

Ruda u fokusu: mogućnosti primjene analitičkih metoda za proučavanje proizvodnje željeza

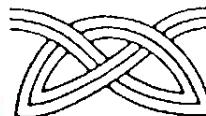
Tena Karavidović

Tematski doktorski seminar

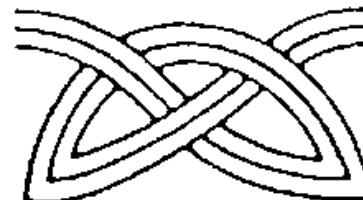
Arheometrija anorganskih materijala: dvije perspektive

11. prosinac, 2019.

Institut za arheologiju

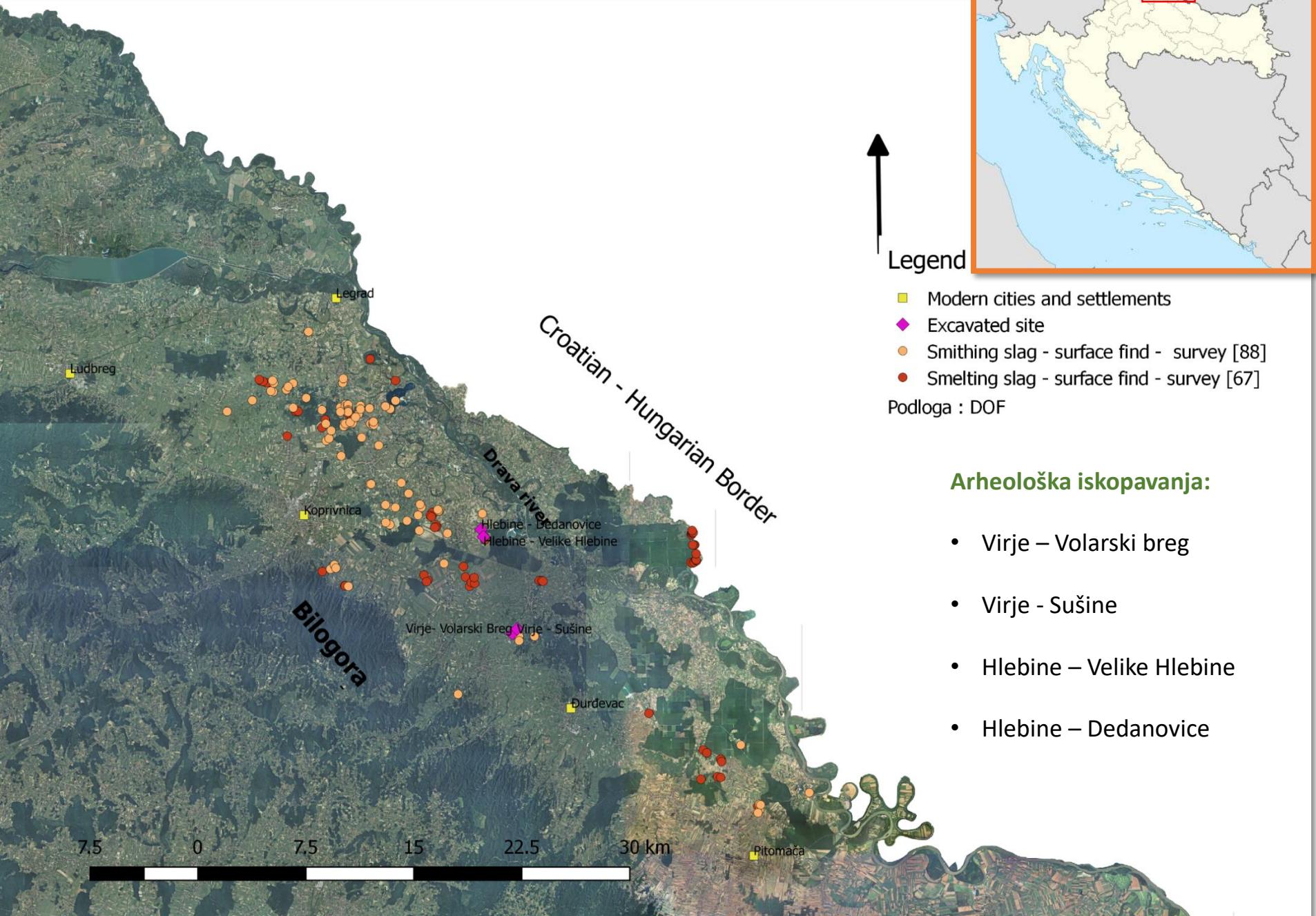


TransFER



HRZZ
Hrvatska zaklada
za znanost

Područje istraživanja – gornji sliv rijeke Drave (SZ Hrvatska)

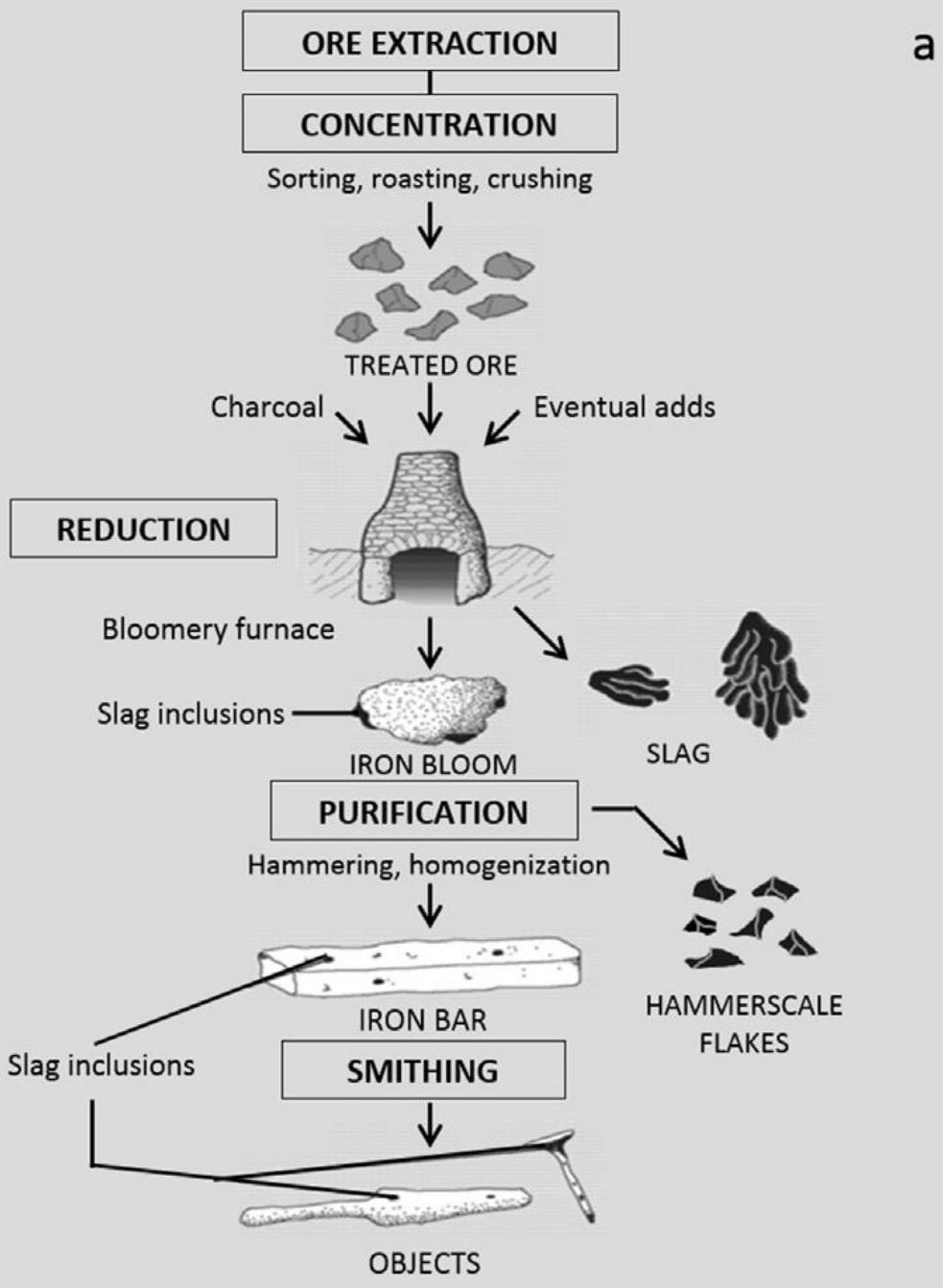


Arheološka iskopavanja:

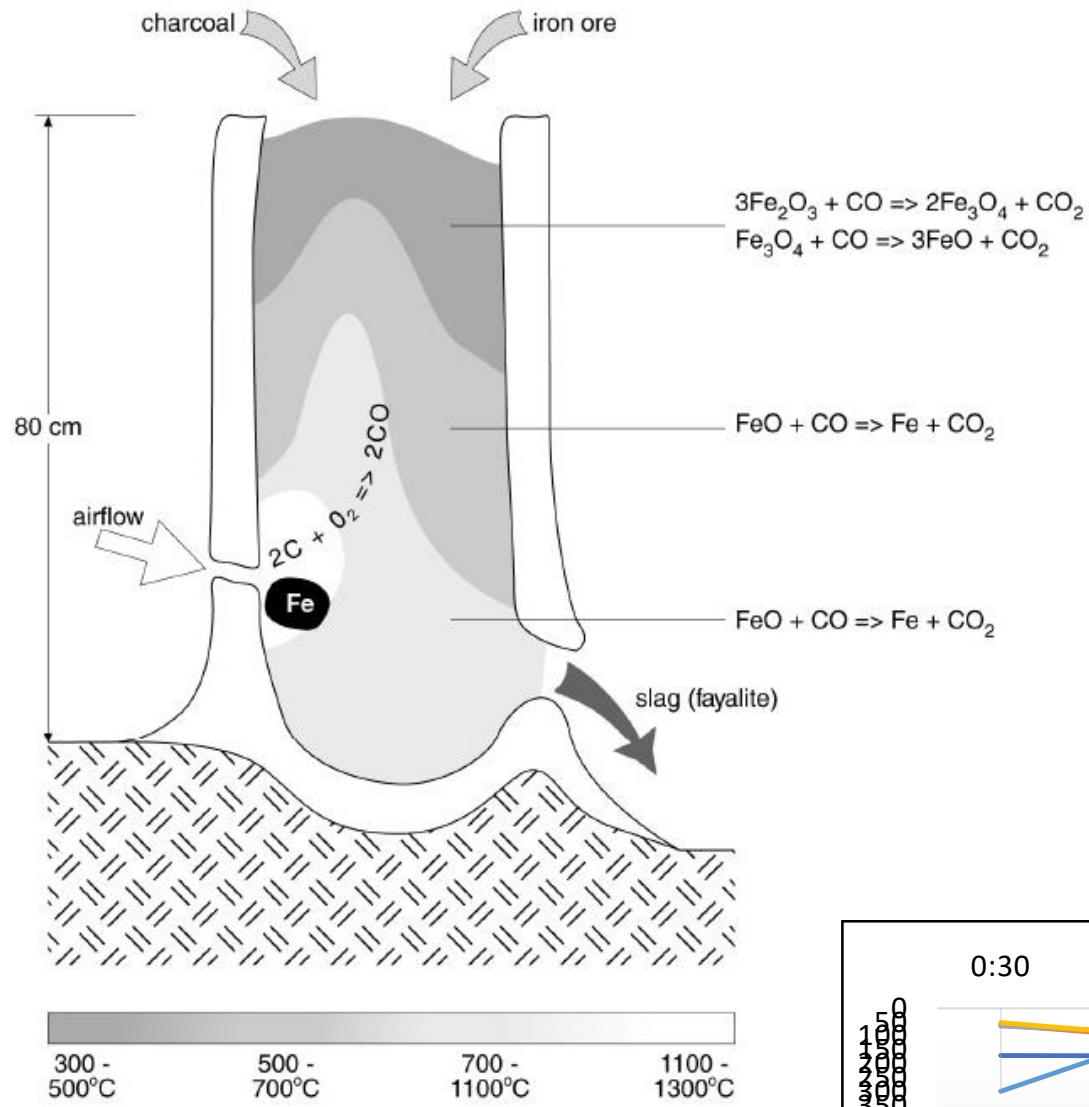
- Virje – Volarski breg
- Virje - Sušine
- Hlebine – Velike Hlebine
- Hlebine – Dedanovice

