutrašnju stijenu rude, položaj 3.1.). Vremenski razmak pojedinog mjerenja bio je pola sata. Količina rude izmjerena je prije i nakon prženja kako bi se definirao gubitak u masi. Makroskopske promjene u teksturi, strukturi, konzistenciji i boji rude zabilježene su opisno. Prikupljeni su uzorci nepržene i pržene rude za daljnje mineraloške i kemijske analize kako bi se analizirao postupak i promjene nastale pod termodinamičkim utjecajem prženja te procijenila kvaliteta rude. Eksperiment je dokumentiran fotografski i opisno.

### *Makroskopska, mineraloška i kemijska analiza uzoraka*

Uzorci rude analizirani su makroskopski, mineraloški i kemijski u svrhu definiranja fizičkih, mineraloških i kemijskih svojstava rude te interpretacije utjecaja postupka prženja s krajnjim ciljem usporedbe s arheološkim zapisom i nalazima. Uzorci rude usitnjeni su na frakciju praha te je prvotno određen njihov mineralni sastav korištenjem rendgenske difrakcije na prahu (XRD).<sup>2</sup> Prethodno usitnjeni uzorci 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  $0,02^\circ 2\theta$ . Usitnjeni uzorci poslani u MSA Labs (Kanada) kako bi im se odredio kemijski sastav. Udio glavnih oksida, glavnih i sporednih elemenata, elemenata u tragovima i elemenata rijetkih zemalja određen je korištenjem masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS). Mineraloški su analizirani uzorci pretpostavljenih željezovitih pedotvorenina, uzorak nepržene i dva, makroskopski različita uzorka pržene močvarne željezne rude te jedan uzorak zgure iz svakog eksperimenta. Kemijska analiza izvedena je nad jednim uzorkom nepržene i dva uzorka pržene rude.

---

<sup>1</sup> Infracrveni pirometar marke Volcraft IR 2200- 50D postavljen na  $\epsilon = 0.83$ . Izmjerene temperature odnose se na maksimalne postignute temperature u točki mjerenja.

<sup>2</sup> XRD analiza izvedena je na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, a izveo ju je mag. geol. Tomislav Brenko.

## *Operativni parametri*

### Sirovine

#### Ruda

U postupcima prženja, a potom i taljenja, korištena je močvarna željezna ruda pronađena prilikom georheološke prospekcije položaja Kalinovac – Hrastova greda (Slika 1.). Uzorci potencijalne rude prikupljeni su na dvije mikrolokacije (položaj 1 i 2). U eksperimentima je korištena ruda s Položaja 2 (Slika 2.) obzirom da je nakon detaljne makroskopske i mineraloške analize zaključeno da tvorevine prikupljene na položaju 2 (Slika 3.) vrlo vjerojatno nisu u potpunosti formirana željezna ruda već pjeskovito – željezovite nakupine, niskog udjela željezovitih oksida, te je pretpostavljeno da su nepogodne za uspješan postupak taljenja. Ruda prethodno prženju nije mehanički očišćena od potencijalne jalovine odnosno nisu primijenjeni ni postupci prebiranja niti ispiranja. Veličina ulomaka postavljenih na lomaču iznosila je oko 15x10x10 cm i 5x3x5 cm. Ukupno je u jednom postupku prženo 97 kg djelomično vlažne rude.



Slika 1. Položaj Kalinovac – Hrastova greda. Vidljiva izorana zemlja zasićena željezovitim oksidima



Slika 2. Uzorak rude, Položaj 1 (U 1, Tab. 2.)



Slika 3. Uzorak željezovitih  
pedotvorenina, Položaj 2 (U 4, Tab. 2)

#### Drvo

U postupcima prženja rude korišteno je lokalno (Podravina) suho, neoguljeno drvo (oblice i granje) razolikih vrsta. Promjer oblica bio je 10 – 12 te 5 -7 cm.

#### Konstrukcija za prženje

Prženje se odvijalo na otvorenoj vatri a konstrukcija je slagana vertikalno u redovima. U pojedinom redu oblice drveta slagane su paralelno, izmjenične orijentacije u svakom narednom redu - u vidu rešetke (dim. Š = 1,20 m, D = 1,10 m, V = 0.60 m), a ruda je polagana između redova drva (Slika 4.). Po završetku slaganja, konstrukcija je stožasto obložena granjem i potpaljena. Ložište je nakon potpale kontinuirano gorilo 5 sati.



Slika 4. Faze izgradnje konstrukcije za prženje

## Rezultati

### *Karakteristike, tijek postupka i utrošak resursa*

Postupak prženja trajao je ukupno 5 sati (Slika 5.) kada je izgorjela većina goriva te je potom nakupina rude, pepela i nepotpuno izgorjelog drva (pougljeno) razgrnuta kako bi se potaklo brže hlađenje. Ruda je uklonjena i pripravljena za taljenje idući dan, nakon 18 sati od završetka postupka. Pred kraj postupka primijećeno je da drvo u unutrašnjosti konstrukcije nije u potpunosti izgorjelo već je ostalo pougljeno. Težina iskorištenog drva nije zabilježena, a volumen<sup>3</sup> je bio oko 0,792 m<sup>3</sup>. Nakon prženja izmjerena masa rude iznosila je ukupno 49 kg, odnosno ruda je izgubila na masi 49.5% što je moguće pripisati gubitku

---

<sup>3</sup> Volumen je izračunat na osnovu formule za volumen pravokutnika:  $V = š \times d \times v$ .

vlage. Dio rude se uslijed pucanja<sup>4</sup> fragmenata usitnio na fragmentaciju ispod 1 cm promjera, ukupno 13 kg odnosno 13% ukupne mase nepržene, relativno vlažne rude. Drugim riječima, od količine nepržene rude, mjerivo u masi, ukupno je dobiveno 49 kg rude odnosno 50.5% količine, od čega je prikupljeno 36 kg (37.113%) dimenzija iznad 1 cm promjera i 13 kg (13.402%) rude fragmentirane ispod 1 cm promjera. Pri izračunu udjela gubitka u masi potrebno je naglasiti da se manji udio rude u potpunosti usitnio, gotovo u rudni prah te ga nije bilo moguće izdvojiti od pepela i gara te pridružiti izračunu.



Slika 5. Tijek postupka prženja rude – nakon 2 sata gorenja i pred kraj prženja. Vidljivi ostaci pougljenog drva i pepela te promjena boje rude

---

<sup>4</sup> Pucanje ulomaka moguće je pripisati pritisku koji stvara voda u strukturi rude u trenutku u kojemu dosegne temperaturu vrenja (Pleiner 2000: 114).



