

UDK 902
ISSN 1330-0644
VOL. 17./2000.
ZAGREB, 2000.

Prilozi

Instituta za arheologiju u Zagrebu

Pril. Inst. arheol. Zagrebu 17./2000.
Str./Pages 1-142, Zagreb, 2000.

Časopis koji je prethodio

Prilozi 1., 1983., Prilozi 2., 1985., 3.-4., 1986.-1987., 5.-6., 1988.-1989., 7., 1990.,
8., 1991., Pril. Inst. arheol. Zagrebu 9., 1992., 10., 1993., 11.-12./1994.-1995.,
13.-14./1996.-1997., 15.-16./1998.-1999.

Nakladnik/ Publisher

INSTITUT ZA ARHEOLOGIJU/
INSTITUTE OF ARCHAEOLOGY

Adresa uredništva/ Address of the editor's office

Institut za arheologiju/Institute of archaeology
HR - 10000 Zagreb, Ulica grada Vukovara 68
Telefon/phone/fax ++385/01/615 02 50

Glavni i odgovorni urednik/ Editor in chief

Željko TOMIČIĆ (Zagreb)

Redakcijski odbor/ Editorial committee

Dunja GLOGOVIĆ (Zagreb), Timotej KNIFIC (Ljubljana, SLO), Remza KOŠČEVIĆ
(Zagreb), Laszlo KÓVACS (Budapest, HUN), Kornelija MINICHREITER (Zagreb),
Mladen RADIĆ (Osijek), Željko RAPANIĆ, (Split) Aleksandar RUTKAY (Nitra,
SK), Ivančica SCHRUNK (Minneapolis, USA), Željko TOMIČIĆ (Zagreb).

Prijevod na engleski/ English translation

Barbara SMITH-DEMO
Dunja GLOGOVIĆ

Prijevod na njemački/ German translation

Nikolina MATETIĆ PELIKAN

Prijevod s ukrajinskog/ Ukrainian translation

Đuro VIDMAROVIĆ

Lektura/ Language editor

Marijan RIČKOVIĆ (hrvatski)
Ulrike STEINBACH (njemački)
Barbara SMITH-DEMO (engleski)

Dizajn/ Design

Roko BOLANČA

Korektura/ Proofreaders

Krešimir KVOČIĆ

Grafička priprema/ DTP

Studio "U", Zagreb

Računalni slog/ Layout

Ranko PERŠIĆ, Zagreb

Tisak/ Printed by

Tiskara PETRAVIĆ d.o.o., Vladimira Nazora 12, 10 434 Strmec

Naklada/ Circulation

600 primjeraka/ 600 examples

Sekundarne publikacije/ Indexed in

GERMANIA Anzeiger der Römisch-Germanischen Kommission des Deutschen
Archaeologischen Instituts, Verlag Philipp von Zabern, Mainz

Izdavanje časopisa novčano podupire

MINISTARSTVO ZNANOSTI I TEHNOLOGIJE REPUBLIKE HRVATSKE
HR - 10000 Zagreb, Strossmayerov trg 4

Sadržaj

Izvorni znanstveni radovi

- 5 KORNELIJA MINICHREITER
Reljefni prikaz ženskog lika na posudama starčevačke kulture
- 17 REMZA KOŠČEVIĆ
Sitni koštani i brončani predmeti iz Siscije
- 25 ŽELJKO TOMIČIĆ
Istraživanje kronologije ranosrednjovjekovnog groblja u Mahovljanima kraj Banja Luke
- 67 TAJANA SEKELJ IVANČAN
Slučajni nalaz ognjišta na lokalitetu Borovljani - Srednje brdo kraj Koprivnice i slični srednjovjekovni nalazi evidentirani na području sjeverne Hrvatske

Stručni radovi

- 89 DUNJA GLOGOVIĆ, SLOBODAN MIKO
Sadržaj elemenata u tragovima i olovnih izotopa u dva bakrena grumenata iz ostave u Dežmanovu prolazu u Zagrebu
- 95 REMZA KOŠČEVIĆ
Olovne pločice posebne namjene