Dostupnost prirodnih sirovina : temeljni preuvjet

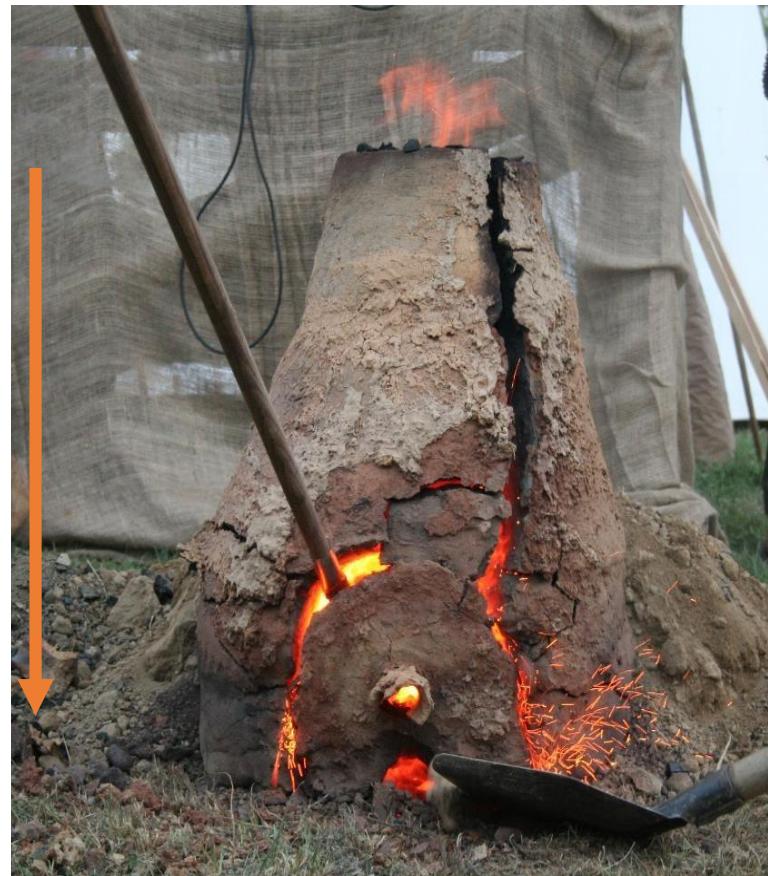




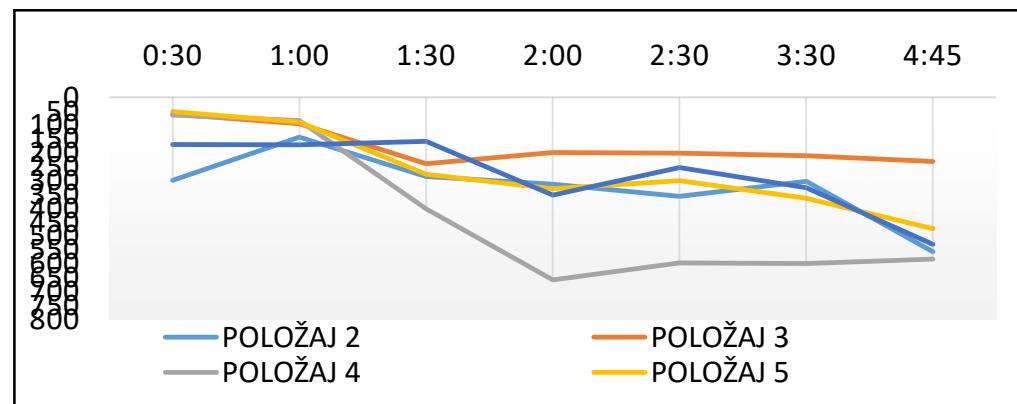
1. Nabava sirovine
2. Priprema i obogaćivanje sirovina
3. Taljenje /direktni proces/redukcija
4. Post – redukcija / sinteriranje / konsolidacija /primarno kovanje
5. Sekundarno kovanje/ izrada predmeta



After Joosten 2014, fig.12,p.8



Eksperimentalno taljenje željezne rude,
Koprivnica 2019.





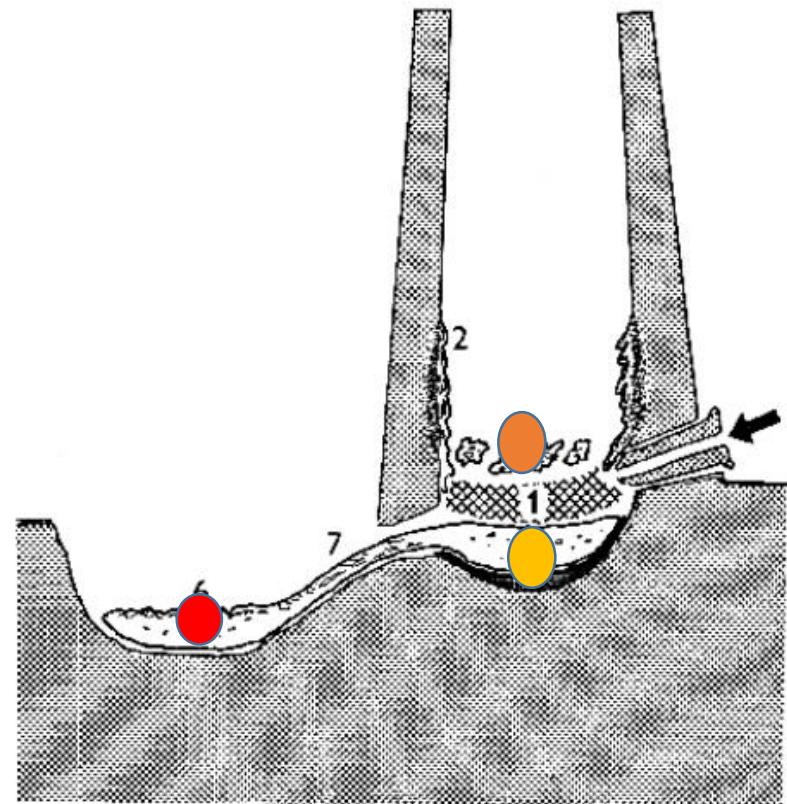
Zgura s dna peći



Ispuštena tekuća zgura



Zgura iz peći/uz i nad spužvastim žlezom



Samostojeća peć na istek (after:
Pleiner 2000: 258,fig.67)

Proces primarnog kovanja – sinteriranje i konsolidacija spužvastog željeza



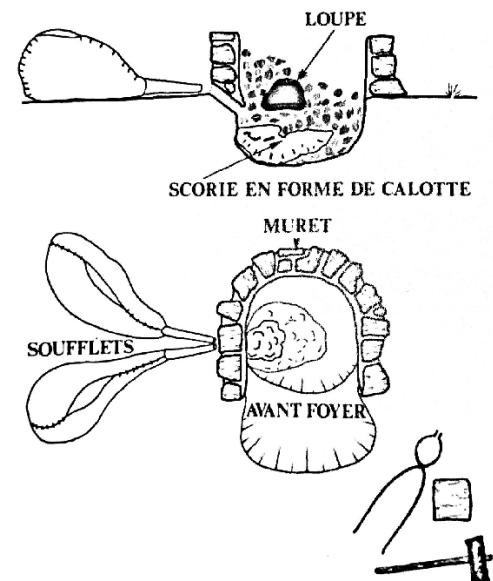
Eksperimenta
lo primarno
kovanje,
Adamov,
2019
(Workshop
starého
železářství)



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

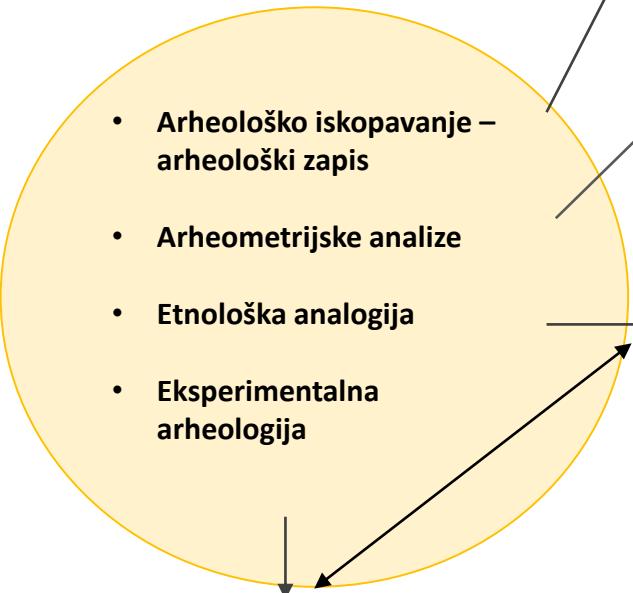


Zgura nastala pri primarnom kovanju (?),
H- DED, U- 63, kat.br.5

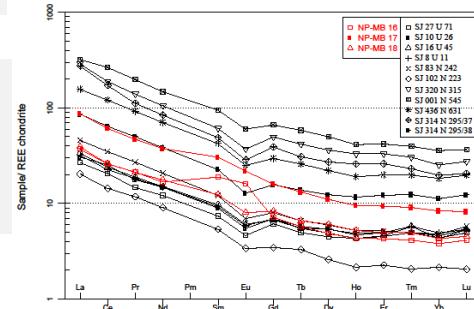


Ognjište za primarno
kovanje, lok. Boécourt,
Švicarska , 7.st.
(Echenlohr L., Seernels V.,
107, fig 80)

Tehnologija proizvodnje željeza : metode proučavanja



- Konstruktivni elementi talioničkih/kovačkih peći, otpad
 - Prostorni raspored
 - Analiza sirovina i talioničkog otpada - vrste i podrijetlo sirovina (ruda, ugljen, glina)
 - Karakteristike tehnološkog procesa = multivariantna analiza i usporedba
- Razumijevanje metoda i alata korištenih pri procesu taljenja
 - Prostorna organizacija
 - Ljudski resursi



Analiza rezultata kemijske analize (ICP-MS) nalaza rude u arheološkom kontekstu

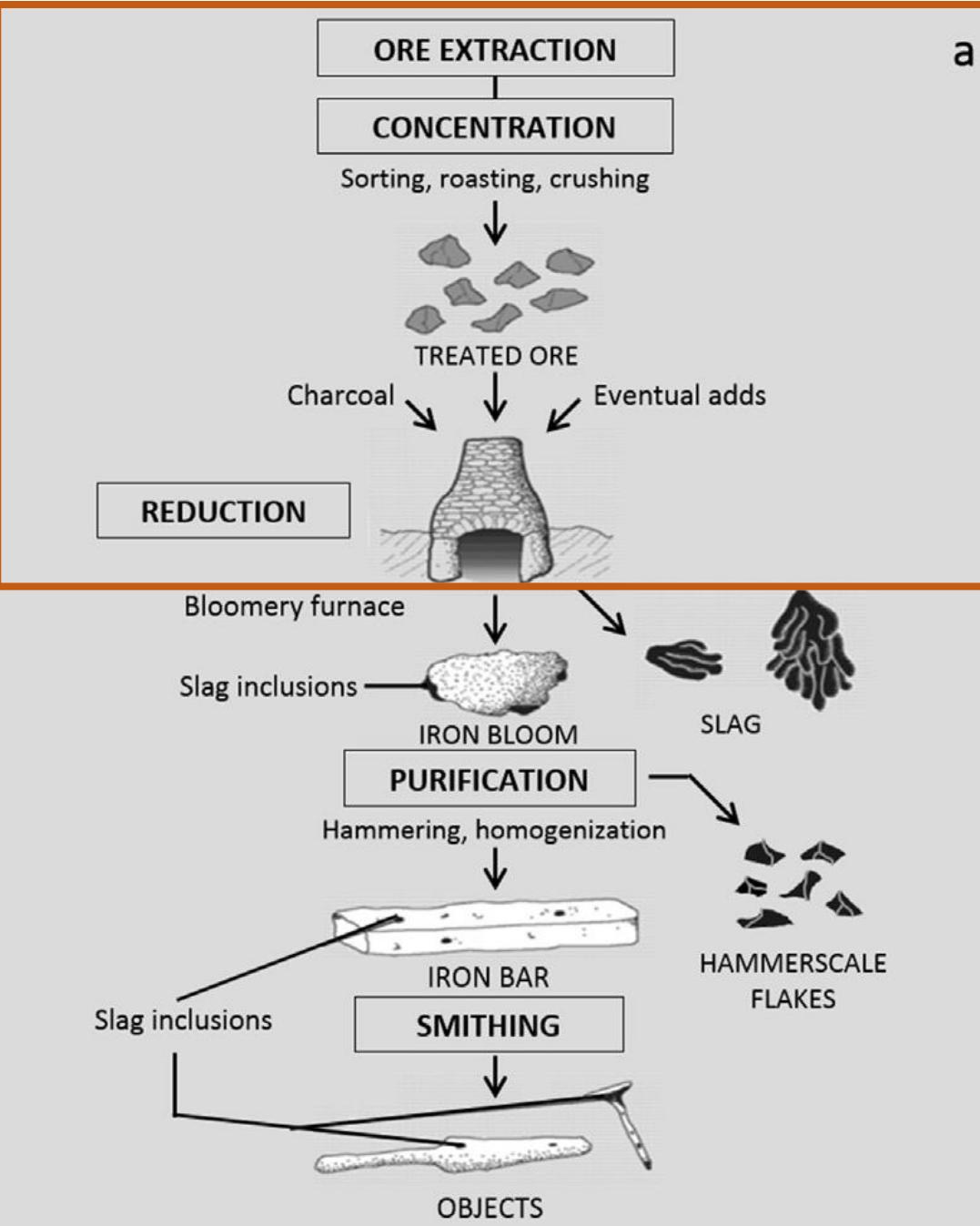
- Rekonstrukcija tehnološkog procesa – analiza omjera utroška sirovina - proizvod - stvoreni otpad
- Utrošak ljudskih resursa, vremena
= procjena razine proizvodnje i utroška resursa
- Usporedba otpada = razvoj metodologije obrade nalaza, interpretacija nalaza, stvaranje referentne zbirke
- različit tip peći = testiranje tehnoloških rješenja