Maksimalni raspon temperature između svih mjerenih položaja kroz cijelo vrijeme trajanja postupka sezao je između 160 i 976 °C (Slika 6.). Prosječne temperature po pojedinom položaju i prema vremenu trajanja kao i temperaturni režim tijekom trajanja procesa pokazuje sličan opći trend kod svih položaja. Nakon prvih sat vremena prženja cjelokupna konstrukcija se zapalila te su postignute najviše temperature na svim položajima (976 – 731 °C) koje se, daljnjim sagorijevanjem spuštaju postepeno i simultano na svim mjerenim položajima<sup>5</sup> te se kreću do 180 – 160 °C. Tijekom cijelog postupka najviša postignuta temperatura očitana je na položaju 3.1. odnosno u središnjem, unutrašnjem dijelu konstrukcije, od 891 do 609 °C, u prosjeku oko 720 °C. Temperatura na položajima vanjskog obruba konstrukcije nešto je niža, te seže od 976 do 160 °C, u prosjeku između 382 – 405 °C. Sličan trend temperaturnog režima na svim izmjerenim vanjskim položajima (Položaj 1-3), tijekom cijelog postupka ukazuje na mogućnost ravnomjernog prženja rude na ovim položajima, no značajnije razlike u temperaturnom režimu postignute su u unutrašnjem dijelu ložišta, odnosno za očekivati je neravnomjernu razinu prženja ulomaka s vanjske strane i u središtu konstrukcije. Međutim, ove razlike nisu jednako naglašene kao kod konstrukcije oblika krnjeg stošca, isprobane u proteklim eksperimentalnim testiranjima. Također, raspadanje rešetkaste konstrukcije teče postepeno te na kraju sva ruda pada u središnji dio gdje su izmjerene više temperature. Stoga je moguće reći da su realne postignute temperature koje djeluju na ulomke rude nalaze između prosjeka temperature prema vremenu trajanja i položaju. U tom slučaju, prosječna temperatura djelovanja na sve ulomke bila bi između 472 i 390 °C, s mogućnošću zadržavanja više temperature na ulomcima u središnjem dijelu konstrukcije (Položaj 3.1.) i to u prosjeku oko 720 °C. U usporedbi s drugačijim rješenjem konstrukcije, poput stošca, rešetkasti tip konstrukcije optimalniji je izbor ako je cilj ravnomjernije i jednoličnije prženje.<sup>6</sup> Postignute temperature, ali i boje rude, ukazuju da je kao rezultat prženja močvarna željezna ruda (getit) pri zagrijavanju uz pristup kisika mogla prijeći u hematit ( $2\text{FeO}\cdot\text{OH} + \text{toplina} \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) pri temperaturi 300 – 500 °C, na što bi ukazivali crvenkasti tonovi ulomaka. Daljnjim povećanjem temperature, 500 – 800 °C, i pri redukcijskim uvjetima hematit se mogao reducirati u magnetit ( $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$ ), na što bi upućivala plavičasto crna boja pojedinih ulomaka. Iako redukcijske uvjete ne treba očekivati na otvorenoj vatri, redukcijsku atmosferu teoretski je moguće mjestimično postići na otvorenoj vatri pri unutrašnjem dijelu ložišne konstrukcije. O redukciji u postupku

---

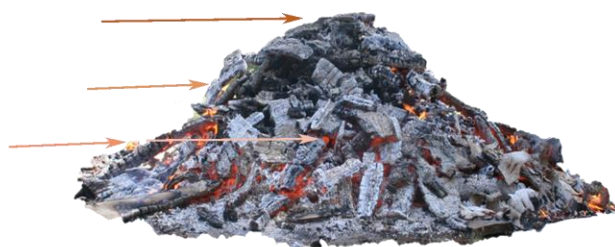
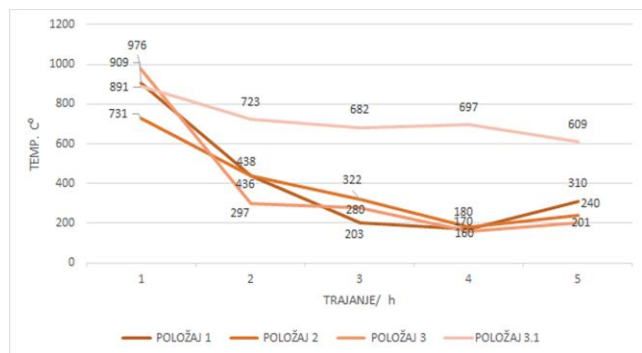
<sup>5</sup> Pri kraju prženja izmjerene su nešto više temperature no ranije, a razlog tomu je što su u ovoj fazi prženja ostale isključivo užarene pougljene deblje oblice, gotovo isključivo u središtu ložišta. Točke mjerenja u ovoj fazi su bile vrlo blizu jedna drugoj, obzirom na razgorijevanje i propadanje ložišne konstrukcije.

<sup>6</sup> Eksperimentalno prženje rude istog podrijetla na otvorenoj vatri gdje je ruda posložena na ložište u obliku stošca izvedeno je i opisano: Karavidović T. 2019 ([http://transfer.iarh.hr/images/5.-10.7.2019.\\_izvijesce\\_Somogy\\_29.07.-converted.pdf](http://transfer.iarh.hr/images/5.-10.7.2019._izvijesce_Somogy_29.07.-converted.pdf)).

bi mogli svjedočiti i ulomci pougljenog, nedogorenog drva sa samog dna središnjeg dijela konstrukcije koje je zaostalo pri završetku procesa (Slika 5.).

KC MDM 2020	TRAJANJE/h					Prosječna temperatura °C / položaj
	1:00	2:00	3:00	4:00	5:00	
Položaj mjerenja	TEMPERATURA °C					
POLOŽAJ 1	909	436	203	170	310	405.6
POLOŽAJ 2	731	438	322	180	240	382.2
POLOŽAJ 3	976	297	280	160	201	382.8
POLOŽAJ 3.1	891	723	682	697	609	720.4
Prosječna temperatura °C/vrijeme	820	437	263	175	275	
Ukupni prosjek °C / položaj	472.8					
Ukupni prosjek °C / vrijeme	394					

Tablica 1. Izmjerene temperature na svim položajima i izračun prosječnih vrijednosti tijekom postupka prženja



Slika 6. Temperaturni režim tijekom prženja na svim mjerenim položajima (1, 2, 3, 3.1)

### *Makroskopske karakteristike rude*

Postupak prženja na makroskopskoj razini utjecao je na boju i konzistenciju rude (Slika 7., Tab. 2.). U tijeku postupka prženja, nakon 2 sata trajanja, primijećeno je da je proces promjene boje rude zahvatio značajniju količinu ukupne rude podvrgnute postupku prženja. Boja ulomaka rude je kroz postupak

prženja promijenjena od oker smeđe – mjestimično crvenkaste i tamno sivo crne – do crvenkasto i tamno sivo intenzivniju boju. Ova promjena označava i promjenu mineralne faze rude te je makroskopski prepoznatljiv znak postignute temperature i uspješnosti postupka prženja. Razina rahlosti i lomljivosti ulomaka se povećala postupkom prženja. Ulomci rude iz istog ležišta korišteni u eksperimentu nisu u potpunosti jednolične strukture, boje i konzistencije što je moguće primijetiti već na ulomcima nepržene rude, no ova značajka postaje jasnije prepoznatljiva nakon provedenog postupka prženja. Pojedini ulomci očituju veću zasićenost jalovinom poput nakupina gline i pijeska, mjestimično i sitnog šljunka u strukturi. Također, zastupljenost globularnih nakupina nije jednolična kod pojedinačnih ulomaka rude, odnosno konglomerata globularnih rudnih nakupina, gline, pijeska i sitnog šljunka.