Pregledni radovi

- 103 DUNJA GLOGOVIĆ
Novoobjavljena ostava Pustakovec i ostale prapovijesne ostave iz sjeverozapadne Hrvatske
- 113 OREST MIROSLAVOVIĆ KORČINSKI
Gradišta ljetopisnih (istočnih) Hrvata 9.-14. stoljeća u području Gornjeg Podnjestrovlja

Prikazi

- 129 TAJANA SEKELJ IVANČAN I DUNJA GLOGOVIĆ
Internationale Tagungen in Mikulčice III. 311 str.
Frühmittelalterliche Machtzentren in Mitteleuropa. Mehrjährige Grabungen und ihre Auswertung
- 132 TAJANA SEKELJ IVANČAN I DUNJA GLOGOVIĆ
Internationale Tagungen in Mikulčice IV. 312 str.
Frühmittelalterliche Graphittonkeramik in Mitteleuropa i Naturwissenschaftliche keramikuntersuchungen
- 137 TATJANA TRKALČEĆ
Kratice
- 139 POPIS PUBLIKACIJA PRIMLJENIH U ZAMJENU
TIJEKOM 1999. I 2000. GODINE

Contents/Inhaltsverzeichnis

Original scientific papers

- KORNELIJA MINICHREITER
Relief Images of Female Figures on Starčevo Culture Vessels
- REMZA KOŠČEVIĆ
Small Bone and Bronze Objects from Siscia
- ŽELJKO TOMIČIĆ
Untersuchung zur Chronologie des frühmittelalterlichen Gräberfeldes in Mahovljani neben Banja Luka
- TAJANA SEKELJ IVANČAN
Zufallsfund eines Herdes am Standort Borovljani - Srednje brdo bei Koprivnica und ähnliche mittelalterliche Funde, nachgewiesen auf dem Gebiet von Nordkroatien

Professional article

- DUNJA GLOGOVIĆ, SLOBODAN MIKO
Trace Element and Pb Isotope Composition of Two Copper Nuggets/Ingots from the Hoard in Dežmanov prolaz, Zagreb
- REMZA KOŠČEVIĆ
Lead Tablets of Special Purpose

Review

- DUNJA GLOGOVIĆ
The lately published hoard from Pustakovec and other prehistoric hoards from NW Croatia
- OREST MIROSLAVOVIĆ KORČINSKI
Городища літописних Хорватів у Верхньому Подністрів'ї IX-X ст./

- TATJANA TRKALČEĆ
Abbreviations / Abkürzungen

Sadržaj elemenata u tragovima i olovnih izotopa u dva bakrena grumena iz ostave u Dežmanovu prolazu u Zagrebu

Trace Element and Pb Isotope Composition of Two Copper Nuggets/Ingots from the Hoard in Dežmanov prolaz, Zagreb

Stručni članak

Prapovijesna arheologija

Professional article

Prehistoric archaeology

UDK/UDC 902.65(497.5 Zagreb)

Dr. sc. DUNJA GLOGOVIĆ

Institut za arheologiju

Ulica grada Vukovara 68

HR - 10000 Zagreb

Mr. sc. SLOBODAN MIKO

Institut za geološka istraživanja

Sachsova 2

HR - 10000 Zagreb

U ovom radu prikazani su rezultati analize elemenata u tragovima i izotopa Pb u dva grumena bakra iz ostave u Dežmanovom prolazu u Zagrebu, te usporedbe njihovih sastava s dostupnim analizama šireg područja jugoistočne Europe.

Ključne riječi: ostava Dežmanov prolaz, Zagreb, geokemijske analiza ingota/grumena.