Eksperimentalno taljenje željezne rude, Koprivnica 2019



Taljenje željezne rude, Ruanda, Afrika



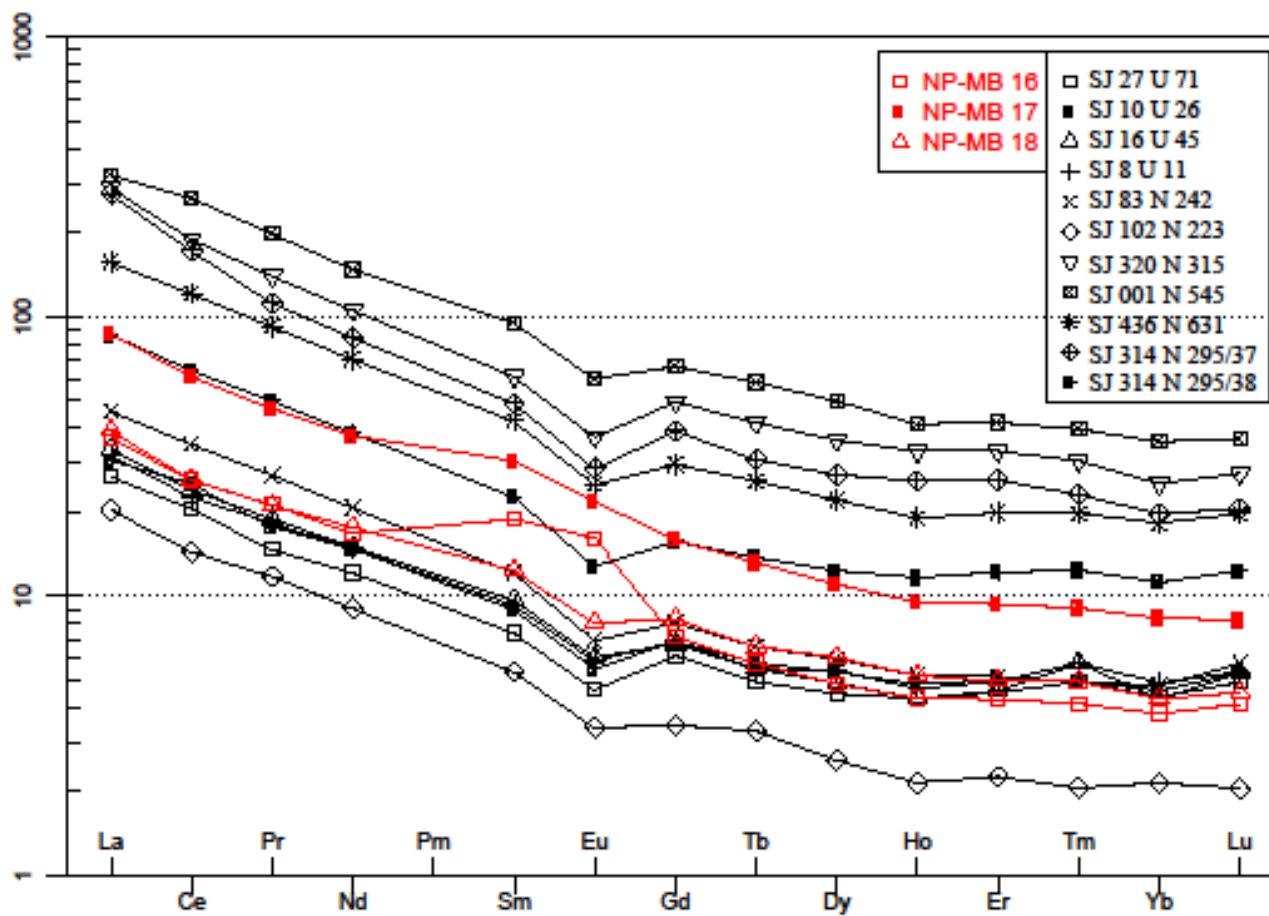
Željezna ruda iz arheološkog konteksta



- **Virje – Volarski breg** - talionička radionica
2/2 8. – 9.st
- **Virje - Sušine** - talionički otpad
5.st.
- **Hlebine – Dedanovice** - kovačka
radionica/naselje
poč - $\frac{1}{2}$ 7. st
- **Hlebine – Velike Hlebine** – talionička
radionica
poč - $\frac{1}{2}$ 7. st

Podrijetlo sirovine : jedinstveni geokemijski otisak

Spider plot – REE chondrite (Anders & Grevesse 1989),



Isti opći trend REE – slični preduvjeti za formaciju

Korelacija s postojećim uzorcima rude = lokalno podrijetlo

Zastupljenost REE u uzorcima ruda s arheoloških lokaliteta na prostoru Podravine – korelacija s površinskim nalazima (NP – MB 16 – 18).

Graf izradio : T. Brenko, analiza: ICP – MS, Ms Analytics, Langley Kanada 2019.

Mineraloške i geokemijske karakteristike rude – tehnološka iskoristivost

Lab. broj.	Arh. Oznaka	Lokalitet	Vrsta nalaza	Kvarc	Goethit	Hemati t	Magne tit	Wuesti te	Fayalit	Rutile	Hedenberg ite	Amorfna tvar
6648	SJ 107 (N 113)	Virje - Volarski Breg	Ruda - sirova	+++	+++	-	-	-	-	+	-	-
6649	SJ 111 (N 122)	Virje - Volarski Breg	Ruda - sirova	+++	+++	-	-	-	-	?	-	-
6650	SJ 111 (N130)	Virje - Volarski Breg	Ruda - sirova	+++	+++	-	-	-	-	+	-	-
7135	SJ 314 (N 295/51)	Virje - Sušine	Ruda - sirova	+	+++	-	-	-	-	-	-	-
6629	SJ 83 (N 242)	Hlebine - Velike Hlebine	Ruda - djelomično pržena	++	+++	-	+++	-	-	-	-	-
6852	SJ 27 (U 71)	Hlebine - Dedanovice	Ruda pržena	+	-	+++	-	-	-	-	-	-
6853	SJ 10 (U 26)	Hlebine - Dedanovice	Ruda pržena	+	-	+++	-	-	-	-	-	-
6854	SJ 16 (U 45)	Hlebine - Dedanovice	Ruda pržena	+	-	+++	-	-	-	-	-	-
6855	SJ 8 (U 11)	Hlebine - Dedanovice	Ruda pržena	+	-	+++	+	-	-	-	-	-
6638B	SJ 102/90 (N 223)	Hlebine - Velike Hlebine	Ruda pržena ?	+	++	+++	-	-	-	-	-	-

XRD analiza uzorka rude iz arheološkog konteksta , Rudarsko-geološko-naftni fakultet Zagreb



Hlebine – Dedanovice, uzorci pržene rude, SJ 8, U – 11/1b, SJ 16, U - 45

- Definiranje postupaka lanca operacija proizvodnje željeza = vrsta i utjecaj pirometalurške pripreme
- razlike u postupcima pripreme sirovine?
= razlike u tehnološkom odabiru i njihov utjecaj na krajnji proizvod
5.st (Virje- Sušine) 7. st (Hlebine – VH, Dedanovice) - 8/9.st (Virje Volarski Breg)

Mogući postupci pripreme rude

Proces pripreme može podrazumijevati više postupaka:

- ručno prebiranje metalonosne rude od jalovih minerala
- Mehaničko čišćenje i/ili ispiranje
- Dehidracija - sušenje i/ili postupak prženja
- Usitnjavanje

Hlebine – Dedanovice

Hlebine - Velike Hlebine

Virje - Sušine





a)



b)

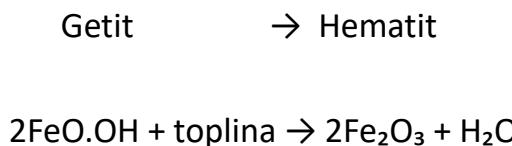


c)

Eksperiment: prženje močvarne željezne rude na otvorenoj vatri , Somogyfajsz, srpanj 2019.

: učinci prženja

	Trajanje/h			Prosječna temperatura °C /položaj
Položaj mjerena	1.00	2.00	3.00	
POLOŽAJ 1	203	417	137	252.3
POLOŽAJ 2	244	224	134	200.7
POLOŽAJ 3	124	313	212	216.3
POLOŽAJ 4.1	805	876	752	811.0
POLOŽAJ 4.2	845	891	701	812.3
Prosječna temperatura °C/vrijeme	444.2	544.2	387.2	



300 – 500 °C

→ Magnetit – djelomična redukcija hematita

500 - 700°C

Definiranje učinaka:

- temperature prženja
- promjene u mineraloškom i kemijskom sastavu- usporedba s arheološkim nalazima
- Promjene u boji, konzistenciji, volumenu – procjena utroška - gubitka, kvalitete
- Vremensko trajanje, utrošak resursa (drvo)

- Neravnomjerne temperature prženja, kontinuirano osciliranje temperature = nejednolično prženje, oksidacijski i djelomično reduksijski uvjeti = **mješovit sastav u uzorku= magnetit, hematit, getit**
- 40 – 60 % gubitka u težini/masi- dehidratacija, koncentracija FeO
40 kg sirova = 15 – 25 kg pržena
- Promjena konzistencije i rahlosti, jednostavnije usitnjavanje – lakši proces redukcije
- Pougljeno drvo – 0.054m^3 - 40 kg sirove rude
- 3 – 4 sata

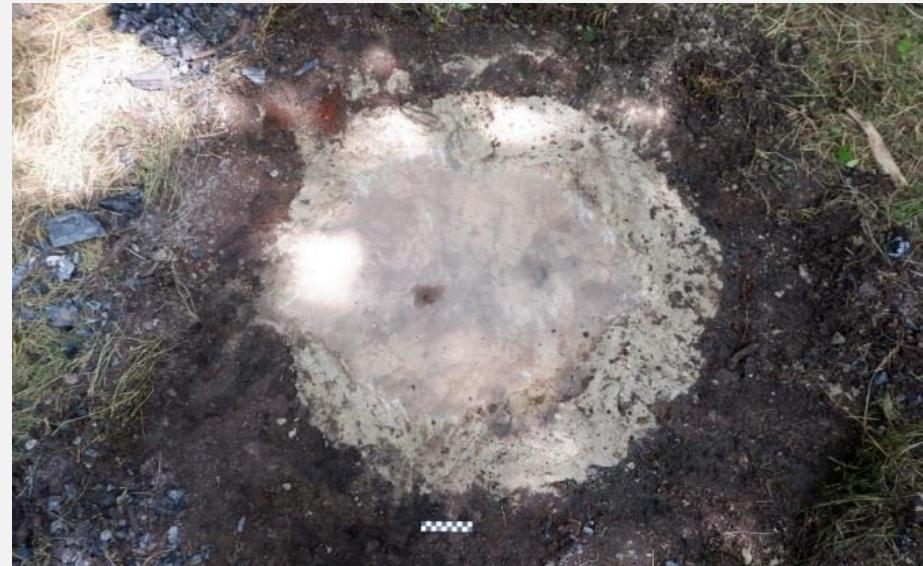
- Usporedba s arheološkim zapisom
= interpretacija arheoloških struktura



a) čišćenje površine,
zamazivanje gline – izolacija
toplne – smanjenje utjecaja
vlage iz tla