Slika 7. Uzorci pržene rude (U – 3)

Oznaka uzorka/e ksp.	Vrsta uzorka	Eksperiment	Opis	BOJA	TEKSTURA	STRUKTURA	KONZISTENCIJA
1	RUDA/NP	KC MDM 2019 - prženje	ruda nepržena	oker, smeđe, sivo - kapilarno	hrapava	globularne nakupine, glina, pijesak, šljunak sitni	lomljivo pod jačim mehaničkim pritiskom, rukom
2	RUDA/P	KC MDM 2019 - prženje	ruda pržena	crveno, sivo tamno, smeđe	hrapava	globularne nakupine (mala zasićenost), glina, pijesak, šljunak sitni	mrvi se, vrlo rahlo
3	RUDA/P	KC MDM 2019 - prženje	ruda pržena	crveno, sivo tamno, smeđe	hrapava	globularne nakupine (zasićeno), glina, pijesak, šljunak sitni	rahlo
4	RUDA?	KC MDM 2019 - prženje	željezovita pedotvorevina, nepržena	oker-vanjština, presjek tamno sivo	hrapava	sloj pijesak okorina, središte nepravilna globularna nakupina	lomljivo pod jačim mehaničkim pritiskom, mrvi se okorinski dio

Tablica 2. Makroskopske karakteristike uzoraka rude prije i nakon prženja

#### *Mineraloške i geokemijske karakteristike rude*

U uzorku nepržene rude (U - 1) s položaja Kalinovac – Hrastova greda (položaj 1) značajno je zastupljen kvarc te getit, željezni oksihidroksid (FeOOH) mineral tipičan za močvarne željezne rude. Željezovitu pedotvorevinu karakterizira izrazito nizak udio getita naspram minerala kvarca (U – 4). Ostale, minerale u

tragovima čine gline (ilit), glinenaca (ortoklas) i minerali iz skupine feldspata/plagioklasa. Kod prženih ruda, prepoznati su minerali kvarca i željeznih oksida hematita, moguće i magnetita, sporadično maghemita te minerala skupine plagioklasa/feldspata. Potonje odgovara rezultatima eksperimentalnih testiranja gdje je pretpostavljena temperatura djelovanja na ulomke rude prosječna vrijednost prema vremenu trajanja i mjerenim položajima između 472 i 390 °C. Ovaj raspon označava temperaturnu vrijednost pri kojoj je getit mogao prijeći u hematit, koji nastaje zagrijavanjem i dehidroksilacijom getita. Time je moguće zaključiti da izračun prosječnih vrijednosti postignutih temperatura unutar cjelokupnog trajanja postupka i prema svim mjerenim položajima čini realan mehanizam pretpostavke o učincima prženja, u kombinaciji s makroskopskim karakteristikama rude (boja i konzistencija). Pojava magnetita i maghemita te heterogen mineralni sastav ulomaka pržene rude svjedoči i o mogućnosti reduktivnih uvjeta te višim i dugotrajnijim temperaturnim izbojima, postizanju više temperature. Prema konstrukcijskim zadanostima (rešetka, pravilno sagorijevanje) i tragovima pri završetku prženja (pougljeno drvo) moguće je zaključiti da su se reduktivni uvjeti mogli stvoriti u samom središtu konstrukcije (pri dnu?) gdje je izračunata prosječna temperatura bila oko 720 °C.

Kod svih uzoraka ruda, prženih i neprženih dominantno je prisutan kvarc dok su željezoviti minerali prisutni u nešto manjem udjelu, a ostale čine minerali glina, glinavaca i skupine plagioklasa. Ovakva slika može se povezati i s makroskopski vidljivim karakteristikama uzoraka rude. Na makroskopskoj razini moguće je prepoznati da se u rudnom konglomeratu nalazi značajna količina jalovine u vidu pijeska, glina pa čak i manjih ulomaka šljunka. S druge strane globularne nakupine unutar konglomerata koje su karakteristične za močvarne željezne rude, prvenstveno zbog mehanizama njihovog formiranja,<sup>7</sup> prisutne su u manjoj mjeri. Jalovine u močvarnim željeznim rudama mogu imati dvojaku ulogu, inhibirati i potaknuti uspješnost postupka taljenja. One mogu djelovati kao talitelji te potaknuti proces odvajanja nečistoća od željeza, ali njihova prisutnost u značajnijoj količini može i onemogućiti formaciju spužvastog željeza u kojem slučaju će se svo željezo zajedno s jalovinom prenijeti u zguru.

---

<sup>7</sup> Mehanizam formiranja močvarnih željeznih ruda može podrazumijevati tri osnovne faze ili razvojne forme rude: a) početnu - meku nestabilnu formu prisutnu u tlu, b) razvojnu - kugličaste tvorevine željezovitih oksihidroksida (globule ili grumenje), c) razvijenu - čvrstu, u potpunosti formirani sloj rude. Proporcionalno s razvojnim fazama, udio željezovitih oksida se uobičajeno linearno povećava (Theleman et al. 2017; Kaczorek, Sommer 2003).

Lab.br.	Oznaka uzorka/eksp.	Fay	Qtz	Gt	Hem	Mag	Wue	Ostali minerali
7893	1	-	+++	++	-	-	-	Pl, 10A, gline
7894	2	-	+++	-	++	?	-	Pl, 10A, maghemit
7895	3	-	+++	-	+++	-	-	Pl, 10A
7896	4	-	+++	+	-	-	-	Pl, 10A, illit, ortoklas

Tablica 3. Rezultati mineraloške analize (XRD) uzoraka rude i željezovite pedotvorenine

+ - relativni sadržaj minerala unutar močvarne željezne rude korištenjem XRD-a (kvantitativna vrijednost nije pridružena); +++ glavna komponenta, ++ sporedna komponenta; + komponenta u tragovima

Kemijska analiza provedena je na uzorcima nepržene (U - 1) i pržene rude (U – 2 i 3) (Tab. 4.). Geokemijska slika glavnih oksida prisutnih u uzorcima rude u velikoj je mjeri analogna uzorcima močvarnih željeznih ruda sa šireg europskog prostora (Theleman et al. 2017). Analiza odabranih primjera iz literature prema M. Theleman (2017: 475) ukazuje da kod močvarnih ruda s prostora srednje i sjeverne Europe udio  $Fe_2O_3$  varira između 35 i 50 % ukupne mase uzorka, no može doseći do 95 % ukupne mase. Kemijski sastav močvarnih ruda ukazuje na visok udio mangana i fosfora koji može doseći 8% ( $P_2O_5$ ) te 10% (MnO). Ostale elemente čine silicij – dioksid ( $SiO_2$ ), manganov – oksid (MnO), fosforov – pentoksid ( $P_2O_5$ ), kalcijev karbonat ( $CaCO_3$ ) i oksid (CaO), natrijevi spojevi i voda ( $H_2O$ ) te elementi u tragovima (aluminij ( $Al_2O_3$ ), kalij ( $K_2O$ ), barij (BaO), magnezij (MgO) i natrij oksid ( $Na_2O$ ), titan - dioksid ( $TiO_2$ ), ukupni organski ugljik (TOC) i ukupni anorganski ugljik (TIC)). LOI vrijednost označava gubitak mase zagrijavanjem na 1000 °C. Iz rezultata je vidljiv pozitivan utjecaj postupka prženja na karakteristike rude koji se prvenstveno očituje u povećanju udjela željezovitih oksida.