Pokušaji da se odredi porijeklo i tehnologija izrade metalnih/brončanih arheoloških predmeta uz upotrebu geokemijskih analiza, vrlo su rašireni tijekom posljednjih nekoliko desetaka godina. Mnogobrojna istraživanja su pokazala da su najpogodniji siderofilni i halkofilni elementi kao: arsen (As), antimon (Sb), srebro (Ag), nikal (Ni) i zlato (Au), koji se koncentriraju u bakrenim talinama, dok su elementi poput žive (Hg), kroma (Cr), cinka (Zn), urana (U) i torija (Th) volatilni i gube se tijekom procesa taljenja ili se koncentriraju u troski. Na području središnje i jugoistočne Europe istraživači (npr. PERNICKA, 1990.; PERNICKA i dr., 1993.; TRAMPUŽ-OREL, i dr., 1993.; ISTI, 1996.) uglavnom se koriste asocijacijom elemenata As:Sb:Ni (Co:Ag:Au:Se - PERNICKA i dr., 1993.) u razlikovanju tipova bakra i njegovih slitina. A sadržaji bakra, kositra, olova i željeza indikativni su za procese izrade slitina. Većina autora zapaža da sa stupnjem razvoja metalurgije dolazi do upotrebe bakra sa sve većim koncentracijama elemenata u tragovima. Ovo se smatra posljedicom upotrebe sulfidnih bakrenih ruda u kasnijim razdobljima koje sadrže mnoge primjese drugih metalnih sulfida (galenita, sfalerita, pirita), dok su u ranijim razdobljima korištene rude iz oksidiranih područja trošenja (površinski uvjeti) u kojima se osim elementarnog bakra javljaju i oksidi bakra poput kuprita (Cu_2O , koji sadrži 88,8% Cu). Ostali metali, osim željeza (Fe) koji stvara limonit, obično su isprani iz ovih prostora jer im njihove geokemijske karakteristike omogućavaju veću mobilnost te se prekoncentriravaju u dubljim dijelovima sulfidnih rudnih tijela. Međutim,

samo upotreba elemenata u tragovima i njihovih međusobnih odnosa, ima nedostatak, jer rudna tijela nisu kemijski homogena, a tijekom procesa taljena često se dodaju različiti fluksevi. Tako dolazi do preklapanja i pojave sličnih odnosa elemenata u arheološkim predmetima iz različitih horizonta, kao što je jasno vidljivo npr. iz radova TRAMPUŽ-OREL i dr. (1993.); isti (1996.) i PERNICKA i dr. (1993.), no na statistički dovoljno velikim uzorcima moguće je s određenom vjerojatnošću razvrstati predmete u određena razdoblja.

Posljednjih desetak godina upotreba olovnih izotopa zajedno s odabranim elementima u tragovima u bakru postaje sve djelotvorniji alat u određivanju porijekla metala. Kemijski element Pb ($Z=82$) sastoji se od četiri stabilna izotopa: ^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb i ^{204}Pb . Od njih samo ^{204}Pb nije radiogen. Ostali nastaju radioaktivnim raspadom kroz seriju kćeri od ^{232}Th (^{208}Pb), ^{235}U (^{207}Pb) i ^{238}U (^{206}Pb). Sadržaj ^{208}Pb , ^{207}Pb i ^{206}Pb povećava se, dakle, tijekom vremena od trenutka stvaranja Zemlje od njihova primarnog sadržaja, ovisno o udjelu U/Th/Pb u određenom tijelu i poluživotu (t) radioaktivnih izotopa U i Th, koji variraju od 14 Ga (^{232}Th) do 0,7 Ga (^{235}U). Ta značajna razlika u poluživotu te velika varijabilnost odnosa U/Th/Pb u rudama omogućuje postojanje širokog raspona odnosa Pb izotopa u različitim rudnim tijelima. Dakle, tijekom mineralizacije (stvaranja rudnih minerala) ugrađuje se fiksni Pb izotopni sastav u rudnim mineralima. Pojedina istraživanja su pokazala da produkti trošenja primarnih minerala i metali taljenjem nastali iz njih zadržavaju primarni izotopni sastav primarnih rudnih minerala (PERNIC-

KA i dr., 1993.; SNOEK i dr., 1999.). Ovo, uz određene ograde (miješanje ruda i/ili metala iz različitih izvora), daje izotopima olova u kombinaciji s elementima u tragovima veliki potencijal u praćenju tijekova i izradi metalnih predmeta u povijesti.