b) i c) izgradnja drvene
konstrukcije vatrišta

Prženje rude unutar prostora radionice

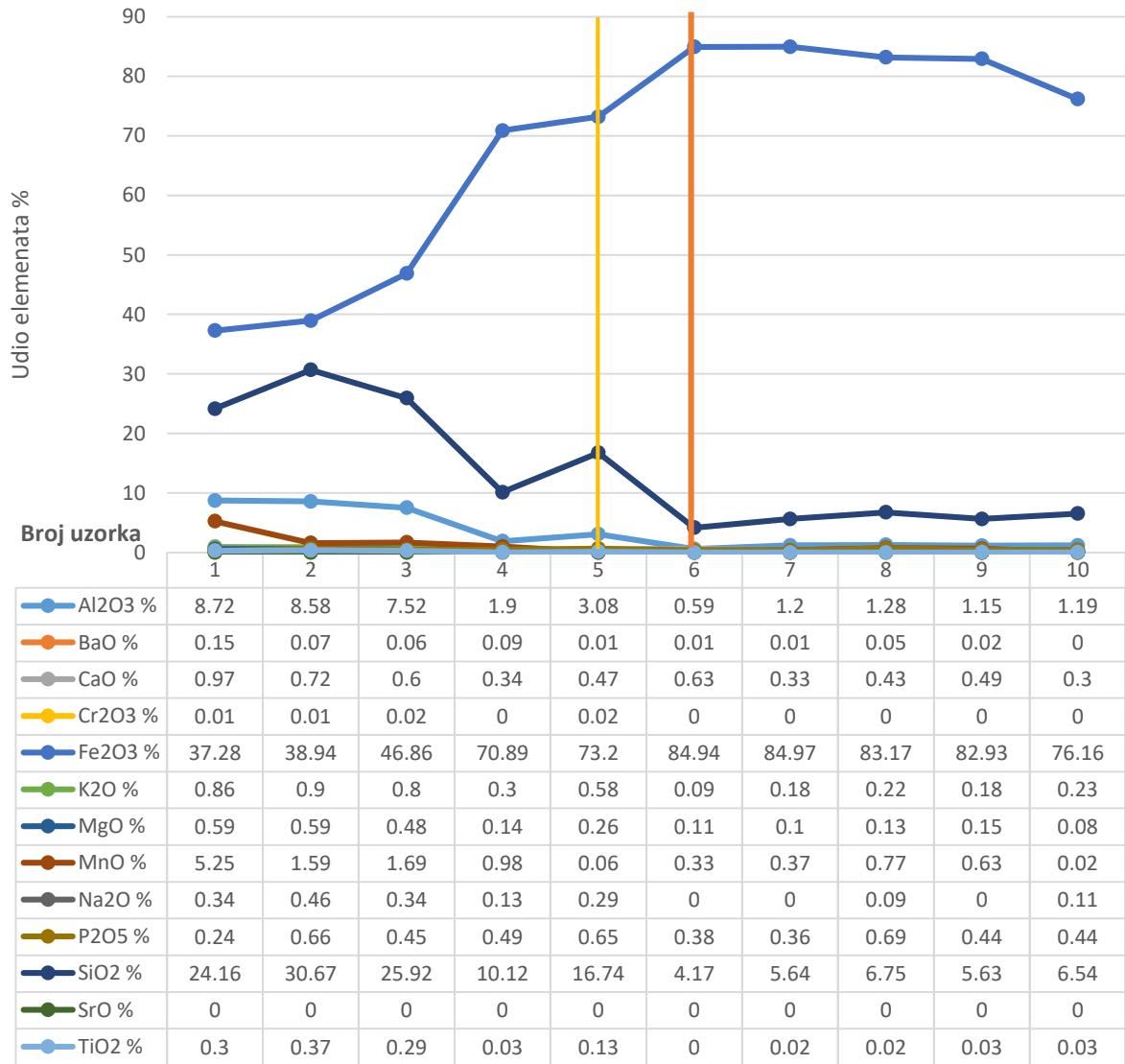


Ostaci zapečenog sloja gline nakon prženja rude



Plitka jama sa zapečenim dnom, Hlebine – Velike
Hlebine, Podravina , 7. st.

Usporedba kemijskog sastava PRŽENE I SIROVE RUDE iz arheološkog konteksta



Arh.oznaka	Vrsta nalaza	Lokalitet
SJ 107 N 113	Ruda - sirova	Virje - Volarski Breg
SJ 111 N 122	Ruda - sirova	Virje - Volarski Breg
SJ 111 N 130	Ruda - sirova	Virje - Volarski Breg
SJ 314 N 295/51	Ruda - sirova	Virje - Sušine
SJ 83 N 242	Ruda - sirova	Hlebine - Velike Hlebine
SJ 27 U 71	Ruda - pržena	Hlebine - Dedanovice
SJ 10 U 26	Ruda - pržena	Hlebine - Dedanovice
SJ 16 U 45	Ruda - pržena	Hlebine - Dedanovice
SJ 8 U 11	Ruda - pržena	Hlebine - Dedanovice
SJ 102 N 223	Ruda - pržena	Hlebine - Velike Hlebine

? Utjecaj na postupak taljenja i prinos u željezu

: razlike : sirova i pržena ruda

- Oba postupka moguća
- Jednak prinos u spužvastom željezu - razlika kod sekundarne obrade



- Pospješuje proces redukcije
- Manji utrošak ugljena - ulazna količina rude manja – smanjena potrošnja resursa i energije
- Razlika u kvaliteti (utjecaj jalovine?) i količini proizvedenog željeza
- Zahtjevnost postupka/sirova – rizik od neuspjeha

Racionalizacija potrošnje resursa

Poznavanje karakteristika lokalnih ruda – iskustvo i znanje i/ili tehnološka tradicija

Arh.oznaka	Vrsta nalaza	Lokalitet	Al2O3	BaO	CaO	Cr2O3	Fe2O3	K2O	MgO	MnO	Na2O	P2O5	SiO2	SrO	TiO2	LOI	Total
SJ 107 N 113	Ruda - sirova	Virje - Volarski Breg	8.72	0.15	0.97	0.01	37.28	0.86	0.59	5.25	0.34	0.24	24.16 <0.01		0.3	15.45	94.32
SJ 111 N 122	Ruda - sirova	Virje - Volarski Breg	8.58	0.07	0.72	0.01	38.94	0.9	0.59	1.59	0.46	0.66	30.67 <0.01		0.37	13.29	96.86
SJ 111 N 130	Ruda - sirova	Virje - Volarski Breg	7.52	0.06	0.6	0.02	46.86	0.8	0.48	1.69	0.34	0.45	25.92 <0.01		0.29	13.43	98.46
SJ 314 N 295/51	Ruda - sirova	Virje - Sušine	1.9	0.09	0.34 <0.01		70.89	0.3	0.14	0.98	0.13	0.49	10.12 <0.01		0.03	11.91	97.31
SJ 83 N 242	Ruda - djelomično pržena	Hlebine - Velike Hlebine	3.08	0.01	0.47	0.02	73.2	0.58	0.26	0.06	0.29	0.65	16.74 <0.01		0.13	2.39	97.88
SJ 102 N 223	Ruda - pržena	Hlebine - Velike Hlebine	1.19 <0.01		0.3 <0.01		76.16	0.23	0.08	0.02	0.11	0.44	6.54 <0.01		0.03	11.6	96.71
SJ 8 U 11	Ruda - pržena	Hlebine - Dedanovice	1.15	0.02	0.49 <0.01		82.93	0.18	0.15	0.63 <0.01		0.44	5.63 <0.01		0.03	3.13	94.77
SJ 16 U 45	Ruda - pržena	Hlebine - Dedanovice	1.28	0.05	0.43 <0.01		83.17	0.22	0.13	0.77	0.09	0.69	6.75 <0.01		0.02	4.55	98.14
SJ 27 U 71	Ruda - pržena	Hlebine - Dedanovice	0.59	0.01	0.63 <0.01		84.94	0.09	0.11	0.33 <0.01		0.38	4.17 <0.01	<0.01		3.19	94.45
SJ 10 U 26	Ruda - pržena	Hlebine - Dedanovice	1.2	0.01	0.33 <0.01		84.97	0.18	0.1	0.37 <0.01		0.36	5.64 <0.01		0.02	2.83	96.02

Rezultati geokemijske analize (MS Analytical, Langley), ICP- MS (Inductively coupled plasma–mass spectrometry)

- Udio željezovitih oksida dovoljno visok za uspješan proces taljenja kod svih uzoraka? > 20%
- Velika varijabilnost udjela Fe₂O₃ između 84.97% i 38.94 % - različit položaj lokaliteta / vremenska pripadnost/postupak prženja

Virje – Volarski breg - talionička radionica 2/2 8. – 9.st

Uporabe nepržene/ rude slabije kvalitete – nužnost i/ili drugačiji tehnoološki odabir?:

Kompleksni mehanizam nastajanja močvarnih željeznih ruda

principu uzorkovanja

svi uzorci

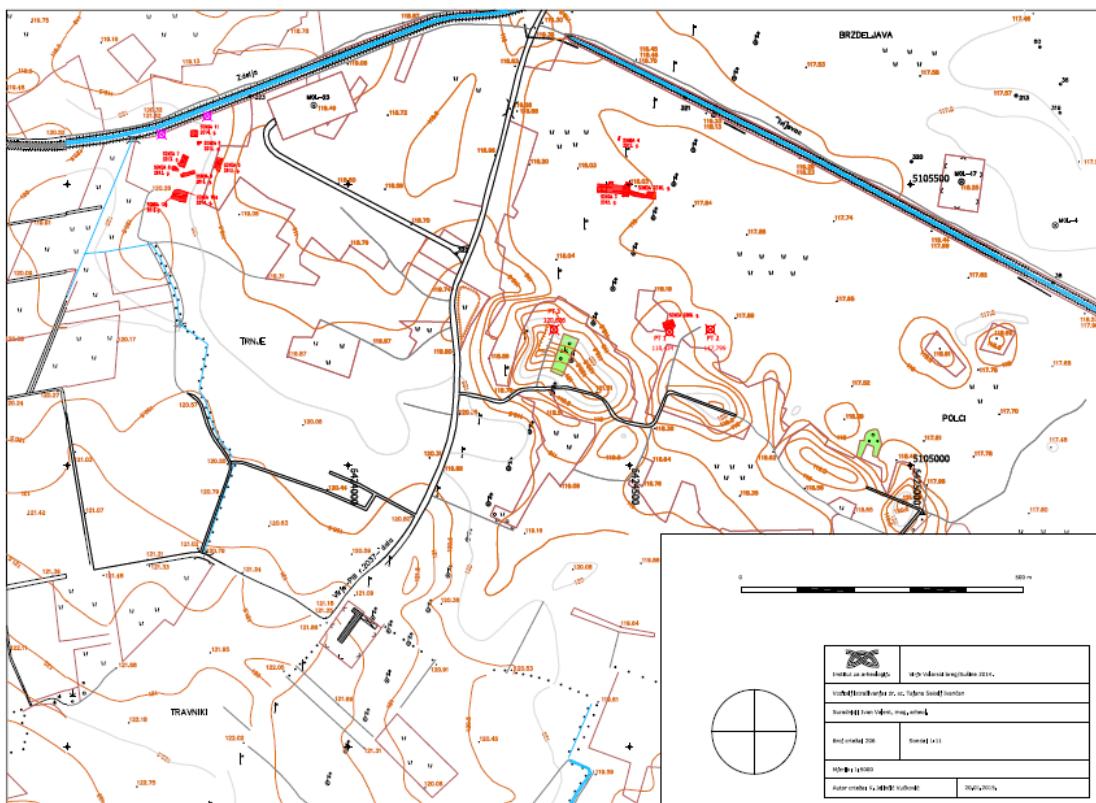
pokazuju međusobno slične vrijednosti koje su generalno niže od vrijednosti ostalih uzoraka