	Al2O3	BaO	CaO	Cr2O3	Fe2O3	K2O	MgO	MnO	Na2O	P2O5	SiO2	SrO	TiO2	LOI	Total
Oznaka uzorka/eksp.	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	5.05	0.14	0.72	<0.01	35.56	0.64	0.49	1.54	0.55	0.93	43.26	0.02	0.27	11.74	100.91
2	6.24	0.24	0.92	0.01	40.11	0.82	0.59	2.93	0.65	0.7	45.09	0.01	0.3	0.78	99.42
3	5.78	0.18	0.88	<0.01	39.55	0.78	0.55	2.12	0.59	0.79	43.59	0.01	0.28	2.39	97.49

Tablica 4. Rezultati kemijske analize (ICP – MS), udjeli glavnih oksida i vrijednost LOI

Postupak prženja ruda uspješno je proveden na što ukazuju makroskopske karakteristike rude ali i mineraloška te geokemijska analiza ruda. Ruda postupkom prženja gubi vodu, postaje rahlija a na mineraloškoj razini, transformacija je vidljiva kroz prisutnost mineralnih faza hematita, magnetita (?) i maghemita u uzorcima prženih ruda. Geokemijski, udio željezovitih oksida se prženjem povećava. Neujednačenost izgleda pojedinih uzoraka rude moguće je očekivati kod močvarnih željeznih ruda, zbog načina formiranja i intenzivnog utjecaja mikrokolišnih uvjeta na njihovu formaciju, a prema primjeru analiziranih uzoraka, ovakve razlike moguće je očekivati unutar istog ležišta. Ova neujednačenost očituje se i na mineraloškoj te geokemijskoj razini, u relativnoj zastupljenosti pojedinih minerala i udjelu glavnih oksida. Viša zastupljenost minerala kvarca naspram hematita u slučaju nepržene i hematita u slučaju pržene rude ukazuje na kvalitetu rude (zasićenost željezovitim oksidima), ali može biti indikativna i za način pripreme rude. Mehaničkim prebiranjem i čišćenjem i/ili ispiranjem jalovine (glina, pijesak, sitni šljunak) od globularnih željezovitih nakupina potencijalno bi se povećala kvaliteta rude, odnosno rudni konglomerat bi bio pogodniji za taljenje što bi se na mineraloškoj i geokemijskoj razini moglo očitovati u povećanju udjela željezovitih minerala odnosno željeznih oksida naspram minerala glina ili silikata pijeska. Uzorak rude kod kojega je na makroskopskoj razini bila vidljiva razlika primarno u zastupljenosti globularnih nakupina naspram jalovine, ukazuje na veću zastupljenost minerala hematita nakon prženja, iako je s nesigurnošću moguće prepoznati i magnetit odnosno ova dva uzorka vrlo su slična relativnog odnosa sastava minerala kvarca i željezovitih minerala.

## Eksperiment 2: REKONSTRUKCIJA POSTUPKA TALJENJA I ANALIZA UTJECAJA MORFOLOŠKIH, MINERALOŠKIH I GEOKEMIJSKIH RUDE NA USPJEŠNOST POSTUPKA TE KARAKTERISTIKE FINALNOG PROIZVODA

### Materijali i metode

#### *Dokumentiranje eksperimenta*

Tijekom eksperimenta mjerena je temperatura stijenki talioničke peći i unutrašnjosti peći infracrvenim pirometrom<sup>8</sup> na ukupno 6 položaja: 4 položaja na stijenama talioničke peći (Položaji 2-5), temperatura pri vrhu zapune talioničke peći (Položaj 1) te u unutrašnjosti – kroz sapnicu (Položaj 6). Vremenski razmak pojedinog mjerenja bio je pola sata. Dokumentirano je trajanje pojedinih postupaka unutar procesa (izgradnja, sušenja te postupka taljenja u peći), utrošak sirovina te ostali operativni parametri. Opisno su zabilježene zamijećene promjene i ishodi. Prikupljeni su uzorci zgure za makroskopsku, mineralošku i kemijsku analizu kako bi se analizirao postupak i promjene te procijenio utjecaj na postupak i krajnji proizvod u svrhu usporedbe s arheološkim zapisom i komparativnim nalazima. Eksperiment je dokumentiran fotografski i opisno.

#### *Makroskopska, mineraloška i kemijska analiza uzoraka*

Uzorci zgure analizirani su makroskopski, mineraloški i kemijski u svrhu definiranja fizičkih, mineraloških i kemijskih svojstava zgure te interpretacije utjecaja postupka kvalitativnih svojstava rude i primijenjenih operativnih parametara na dobiven proizvod s krajnjim ciljem usporedbe s arheološkim zapisom i nalazima. Za potrebe mineraloške i kemijske analize, uzorci zgure usitnjeni su na frakciju praha te je prvotno određen njihov mineralni sastav korištenjem rendgenske difrakcije na prahu (XRD)<sup>9</sup> 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  $0,02^\circ 2\theta$ . Usitnjeni uzorci poslani u MSA Labs (Kanada) kako bi im se odredio kemijski sastav. Udio glavnih oksida, glavnih i sporednih elemenata, elemenata u tragovima i elemenata rijetkih zemalja određen je korištenjem masene spektrometrije s induktivno spregnutom

---

<sup>8</sup> Infracrveni pirometar marke Volcraft IR 2200- 50D postavljen na  $\epsilon = 0.83$ . Izmjerene temperature odnose se na maksimalne postignute temperature u točki mjerenja.

<sup>9</sup> XRD analiza izvedena je Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, a izveo ju je mag. geol. Tomislav Brenko.

plazmom (ICP-MS). Mineraloški i kemijski su analizirani uzorci zgre iz dvaju eksperimentalnih taljenja.

#### *Operativni parametri*

##### *Sirovine*

U eksperimentima je korištena močvarna željezna ruda prikupljena na položaju Kalinovac - Hrastova greda. U oba eksperimenta korištena je jednako pripremljena ruda; pržena (Eksperiment 1) te usitnjena na veličinu ulomaka oko 5x3 i 2x4 cm. Ugljen je izrađen od drva bukve i graba, dobavljen od lokalnog proizvođača. Usitnjen je na dimenzije slične ulomcima rude a nakon usitnjavanja nije zasebno prosijan kako bi se otklonio prah ugljena. Tijekom procesa taljenja ugljen i ruda su umetani u okno peći u omjeru 1:1 (0.5 kg po mjerici). Mjerica je izmjerena za svaku sirovinu prije početka postupka te je prema volumenu koji je pojedina sirovina zauzimala u posudici za ubacivanje, određena svaka naredna mjerica.

Za izgradnju konstrukcije peći i sapnica korištena je lokalna glina (ilovača) s primjesom pijeska. Ilovača i pijesak sjedinjeni su u omjeru 3:1 u korist ilovače.

##### *Peći*

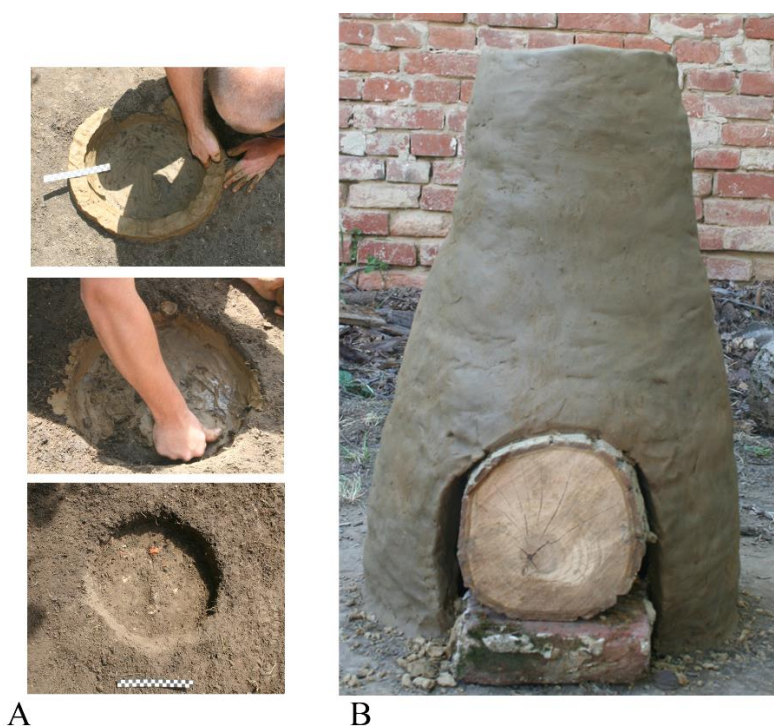
Talioničke peći rekonstruirane su na temelju arheoloških ostataka peći na lokalitetima Virje – Volarski breg, Hlebine – Velike Hlebine (samostojeće peći na istek s plitkim ognjištem) i Virje - Sušine (jamska peć(?)). Izgrađene su dvije samostojeće talioničke peći (Tab. 5., Slika 7. i 8.), jedna s plićim ognjištem (Peć 1) te druga s produbljenim, jamskim tipom ognjišta (Peć 2). Peći su građene redanjem valjaka oblikovanih od prethodno pripremljene glinene smjese. Redovi valjaka dobro su utisnuti te su vertikalnim povlačenjem uzduž stijenki dodatno međusobno povezani. Ovakav sustav gradnje nalikuje na izgradnju keramičkih posuda (eng. *coiling*). Prilikom izgradnje peći 1 ostavljen je otvor za umetanje vrata s inkorporiranom sapnicom dok je kod peći 2 sapnica inkorporirana u stijenke prilikom izgradnje. Sapnice su, prethodno umetanju, osušene i blago ispečene na otvorenoj vatri.