U ovom radu prikazani su rezultati analize elemenata u tragovima i izotopa Pb u dva grumena bakra iz ostave u Dežmanovu prolazu u Zagrebu te usporedba njihova sastava s dostupnim analizama šireg područja jugoistočne Europe.

Arheološki opis uzoraka i analitičke metode

Arheološki opis uzoraka

U opisu ostave Dežmanov prolaz (vidjeti Glogović u ovom svesku Priloga) spominju se grumeni bronce (VINSKI-GASPARINI, 1973., 187.), no njihova je fotografija objavljena prvi put u monografiji o arheologiji Zagreba iz 1989. g. (RADDOVIĆ/ŠKOBERNE, 1989., 18.). Grumen s inv. br. 8056 težak je 223 dag, ima oblik kao da je dio veće talioničke pogače iz neke okrugle zdjele. Grumen inv. br. 8055 teži 158 dag i sasvim je neodređena oblika (sl. 2.). Oba su zeleno patinirana i nemaju tragova mehaničke obrade, ne može ih se sa sigurnošću uvrstiti u neki od oblika talioničkih pogača ili ingota.

Analitičke metode

Priprema dva uzorka bakrenih grumena (inv. br. 8055 i 8056) za kemijsku i izotopnu analizu obavljena je rezanjem manjeg djela grumena dijamantnom pilom kako bi se očistila malahitna korica na površini komada. Tako očišćene površine ostrugane su tvrdim wolfram karbidnim šilom, a strugotine su analizirane na sadržaj elemenata u tragovima i izotopni sastav.

Za analizu elemenata u tragovima najčešće se koriste spektrometrijske metode kao što je atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS), zatim atomska emisijska spektroskopija sa sparnom induciranom plazmom (ICP-AES) i instrumentalna neutronska aktivacijska analiza (INAA). Sve tri metode omogućavaju analizu slične skupine elemenata s nešto različitim donjim granicama osjetljivosti, ovisno o tipovima materijala koji se analizira. Njihova točnost omogućava međusobno uspoređivanje rezultata dobivenih ovim metodama. Rezultati kemijske analize prikazani u ovom radu dobiveni su instrumentalnom neutronske aktivacijske analizom (INAA), metodom koja je slična opisanoj u Pernicka i dr., 1993. u analitičkom laboratoriju Actlabs, Ancaster, Kanada. Točnost analiza kontrolirana je pomoću standarda bakra (koji sadrži 99,9% Cu), Standard Reference Material 395, National Bureau of Standards, Washington, D. C. Analizirani su sljedeći elementi: Cu, Mn, P, Si, Fe, Ni, Al, Pb, Sn, Zn, Sb, Ag, Bi, i As. Analiza izotopa olova provedena je pomoću masenog spektrometra s induciranom sparnom plazmom (ICP-MS) i termalne ionizacijske masene spektrometrije (TIMS) u istom laboratoriju. Preciznost metode pri koncentracijama olova u uzorcima od 0,001% je 0,5%.

Rezultati i rasprava

Rezultati kemijskih analiza dva grumena bakra (8055 i 8056) prikazani su u tablici 1.