faza razvijenosti rude

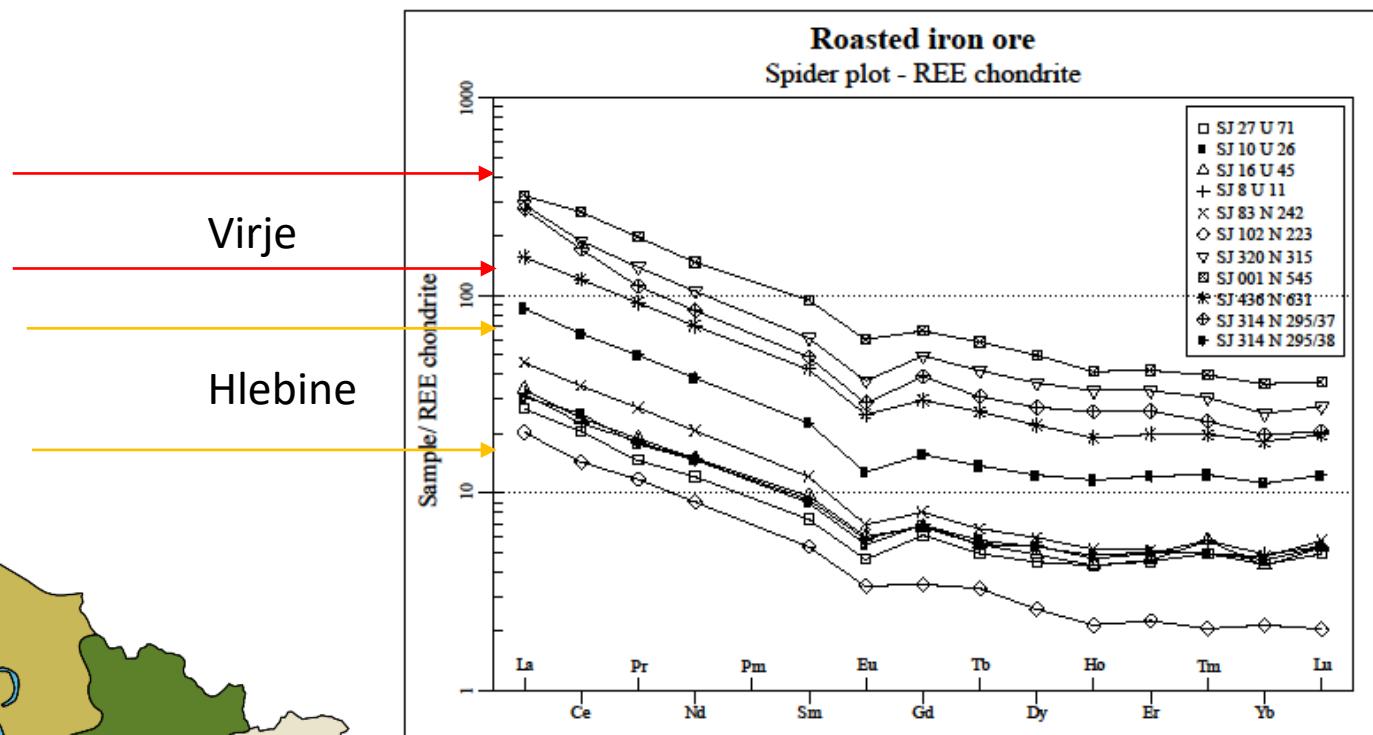
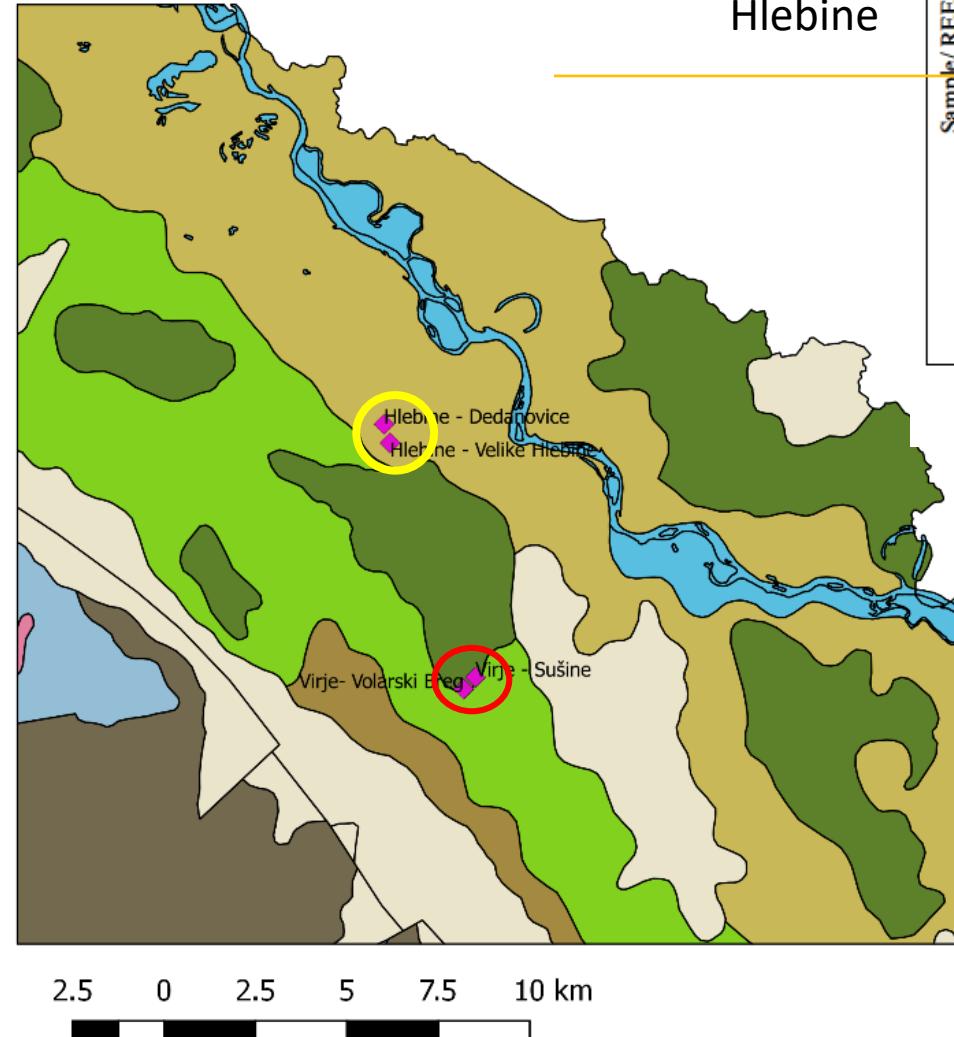
Iscrpljeni izvori ili nepoznavanje sirovine

nemogućnost formacije/obnove izvora

klimatske promjene 8/9.st



= kontinuitet eksplotacija
na ograničenom prostoru Virje
– Sušine i Volarski breg 5.st –
8. – 8/9. st = areal kretanja u
potrazi za rudom



Grupiranje zastupljenosti REE-
Lokaliteti različite vremenske
pripadnosti – prostorno bliski

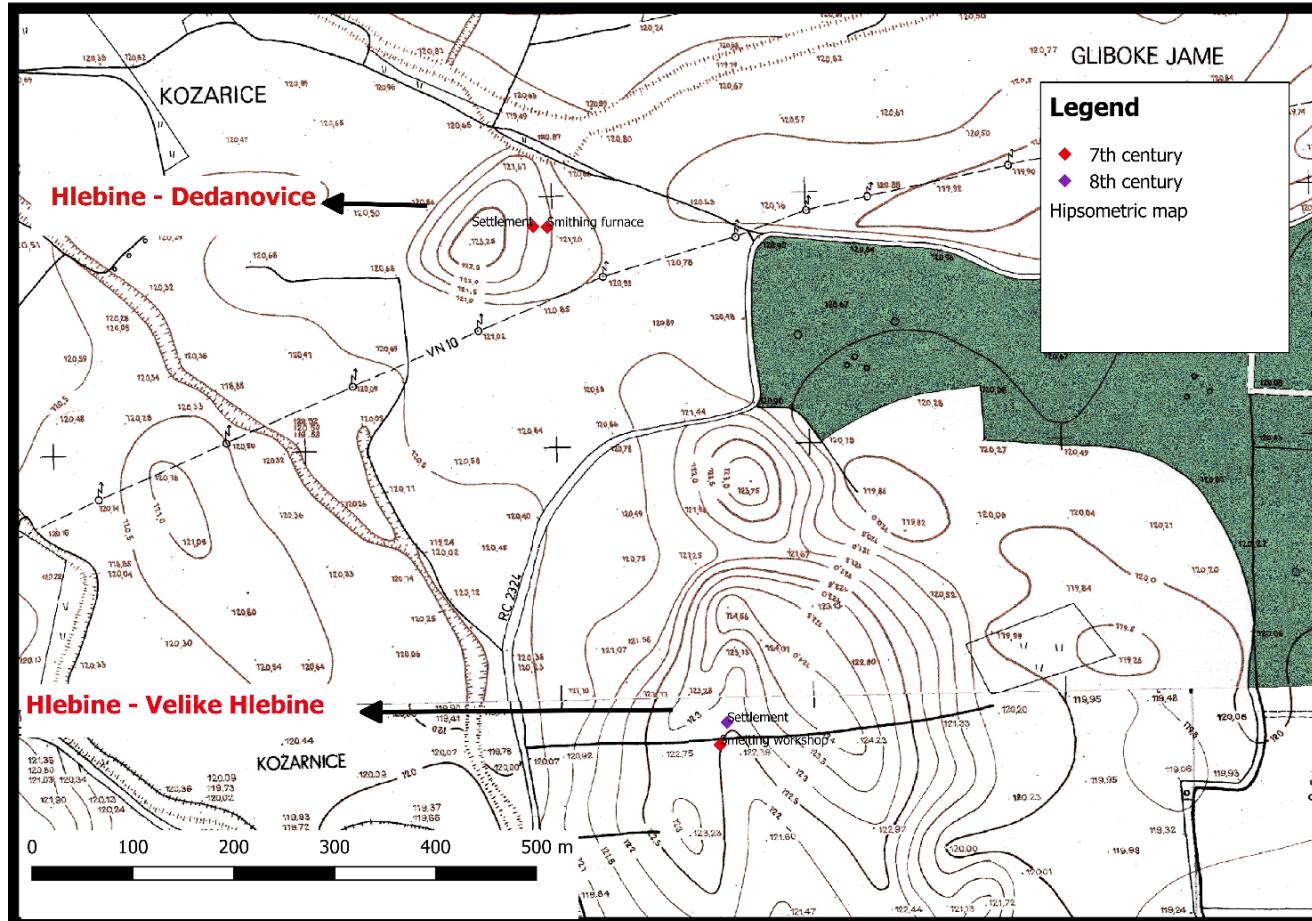
- Iste mikrolokacije izvorišta rude = ista mjesta eksplotacija i areal kretanja u potrazi za rudom

Uvjetovanost odabira položaja radionica – izvor sirovine

razina i vrsta utjecaja
prirodnog okoliša na
odabir položaja

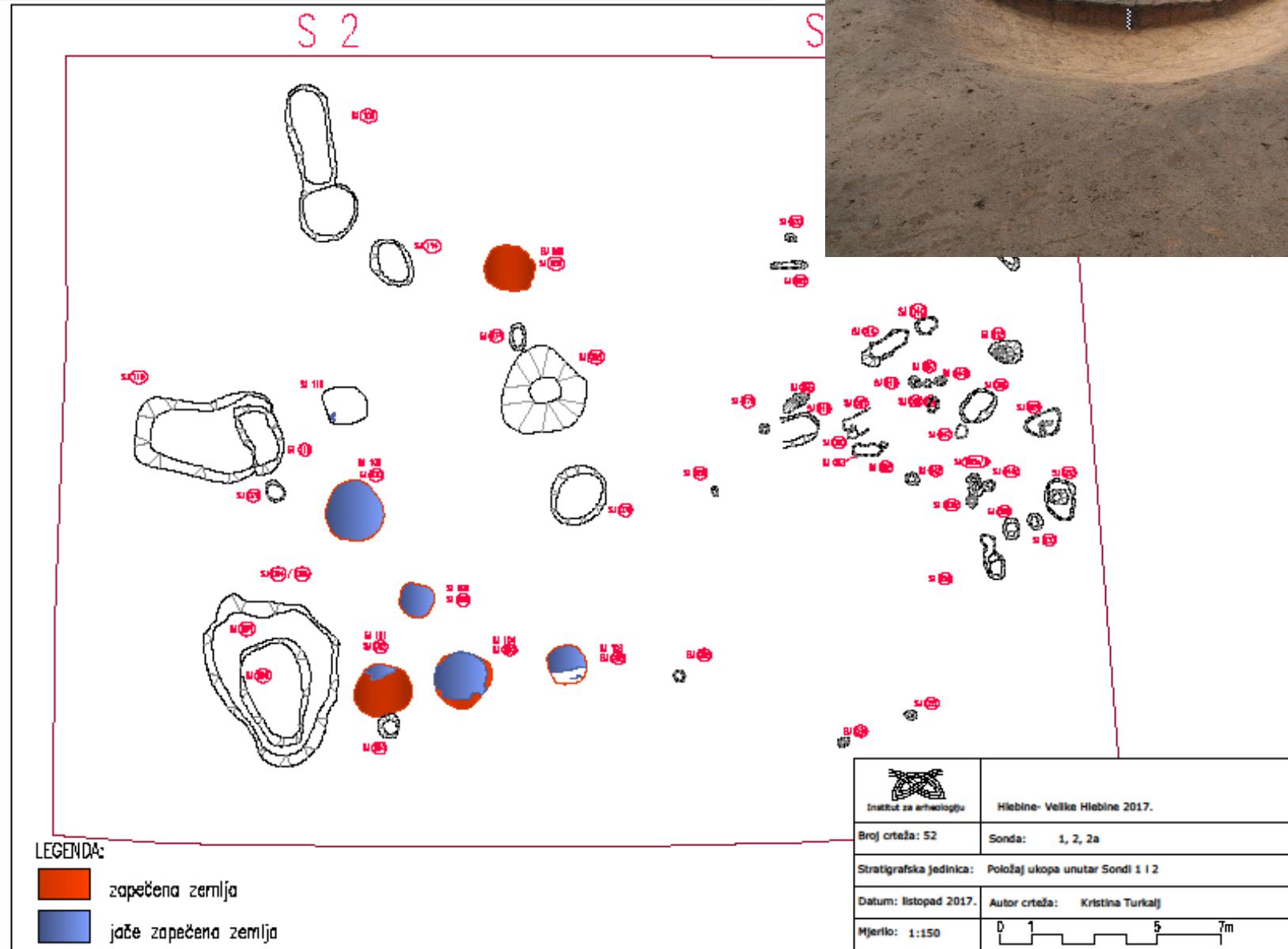


Karakter istraženih lokaliteta



- **TALIONIČKE RADIONICE = SEZONSKI / PRIVREMENI BORAVAK**
- Mikrotopografski - sličan karakter= niska greda udaljena od naselja
- **PEĆI ZA PRIMARNO i SEKUNDARNO (??) KOVANJE = STALNI BORAVAK / NASELJE**
Hlebine – Dedanovice - rubni dio naselja

Razina djelatnosti unutar radionice : obrada i priprema sirovine (ruda) = blizina izvora – smanjen utrošak energije





Ležište močvarne željezne rude

Somogyfajsz, Republika Mađarska (radionica IRON
SMEILING WORKSHOP 2019: FROM THE SOIL TO THE
IRON PRODUCT)