U izgradnji pojedine peći sudjelovala je jedna osoba aktivno gradeći peć, a pripremu sirovina za obje peći radilo je troje ljudi.

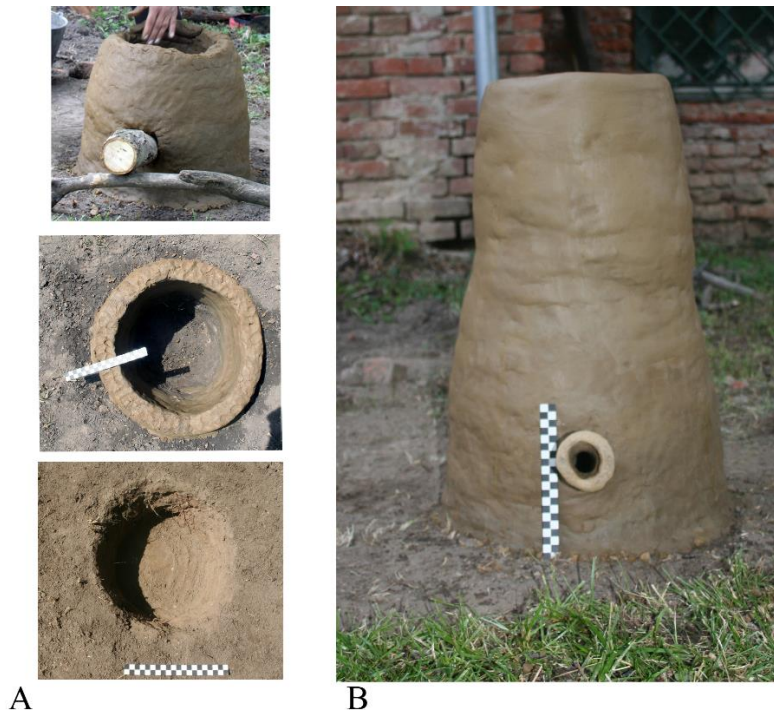


Nadzemna konstrukcija i ognjište						Stijenke peći			Sapnica				Vrata	
Visina		Promjer				Debljina								
Nadzem.	Ukupno	dno		vrh		dno	sred	vrh	dub	Visina 1.van 2.dno ognjišta	Promjer unutra	Promjer-van	Dim. V x š	
		U	V	U	V									
Peć 1	69.5	79.5	35	46	16.5	24.5	5-6	4.5	4.5	4	9 19	4.5	7	25x26
Peć 2	62	82	25	41	17	26.5	5 – 5.5	4 – 4.5	4-4.5	4	10 30 - 32	4	6	nema

Tablica 5. Dimenzije peći 1 i 2



Slika 7. Peć 1.: A) izgradnja, B) mokra, netom izgrađena peć



Slika 8. Peć 2.: A) izgradnja, B) mokra, netom izgrađena peć

#### Postupak taljenja

Postupak taljenja u samostojećoj peći s plitkim (10 cm dubine) i dubljim (20 cm) ognjištem obavljen je jednom u svakoj peći, a podrazumijevao je nekoliko faza (Slika 9., 10.):

- 1) sušenje stijenki peći i/ili vrata peći
- 2) punjenje peći ugljenom (zagrijavanje i stvaranje reduktivne atmosfere)
- 3) punjenje peći mješavinom ugljena i rude (redukcija)

Gradnja peći obavljena je prvi dan eksperimenta, a neposredno nakon izgradnje uslijedilo je sušenje peći 1, umetanjem suhog drva i paljenjem, dok je peć 2 sušena istim postupkom dan kasnije. Sušenje peći 1 odvijalo se u dvije faze:

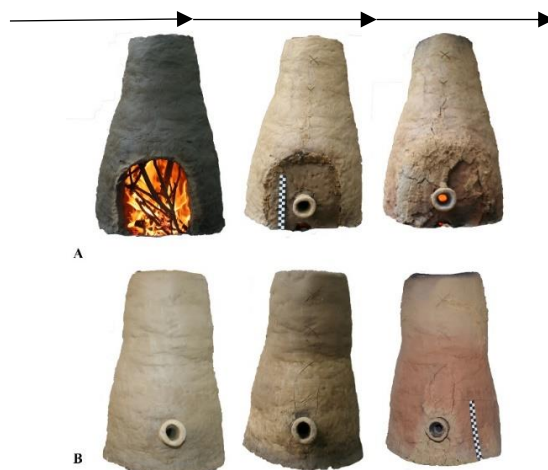
- a) sušenje nadzemnog dijela s otvorenim vratima (mokra peć, na dan izgradnje),
- b) sušenje vrata peći (idući dan, neposredno prije taljenja)

Sušenje peći 2. obavljeno je dan nakon izgradnje, neposredno prije zagrijavanja i postupka taljenja te je podrazumijevalo sušenje cijele konstrukcije u jednoj fazi i povremenu uporabu mijeha. Za sušenje peći korištene su suhe grane raznolikog lokalnog drveća i cjepanice jelovine. Prije početka zagrijavanja (umetanja ugljena) svo suho drvo korišteno za sušenje je u potpunosti izgorjelo u peći 1 dok je u peći 2

ostalo drva pri dnu jamice, koje je iskorišteno kako bi zapalilo ugljen (slijedeća faza – zagrijavanje). Peći su potom postepeno zapunjene ugljenom (cijeli volumen peći) kako bi se temperatura unutar peći podigla i stvorili se reduktivni uvjeti. Ugljen se ubacivao postepeno, dok se potpuno nije zapunio volumen peći. Nakon što je zapunjen cijeli volumen peći s ugljenom, ruda i ugljen naizmjenično su ubacivani u peći u omjeru težine 1:1 (0.5 kg : 0.5 kg) kod svih taljenja. Ritam ubacivanja ovisio je o ritmu sagorijevanja ugljena, odnosno nova mjerica ubačena je kada je uočeno da se zapuna peći spustila niz okno. Tijekom postupaka zagrijavanja i taljenja (tijekom 2 i 3 faze) u obje peći upuhivan je zrak pomoću mijeha. Korišten je mijeh zapune 85 litara, koji se u potpunosti punio zrakom prije svakog upuha. Pojedini upuh trajao je 4 sekunde (kontinuirani jednoličan protok zraka, 21.25 litara zraka/1 sek) i jedna sekunda zapunjavanja volumena mijeha zrakom. Tijekom treće faze postupak je prisilno završen zbog začepjenosti sapnice i nemogućnosti daljnjeg nastavka, u oba slučaja.