Na prvi se pogled uočava da su ova dva uzorka kemijski različita. Grumen bakra 8055 vrlo je čist i sadrži 99,3 % Cu, dok komad 8056 sadrži 92,6 % Cu i 6,92 % Fe. Uzorak 8056 sadrži i povišene koncentracije nikla i antimona (Ni, Sb) i nešto manje izražene arsena (As). Budući da je nikal izrazito siderofilan element, njegov sadržaj prati sadržaje željeza. Nasuprot tome, halkofilni elementi srebro, bizmut i kositar (Ag, Bi i Sn) koji prate bakar, povišeni su u uzorku 8055. Dakle, očito se radi o dva kemijski vrlo različita komada bakra. Sadržaj kositra od 0,027% u uzorku 8055 vrlo je blizak srednjem sadržaju (0,03%) kositra u bakrenim planokonveksnim ingotima iz kasnobrončanog doba (Ha A) na području Slovenije (TRAMPUŽ-OREL i dr., 1993.). Koncentracija olova u oba uzorka vrlo je niska i po sadržaju (0,005% i 0,006%) nešto je niža nego u slovenskim ingotima iz Ha A razdoblja koji najčešće sadrže 0,01-0,025% olova (Pb). Sadržaj željeza u uzorcima indikativan je za porijeklo rude i za procese dobivanja bakra iz rude (TRAMPUŽ-OREL i dr., 1993.). Naime, oksidne rude bakra (npr., kuprit Cu_2O) iz površinskih područja trošenja relativno lako se tale pri nižim temperaturama i stoga su relativno kratko u dodiru s eventualno prisutnim željeznim oksidima, tako da je dobiveni bakar čist s vrlo niskim koncentracijama željeza kao u uzorku 8055 (0,035% Fe). Kada su iscrpljene rude iz pripovršinskih oksidnih prostora, koristile su se siromašnije sulfidne rude bakra (halkopirit, halkozin, kovelin), koje su obično u asocijaciji s piritom. Ove rude nije moguće direktno taliti, već se u struji zraka prže i pretvaraju u okside koji se zatim tale kao i oksidne rude, uz dodatak flukseva, kao što je kvarcni pijesak, kako bi se uklonili rastaljeni željezni oksidi. Budući da se ovaj proces obavlja pri povišenim temperaturama u reduktivnim uvjetima, neki se željezni minerali u tim uvjetima mogu zadržati u bakrenoj talini. Ovakav postupak ima za posljedicu varijabilan sadržaj željeza u bakrenim ingotima koji može narasti na više od 10 posto. Istraživanja CRADDOCKA (1995.), citirano u TRAMPUŽ-OREL i dr. (1996.) iz raznih pretpovijesnih i povijesnih razdoblja, ukazuju da bakreni predmeti s manjim sadržajem željeza od približno 0,03% pripadaju ranijim ili tehnološki manje razvijenim kulturama, dok su sadržaji od 0,3% željeza karakteristični za naprednije kulture koje su rabile tehnologije s proizvodnjom troske. Promatrajući, dakle, samo sadržaj željeza u bakrenim grumenima iz ove ostave može se zaključiti da je uzorak 8056 (6,92 % Fe) produkt naprednije tehnologije nego uzorak 8055 (0,035% Fe).

Odnosi sadržaja arsena, antimona i nikla u analiziranim uzorcima omogućili su TRAMPUŽ-ORELU i dr. (1993.) da za predmete kasnobrončanog doba iz Slovenije izdvoje trinaest najčešćih kombinacija ovih elemenata. Ti su autori prema švicarskom modelu svrstali ove kombinacije u sedam skupina koje predstavljaju sedam tipova bakra koji se javlja od srednjeg brončanog do kraja kasnog brončanog doba. Ovi se elementi koriste jer su u mnogome geokemijski indikativni za porijeklo rude, a manje su odraz tehnologije korištene pri dobivanju bakra. U oba su uzorka prevladavajući elementi u tragovima; arsen i nikal (As i Ni), dok je sadržaj antimona

* Zahvaljujemo prof. Dubravki Balen-Letunić iz Arheološkog muzeja u Zagrebu na dobivenom materijalu za ovu analizu.