Okoliš nedaleko
lokaliteta Virje –
Volarski breg

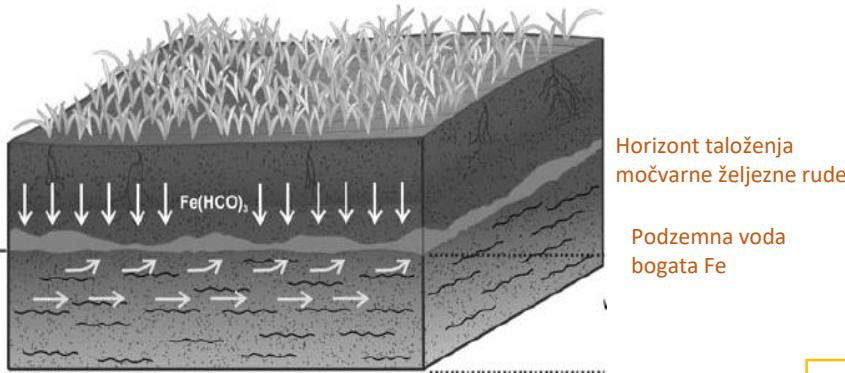
Pogled na
lokalitet Virje –
Volarski breg



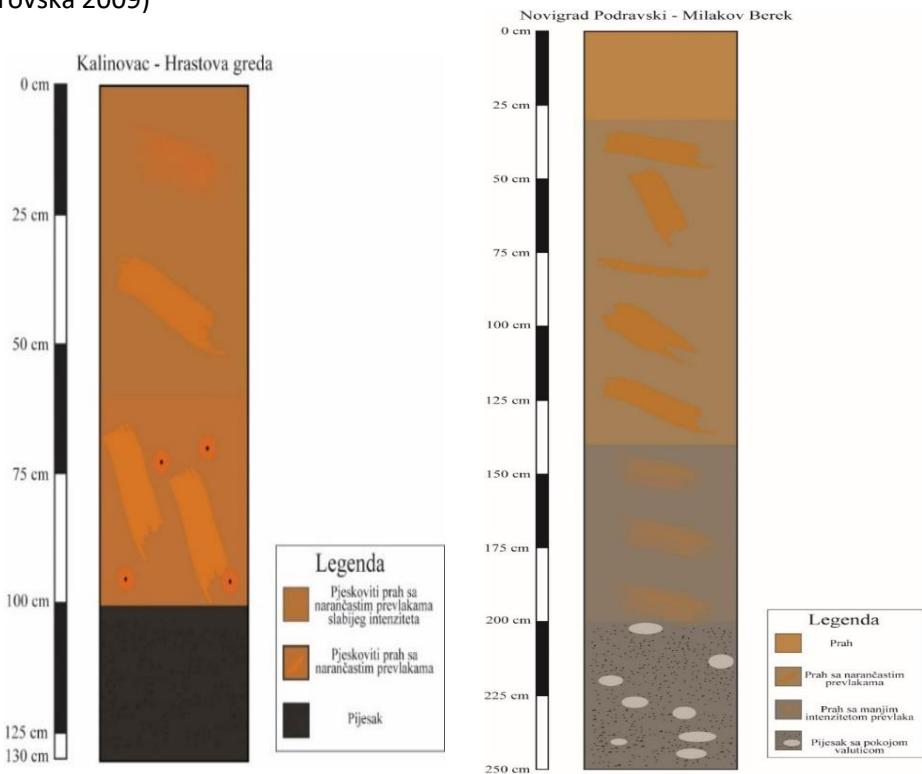
= blizina potoka –
prisutnost vode

= povremena
plavljenja – idealni
uvjeti za formaciju
rude

prepoznavanje depozita



Shematski prikaz mehanizma taloženja močvarne željezne rude u odnosu na razinu podzemne vode (prema Werovska 2009)



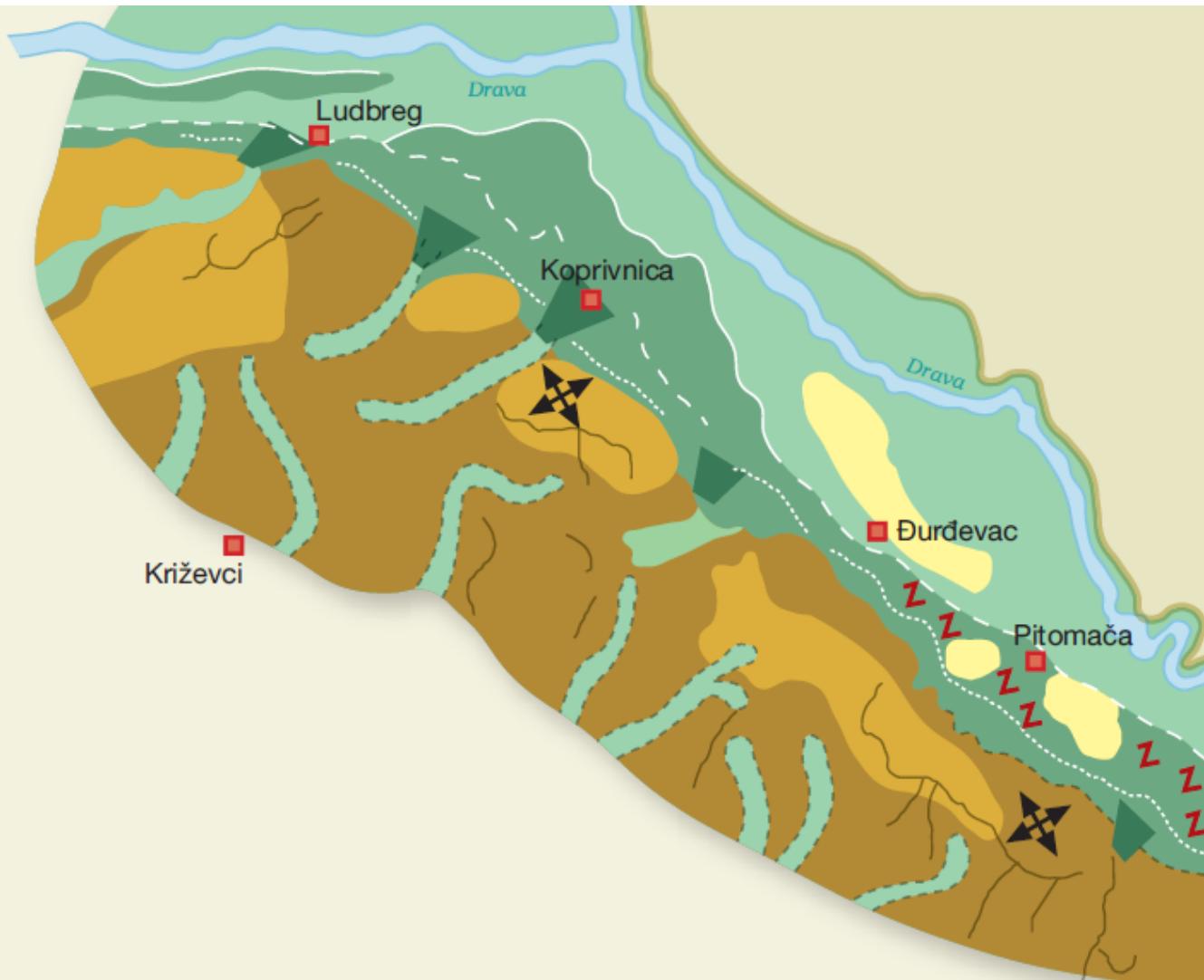
Sloj močvarne željezne rude, Somogyfajsz, Republika Mađarska (radionica IRON SMELTING WORKSHOP 2019: FROM THE SOIL TO THE IRON PRODUCT)

Skicirani profili – geološka bušenja

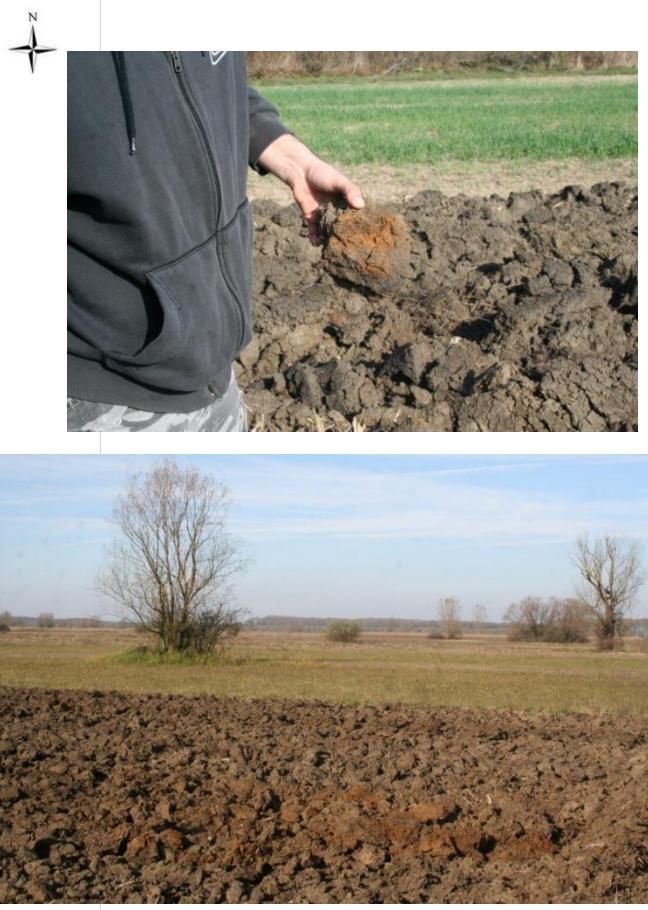
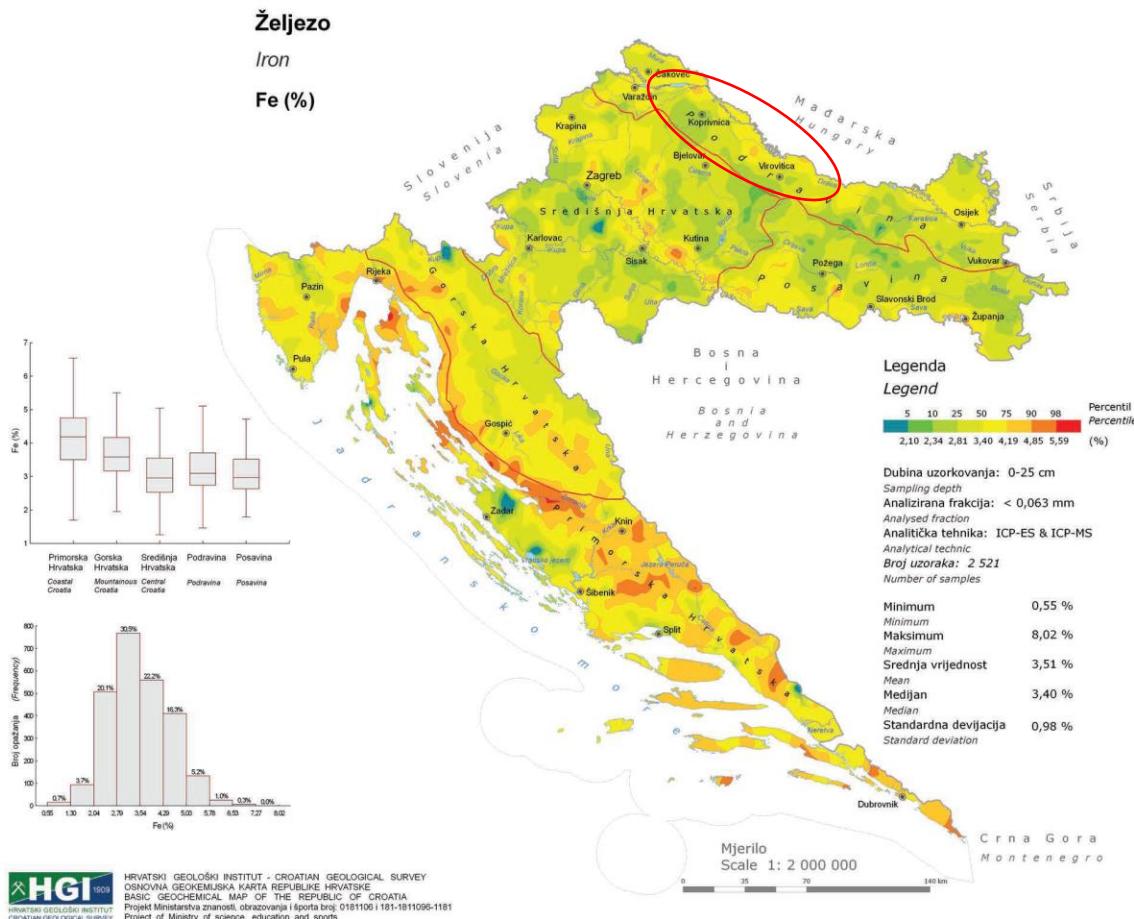
Kalinovac - Hrastova greda,

Novigrad Podravski – Milakov berek (Brenko T. 2018)

Karakteristike ležišta – ograničena količina sirovine - potreba za kretanjem i novim ležištem