Slika 9. Peći tijekom postupaka sušenja (Peć 2 – lijevo) i zagrijavanja (Peć 1 – desno)



Slika 10. Peći tijekom postupaka sušenja, zagrijavanja i redukcije: A) Peć 1, B) Peć 2

## Rezultati

### *Karakteristike i tijek postupka taljenja*

#### Peć 1.

Gradnja peći trajala je ukupno 6 sati i obavljena je u toku jednog dana. Neposredno nakon izgradnje pristupilo se sušenju s otvorenim vratima, koje je trajalo 5h i 50 min nakon čega su stijenke peći jednolično osušene na cijeloj nadzemnoj konstrukciji. Tijekom noći, peć se sušila prirodno dodatnih 11.40 minuta, nakon čega su naredni dan zatvorena vrata i počelo se s postupkom sušenja vrata peći koji je trajao dodatnih 1.30 min. Kada su vrata bila djelomično osušena, peć se počela puniti ugljenom u svrhu zagrijavanja i stvaranja reduktivne atmosfere. Ovaj postupak trajao je 1 h 20 min, a ubacivanju rude i ugljena (redukciji) pristupilo se nakon što je cjelokupan volumen peći zapunjen, pri čemu je utrošeno 18 kg i 900 g ugljena. Ritam ubacivanja rude slijedio je ritam sagorijevanja ugljena i spuštanja zapune niz okno peći, te je mjerica ubačena svakih 12 - 22 minute, u prosjeku između 15 i 16 minuta. Već nakon ubačene prve mjerice rude primijećeno je da spuštanje rude niz okno razmjerno dugo traje (12 min) u usporedbi s prethodno izvedenim eksperimentima tijekom drugih eksperimentalnih testiranja, koja su izvedena pod istim ili vrlo sličnim operativnim parametrima (volumen peći, omjer ruda:ugljen, veličina mijeha i ritam upuhivanja). Postignute temperature izmjerene kroz sapnicu bile su u ovom trenutku 1280 °C, odnosno dovoljno za efikasno sagorijevanje ugljena i redukciju rude. Tijekom postupka bilo je problema s mijehom te on nije radio u punom kapacitetu, no ovi problemi su otklonjeni. Iz istog razloga temperatura u peći, izmjerena na području sapnice kratkoročno se spustila (Slika 11.) na 900 °C (8 h i 30 minuta od početka cjelokupnog postupka, sat vremena nakon prvih mjerica rude i ugljena, odnosno nakon ubačenih 5 mjerica). Postupak umetanja ugljena i rude trajao je ukupno 2 h i 50 min. nakon čega je prekinut. Zgura nastala postupkom značajno je počela čepiti sapnicu nakon oko 3.5 kg ubačene rude i 2 sata trajanja postupka redukcije. Sapnicu se tijekom postupka mehanički odčepljivo željeznom šipkom, međutim, intenzitet nakupljana zgure bio je toliki da je gotovo cijelo vrijeme bilo potrebno čistiti otvor sapnice što je inhibiralo sagorijevanje ugljena, posljedično spuštanje rude iz okna i pravilnu redukciju. Iz istog razloga postupak je obustavljen. Vrata peći su skinuta kako bi se provjerilo stanje unutar peći i izvuklo moguće spužvasto željezo (Slika 11.). Postupak zagrijavanja i taljenja ukupno je trajao 4 h i 10 min, utrošeno je 22,9 kg ugljena i 4 kg rude, no spužvasto željezo nije dobiveno već je sva sirovina rastaljena u zguru. Zgura je većinom bila koncentrirana oko prostora sapnice, zalijepljena uz stijenke peći vrata. Većina ugljena u peći ostala je nedogorena. Cjelokupni proces, od izgradnje peći do završetka postupka taljenja trajao je ukupno aktivnih 17 h i 40 min, a izveden je kroz dva dana (Tab. 6.)

Temperaturni režim u peći kroz cijelo vrijeme trajanja taljenja, izmjeren na točki 6. (kroz sapnicu) ukazuje da su postignute temperature u peći bile dovoljne za sagorijevanje ugljena i redukciju rude (Slika. 12.).

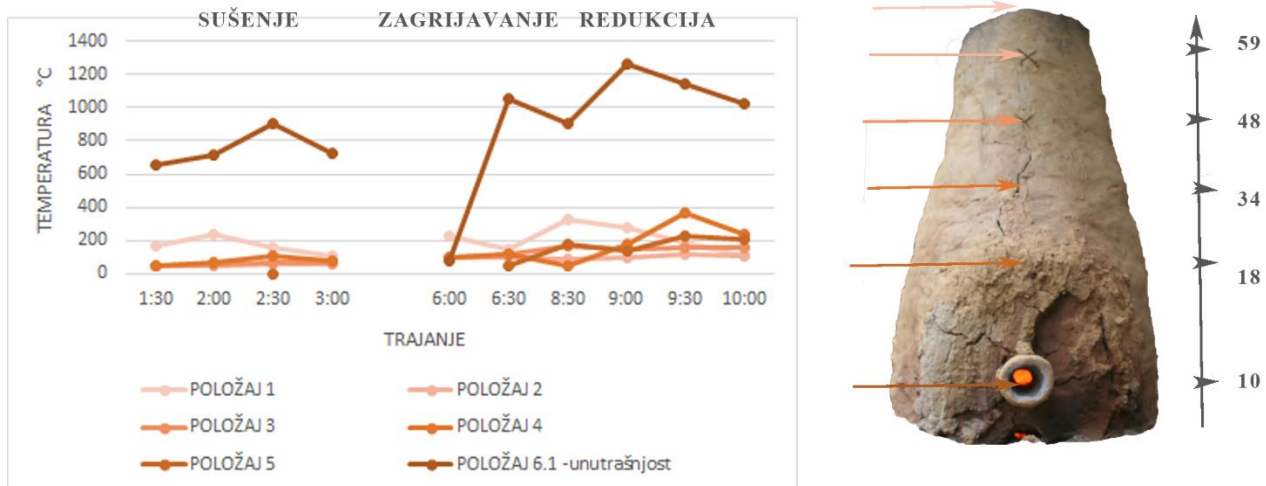
U postupku je aktivno sudjelovalo troje ljudi, dvije osobe naizmjenično operirajući mijeh i jedna osoba koja je ubacivala sirovine u peć.

<b>PEĆ 1 - MŽR, Kalinovac - Hrastova greda, PRŽENA; FRAKCIJA: 5x3, 3x2</b>				
<b>Postupak</b>	<b>Trajanje /h.min</b>	<b>Količina resursa/kg</b>	<b>Vrsta sirovine</b>	<b>Napomena</b>
Gradnja peći	6.1	nije zabilježeno	glina, pijesak, voda	
Sušenje - konstrukcija peći	5.5	nije zabilježeno	suho drvo	potaknuto sušenje 5.50, prirodno dodatnih 11.40h (izbor)
Sušenje - vrata	1.3	nije zabilježeno	suho drvo	
Zagrijavanje i stvaranje reduktivne atmosfere/UGLJEN	1.2	18,9	ugljen	
Taljenje /RUDA + UGLJEN	2.50	4	ruda	nepotpun proces - sapnica začepljena - prisilan prekid
Taljenje /UGLJEN	ne	ne	ne	
Taljenje	4.10	ne	ne	
Otvaranje i kompaktiranje spužvastog željeza	ne	ne	ne	
<b>Ukupno</b>	<b>17.40</b>	<b>28.9</b>		
<b>Ukupno trajanje - sušenje, zagrijavanje, taljenje i kompaktiranje</b>	<b>11.00</b>			

Tablica 6. Tijek, vremensko trajanje i utrošak sirovina u postupcima taljenja - Peć 1



Slika 11. Peć 1 neposredno nakon otvaranja



Slika 12. Temperaturni režim tijekom cjelokupnog procesa, Peć 1. Temperature zabilježene tijekom procesa taljenja ukazuje na temperature stijenci peći (T. 2. – 5.), a realne temperature unutar peći zabilježene su tijekom cijelog postupka kroz otvor sapnice (T. 6.).