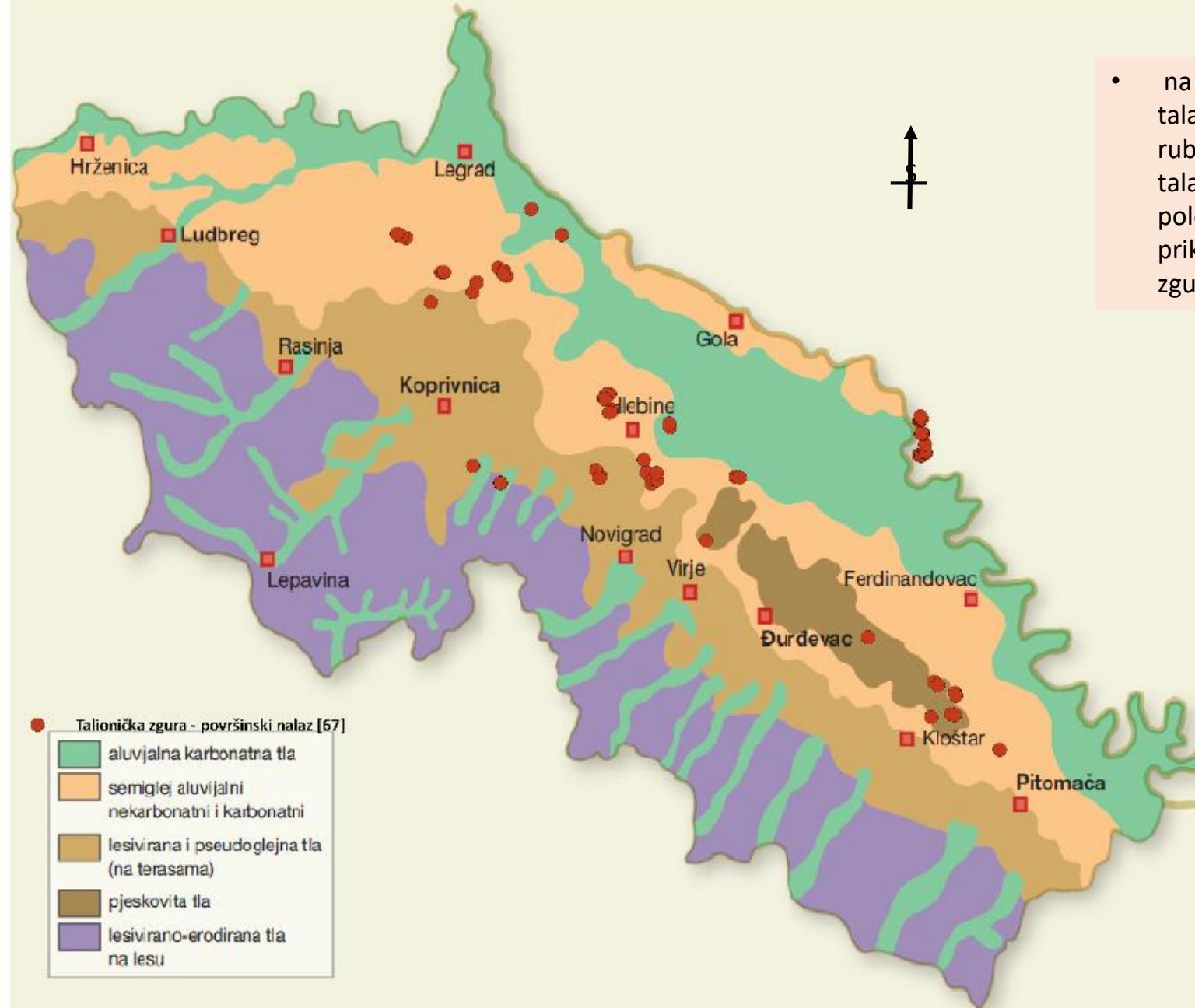
Geomorfološka (reljefna karta gornje Podравine (prema Feletar i Feletar 2008)



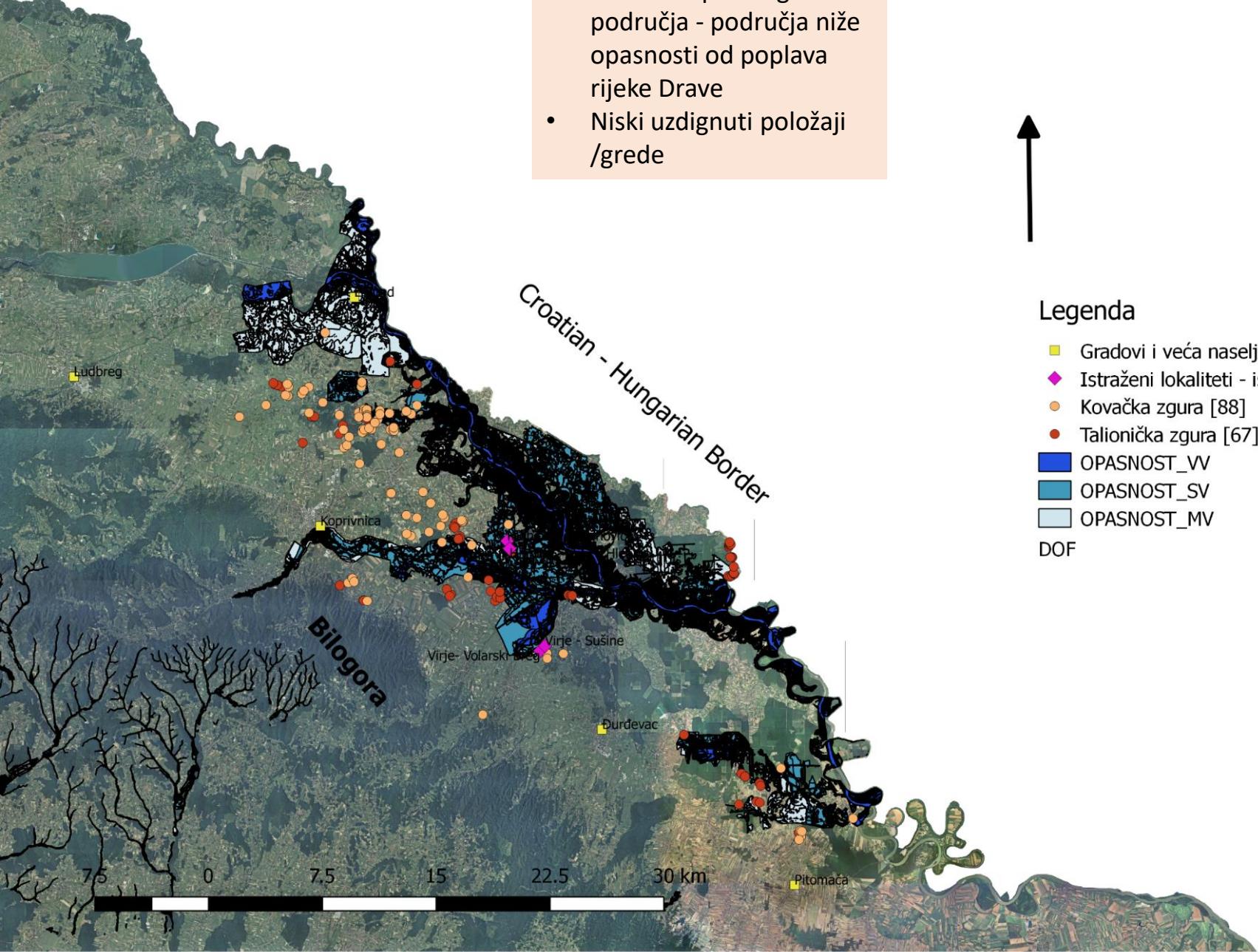
Koncentracije željeznih oksida u tlu vidljive nakon plitkog oranja (20 – 30 cm), položaj Molve – Topolovo

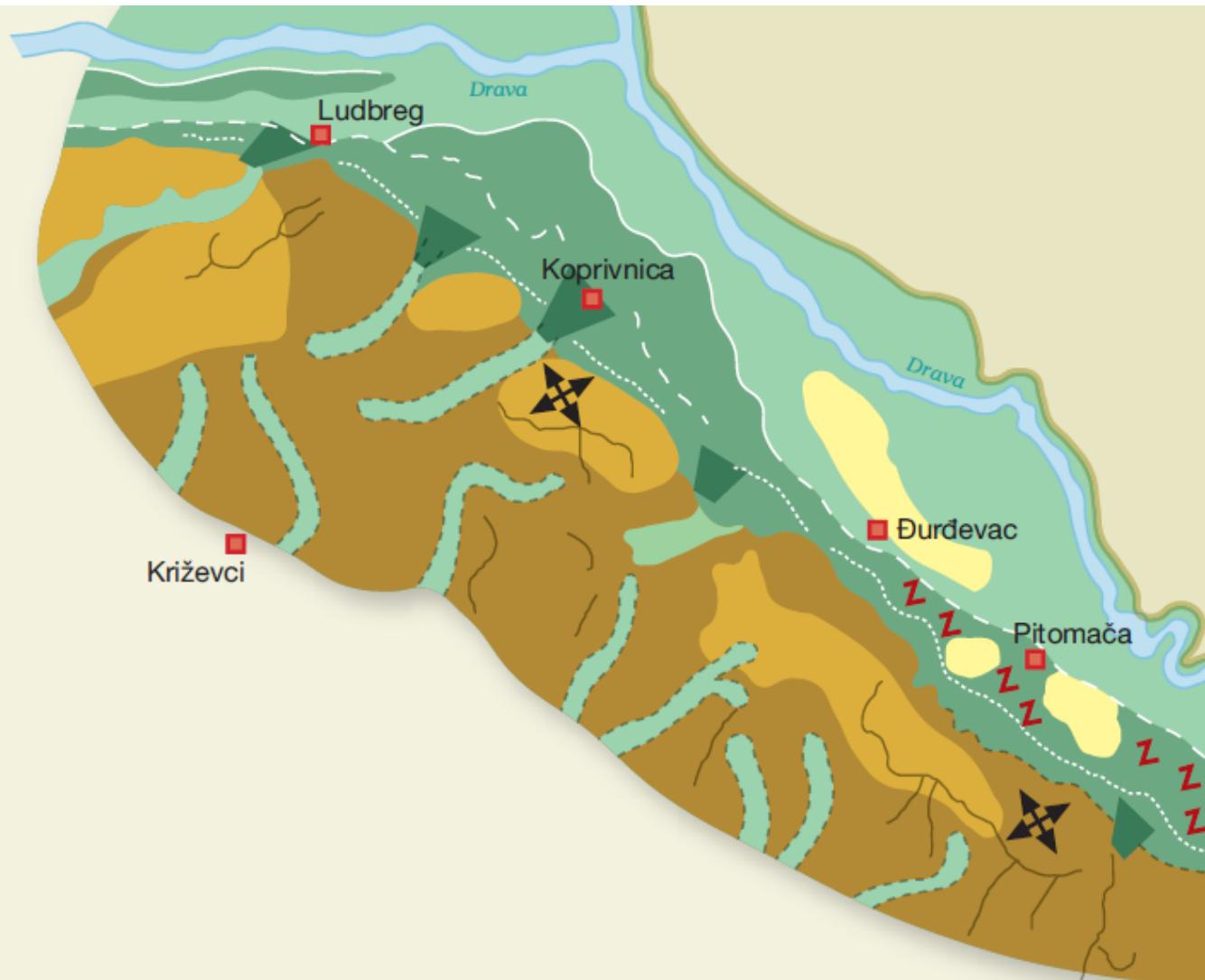
:iznad 3.1 % - 5,52 %) izmjerene su u tlima na aluvijalnim sedimentima Drave, Mure i Plitvice gdje su geogenog podrijetla (matični supstrat),

- na prostoru aluvijalnih tala rijeke Drave ili uz rubni/kontaktni dio ovih tala nalazi se većina položaja s kojih je prikupljena talionička zgura



Pedološka karta (prema Feletar i Feletar 2008) s ucrtanim položajima talioničke zgure otkrivene prilikom terenskog pregleda.

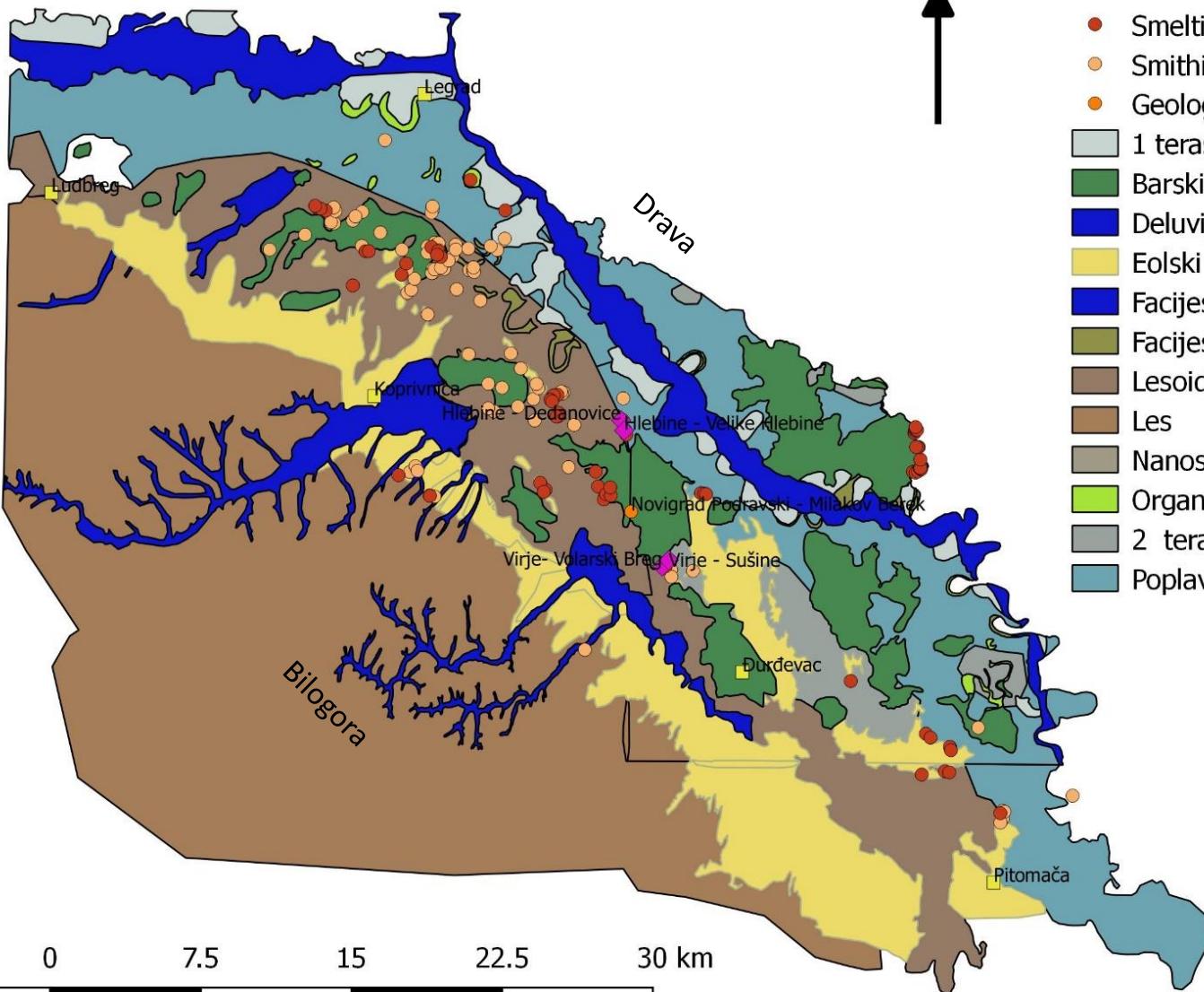




Geomorfološka (reljefna karta gornje Podравine (prema Feletar i Feletar 2008)

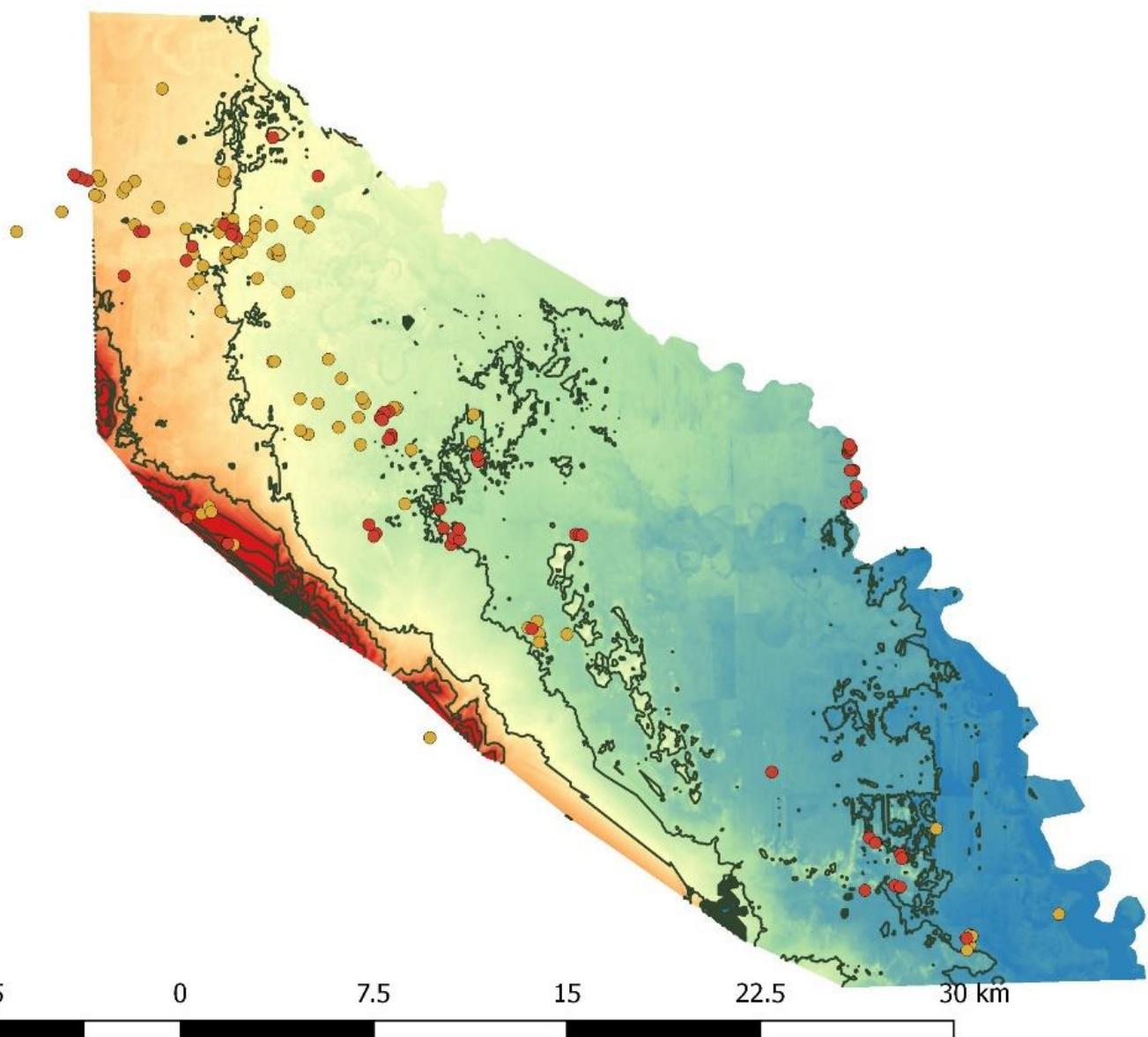
Legend

- Modern cities and settlements
- ◆ Excavated site
- Smelting slag - surface find - survey [67]
- Smithing slag - surface find - survey [88]
- Geological survey - ore sample
- 1 terasa - pijesci i sljunci
- Barski facijes - gline i siltovi
- Deluvij - pjeskoviti silt
- Eolski pijesci
- Facijes korita Drave - sljunci i pijesci
- Facijes mrtvaja - pijesci
- Lesoidno glinovito - pjeskoviti siltovi
- Les
- Nanos potoka - pijesci
- Organogeno barski facijes - glinoviti silt
- 2 terasa - pijesci i sljunci
- Poplavno područje (2 terasa) - siltovi



Geološka karta Podravine s ucrtanim lokalitetima

Koncentracije
talioničkih
lokaliteta – niže
potoline, barski
facijes = prostor
formacije rude



Hipsometrijska karta Podravine

Legend

Arheološki terenski pregled

- Talionička zgura [67]
- Kovačka zgura [88]

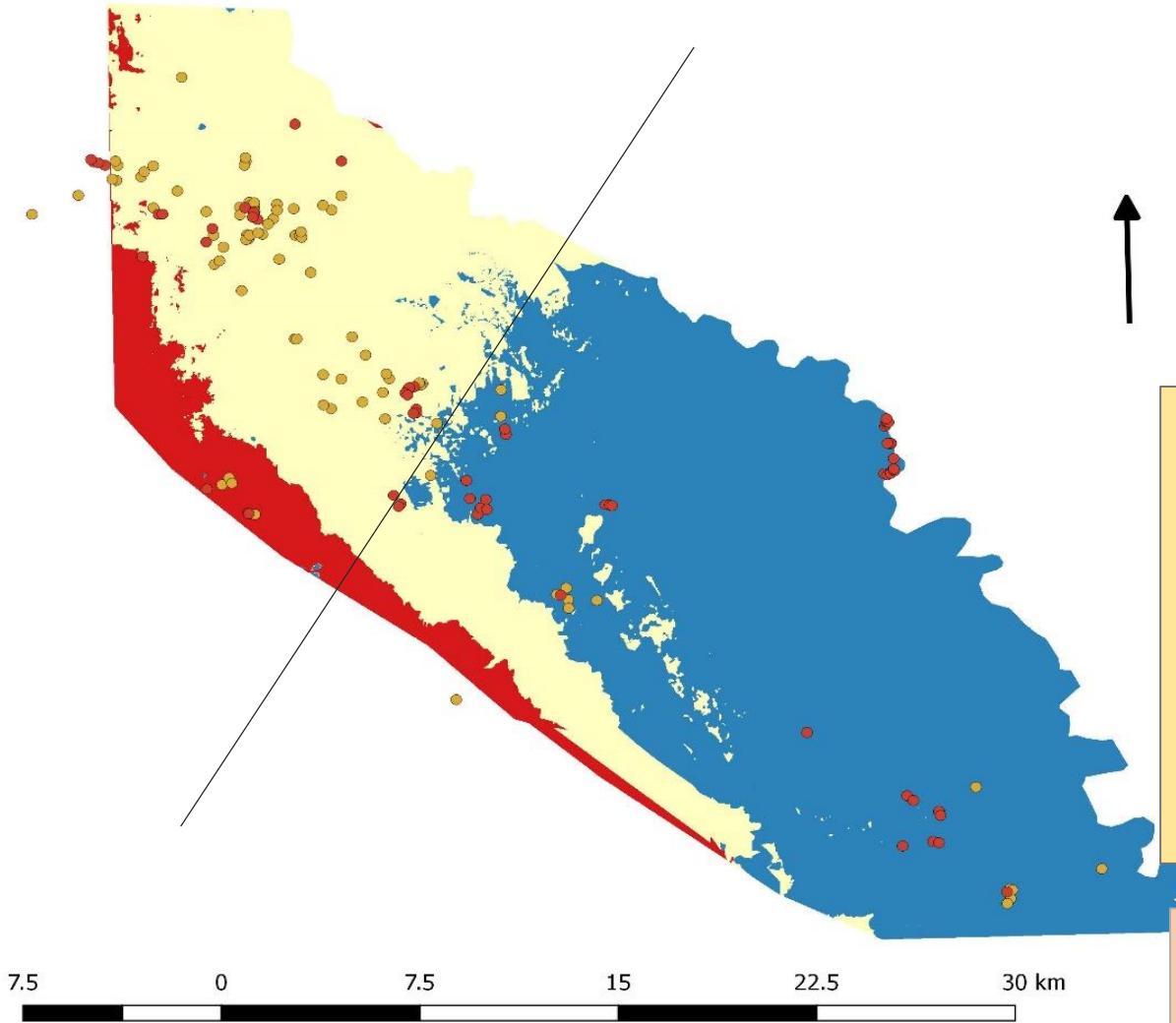
— KONTURE 10m

TIN

- | |
|-------|
| 106.9 |
| 117 |
| 128 |
| 139 |
| 149 |

Longitudinalna zonalnost prirodnih karakteristika krajolika – zonalnost distribucija lokaliteta

Veća koncentracija lokaliteta u SZ dijelu, zona viših nadmorskih visina (121 – 139 n.v.)



Legend

Arheološki terenski pregled

- Talionička zgura [67]
- Kovačka zgura [88]

TIN

- | | |
|--------|----------------------------|
| Blue | $\leq 121.1\text{n.v.}$ |
| Yellow | $121.1 - 135.4\text{n.v.}$ |
| Red | $> 135.4\text{n.v.}$ |

Kovačka zgura

- Značajnija koncentracija položaja (SZ)
- široka prostorna distribucija (SZ)
- veće koncentracije položaja oko položaja s talioničkom zgurom – nisu isključivo vezani

razlike u prostornoj distribuciji SZ – JI

Talionička zgura

- relativno jednolična distribucija SZ – JI
- Grupiranje položaja unutar mikrolokacija i pojedinačni lokaliteti SZ – JI

jednoličan princip distribucije SZ – JI

Proučavanje sirovina :

- Tehnološki proces – definiranje postupaka i njihovog utjecaja na krajnji proizvod , razlike i sličnosti u tehnološkom odabiru i njihovi mogući uzroci
- Međusobna uvjetovanost karakteristika krajolika, dostupnosti prirodnih resursa i karaktera arheoloških lokaliteta – interpretacije razine utjecaja i mehanizma stvaranja kulturnog krajolika
- Primjena različitih analitičkih metoda otvara mogućnost šire interpretacije

Hvala na pažnji!

TransFER