#### Peć 2.

Gradnja peći trajala je ukupno 8 h i 30 minuta i obavljena je u toku jednog dana. Tijekom gradnje napravljene su dvije pauze kako bi se peć prosušila, obzirom da je bilo teško graditi peć vertikalno, jer se, zbog veće količine vlage u glinenoj smjesi kontinuirano slijegala. Peć je nakon izgradnje ostavljena da se suši prirodno, preko noći, oko 15 sati. Inducirano sušenje peći odvijalo se neposredno prije taljenja i trajalo je 3h i 30 min. Sušenje peći teklo je postepeno, prvotno se osušio donji dio pa potom vertikalno prema gore. Ovakav način sušenja, nešto je drugačiji od peći s plitkim ognjištem gdje se sušenje stijenci odvija simultano odnosno stijenske peći suše se cijelom visinom relativno jednolično, prvo unutrašnja strana stijenske a potom vanjska. Potonju razliku moguće je pripisati vrsti konstrukcije peći, odnosno dubini ognjišta u kojemu je zapaljeno suho drvo. Nakon sušenja, peć se počela zapunjavati ugljenom u svrhu zagrijavanja i stvaranja reduktivne atmosfere. Ovaj postupak trajao je oko 40 minuta, a ubacivanju rude i ugljena (redukciji) pristupilo se nakon što je cjelokupan volumen peći zapunjen, pri čemu je utrošeno 12 kg i 600 g ugljena. Ritam ubacivanja rude slijedio je ritam sagorijevanja ugljena i spuštanja zapune niz okno peći, te je mjerica ubačena svakih 6 - 10 minuta, u prosjeku između 7 i 8 minuta. Postupak umetanja ugljena i rude trajao je ukupno 1 h i 44 min., nakon čega je prekinut. Zgura nastala postupkom značajno je počela čepiti sapnicu nakon oko 3 kg ubačene rude i 40 min trajanja postupka redukcije. Sapnicu se tijekom postupka mehanički odčepljivo željeznom šipkom, međutim, intenzitet nakupljana zgure bio je toliki da je gotovo cijelo vrijeme bilo potrebno čistiti otvor sapnice što je inhibiralo sagorijevanje ugljena, posljedično spuštanje rude iz okna i pravilnu redukciju. Iz istog razloga postupak je obustavljen. Peć je

dokumentirana idući dan po hlađenju zgure, kako bi se provjerilo stanje unutar peći i izvuklo moguće spužvasto željezo. Postupak zagrijavanja i taljenja ukupno je trajao 5 h i 14 min, utrošeno je 16, 600 kg ugljena i 4 kg rude, no spužvasto željezo nije dobiveno već je sva sirovina koja je prošla cjelokupni proces rastaljena u zguru dok su zadnje mjerice rude ostale u potpunosti nereducirane (Slika 13.). Zgura je većinom bila koncentrirana oko prostora sapnice i zalijepljena za stijenke. Iz teksture zgure neposredno uz sapnicu vidljiva je nepotpuno reducirana ruda, hrapave, namreškane teksture s vidljivim globularnim nakupinama crvenkasto sive boje. Ova zgura uzeta je kao uzorak za daljnje mineraloške i geokemijske analize. Cjelokupni proces, od izgradnje peći do završetka postupka taljenja trajao je ukupno aktivnih 13 h i 44 min, a izveden je kroz dva dana (Tab. 6.).

Temperaturni režim u peći kroz cijelo vrijeme trajanja taljenja, izmjeren na točki 6. (kroz sapnicu) ukazuje da su postignute temperature u peći bile dovoljne za sagorijevanje ugljena i redukciju rude (Slika 14.).

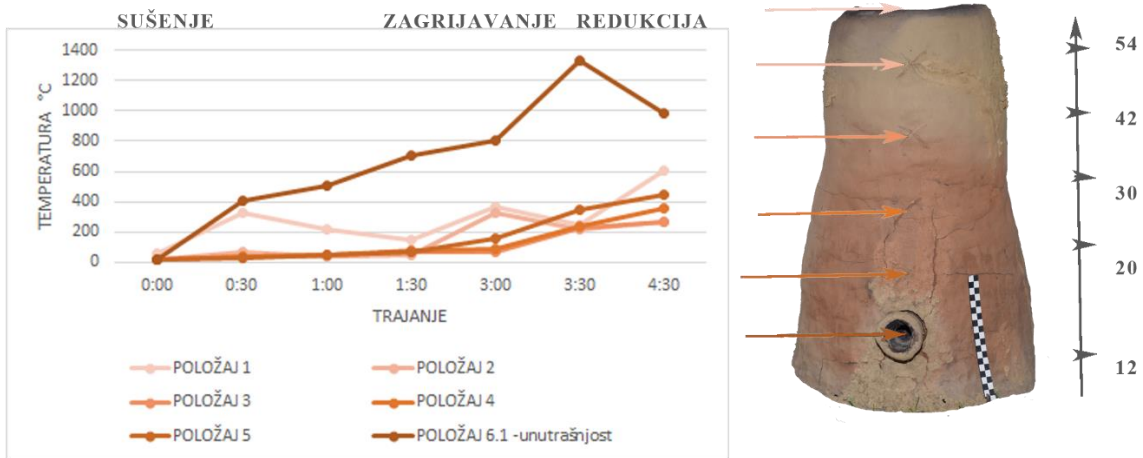
U postupku je aktivno sudjelovalo troje ljudi, dvije osobe naizmjenično operirajući mijeh i jedna osoba koja je ubacivala sirovine u peć.

<b>PEĆ 2 - MŽR, Kalinovac - Hrastova greda, PRŽENA; FRAKCIJA: 5x3, 3x2</b>				
<b>Postupak</b>	<b>Trajanje /h.min</b>	<b>Količina resursa/kg</b>	<b>Vrsta sirovine</b>	<b>Napomena</b>
Gradnja peći	8.3	nije zabilježeno	glina, pijesak, voda	pauza zbog slijeganja gline - prosušivanja peći (oko 1h) na 50 cm visine.
Sušenje - konstrukcija peći	3.3	nije zabilježeno	suho drvo	potaknuto sušenje 3.30, ranije prirodno dodatnih 15.00 (izbor)
Sušenje - vrata	nema vrata			
Zagrijavanje i stvaranje reduktivne atmosfere/UGLJEN	0.4	12,600	ugljen	
Taljenje /RUDA + UGLJEN	1.04	4	ruda	nepotpun proces - sapnica začepljena - prisilan prekid
		4	ugljen	
Taljenje /UGLJEN	ne	ne	ne	
Taljenje	1.44	ne	ne	
Otvaranje i kompaktiranje spužvastog željeza	ne	ne	ne	
<b>Ukupno</b>	<b>13.44</b>	<b>20,60</b>		kroz 2 dana (aktivno)
<b>Ukupno trajanje - sušenje, zagrijavanje, taljenje i kompaktiranje</b>	<b>5.14</b>			

Tablica 7. Tijek, vremensko trajanje i utrošak sirovina u postupcima taljenja - Peć 2.



Slika 13. Pogled u unutrašnjost peći 2 nakon taljenja (dan kasnije). Vidljiva u potpunosti nereducirana ruda, na visini od 45 cm od dna peći.



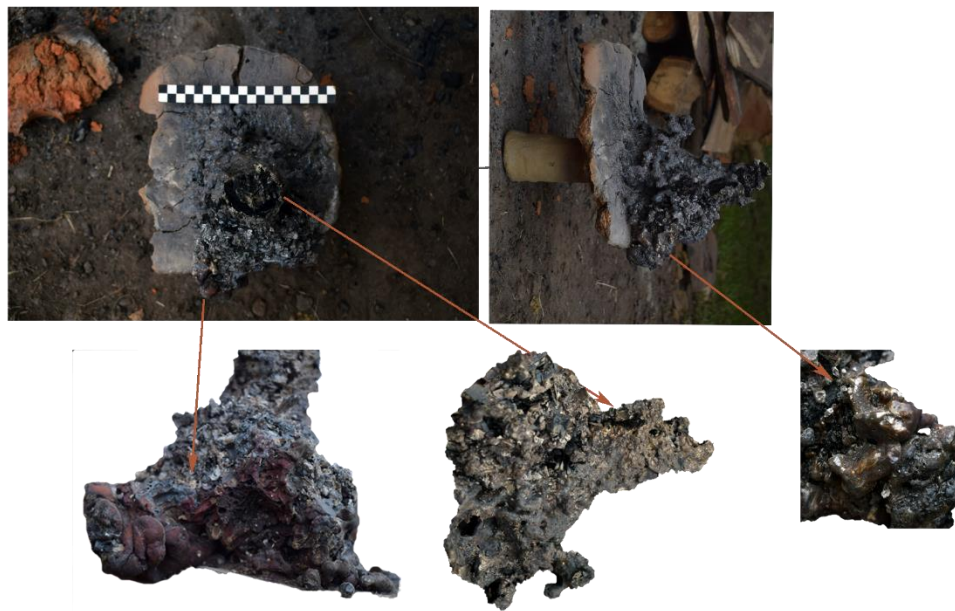
Slika 14. Temperaturni režim tijekom cjelokupnog procesa, Peć 2. Temperature zabilježene tijekom procesa taljenja ukazuje na temperature stijenki peći (T. 2. – 5.), a realne temperature unutar peći zabilježene su tijekom cijelog postupka kroz otvor sapnice (T. 6.).

#### *Makroskopske karakteristike uzoraka zgure*

Postupkom taljenja u obje peći stvorila se isključivo zgura, bez izdvajanja spužvastog željeza. Zgura iz obje peći ostala je u cijelosti zalijepljena za stijenku vrata peći, koncentrirana oko sapnica koje su ostale začepljene (Slika 15.). Zgure iz obje peći dijele karakteristike na makroskopskoj razini. Nakupine zgure većinom su glatke teksture, vidno rastopljene odnosno solidificirana u tekućem stanju. Mjestimično je vidljiva gruba, granulirana i hrapava površina a konzistencija zgure pri prijelomu većinom je porozna,



mjestimično gusta. Boja zgure seže od svijetlo sivo zelenkaste do tamno sive a djelomično se pojavljuje i jarka tamno crvena boja. Za mineralošku i geokemijsku analizu prikupljen je po jedan uzorak iz svake peći, makroskopski zasebno opisan (Tab. 8.).



Slika 15. Zgura iz peći 1. Vidljive heterogene površinske karakteristike; tekstura i boja

Oznaka uzorka/ eksp.	Vrsta uzorka	Ekperiment	Opis	BOJA	TEKSTURA	STRUKTURA	KONZISTENCIJA
5	ZGURA	KC MDM 2019 - E 1, peć 1	unutrašnjost peći, uz sapnicu	tamno sivo, svijetlo sivo, oker	glatka	porozno	lomljivo rukom
6	ZGURA	KC MDM 2019 - E 1, peć 2	unutrašnjost peći, uz sapnicu, zgura i neistaljena ruda	tamno sivo, svijetlo sivo, oker, crveno	glatka i hrapava-granulirana	porozno, gusto	djelomično lomljivo rukom

Tablica 8. Makroskopske karakteristike pojedinačnih uzoraka zgure izdvojenih za mineralošku i kemijsku analizu

#### *Mineraloške i kemijske karakteristike uzoraka zgure*

U uzorku iz peći 1. (U – 5) prisutan je fjalit i kvarc kao glavne komponente dok se u tragovima pojavljuje i kristobalit. Fjalit je očekivana mineralna faza kod zgure nastale proizvodnjom željeza, a prisutnost kvarca i kristobalita, alotropskih modifikacija silicijevog dioksida također je moguća, no kada se pojavljuju u značajnoj mjeri može označavati i značajnu količinu jalovine u rudi. U uzorku iz peći 2. (U - 6) javlja se fjalit

i kvarc kao glavne komponente, no i hematit te magnetit kao i mineral skupine plagioklasa/felspara. Pojava hematit i magnetita može se tumačiti nepotpunom redukcijom rude.

Lab.br.	Oznaka uzorka/eksp	Fay	Qtz	Gt	Hem	Mag	Wue	Ostali minerali
7897	5	+++	+++	-	-	-	-	kristobalit?
7898	6	+++	+++	-	++	++	-	Pl

Tablica 9. Rezultati mineraloške analize (XRD) uzoraka zgure

+ - relativni sadržaj minerala unutar močvarne željezne rude korištenjem XRD-a (kvantitativna vrijednost nije pridružena +); +++ glavna komponenta, ++ sporedna komponenta; + komponenta u tragovima

Kemijska analiza provedena je na oba uzorka zgure (Tab. 10.). Geokemijska slika glavnih oksida prisutnih u uzorcima rude u velikoj je mjeri analogna uzorcima zgure od proizvodnje željeza iz arheološkog konteksta. U sastavu je posebno značajna iznimna količina silicijevog dioksida, vidljiva i na mineraloškoj razini u zastupljenosti silikatnih minerala. Pojedini spojevi jalovine igraju bitnu ulogu pri stvaranju spužvastog željeza i odvajanju zgure. Primjerice SiO<sub>2</sub> ima iznimnu, dvosmisleni ulogu; on na sebe veže željezni oksid ali i druge okside iz jalovine te ima značajnu ulogu u formaciji zgure. Ako je udio SiO<sub>2</sub> visok postoji mogućnost ranog stvaranja fajalita uslijed čega formacija spužvastog željeza može biti ometena, zbog nemogućnosti pristupa reduktivnih agenata (CO). S druge strane, ako je udio SiO<sub>2</sub> nizak (2- 3%) redukcija željeznih oksida je otežana te dobar udio željeza može završiti u zguri ili kao zasebne nesinterirane čestice željeza. U svakom slučaju, uspješnost talioničkog procesa iznimno je vezana uz sastav rude, a u slučaju rude s Kalinovca – Hrastove grede uz udio jalovine u rudi, poglavito silicijeva dioksida. Iznimnu prisutnost jalovine bilo je moguće prepoznati i na makroskopskoj razini kod rude, a neuspješnost postupka moguće je iščitati i prema boji, teksturi i konzistenciji nastale zgure.

Glavni oksidi	Al2O3	BaO	CaO	Cr2O3	Fe2O3	K2O	MgO	MnO	Na2O	P2O5	SiO2	SrO	TiO2	LOI	Total
Oznaka uzorka/eksp.	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
5	6.33	0.24	2.85	0.02	40.58	1.24	0.83	2.64	0.66	0.92	44.79	0.02	0.32	-4.23	97.21
6	6.15	0.27	0.97	0.02	43.19	0.87	0.6	3.27	0.62	0.84	43.42	0.02	0.3	-3.35	97.19

Tablica 10. Rezultati kemijske analize (ICP – MS), udjeli glavnih oksida i vrijednost LOI