Tablica 1. Kemijski sastav dva grumena bakra iz Dežmanova prolaza

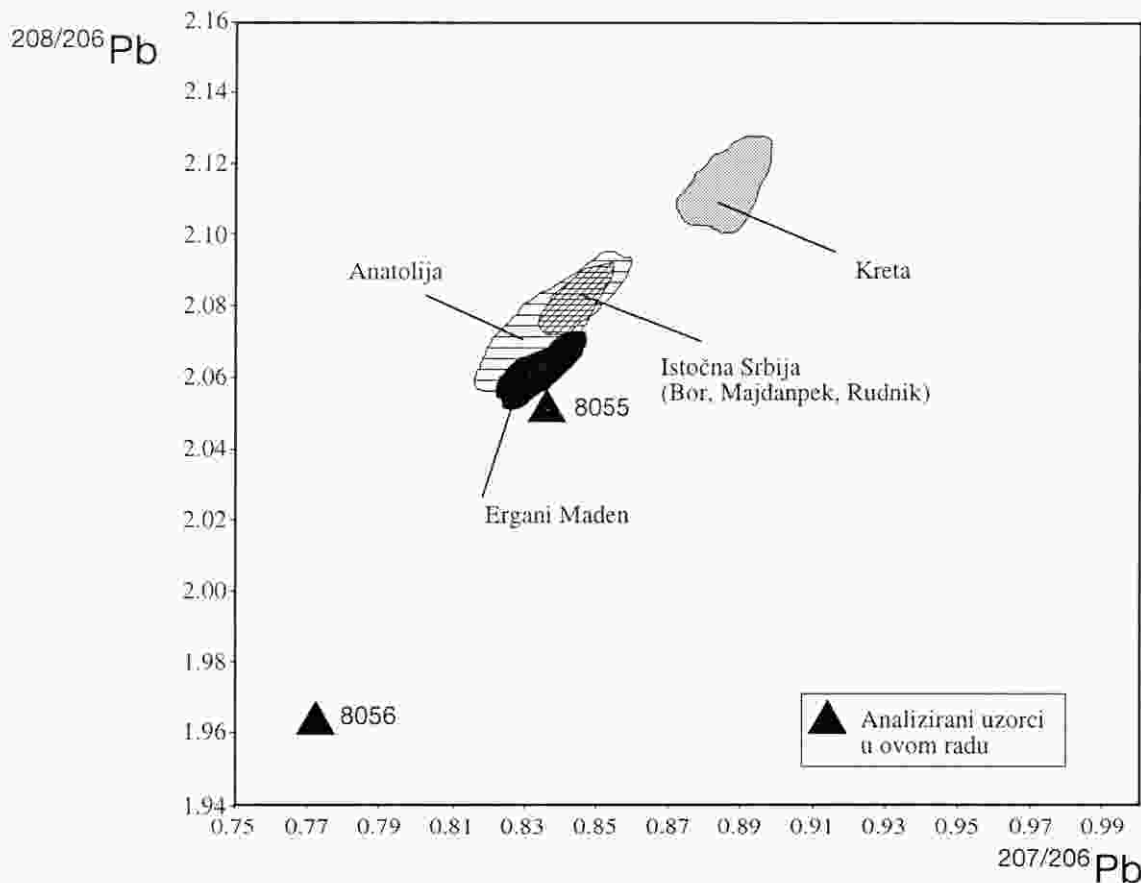
Element/Uzorak	8055	8056
Cu %	99.3	92.6
Mn %	<0.001	<0.005
P %	0.006	0.002
Si %	0.018	0.004
Fe %	0.035	6.92
Ni %	0.037	0.18
Al %	0.012	<0.005
Pb %	0.005	0.006
Sb %	<0.005	0.05
Sn %	0.027	0.009
Zn %	0.002	0.005
Ag %	0.028	0.001
Bi %	0.009	<0.003
As %	0.149	0.207
Zbroj u postocima (%)	99.66	99.99

(Sb) zanemariv. Sadržajna shema elemenata u oba uzorka je $As > Ni > Sb$, tj. u uzorku 8056 $As = Ni > Sb$ koji čine drugu sadržajnu skupinu prema TRAMPUŽ-OREL i dr. (1996.). Ovoj skupini u Sloveniji pripada 22,3 posto predmeta iz razdoblja Ha A i 8 posto predmeta iz razdoblja Ha B. Isti autori ujedno smatraju da predmeti Ha A razdoblja imaju kao domi-

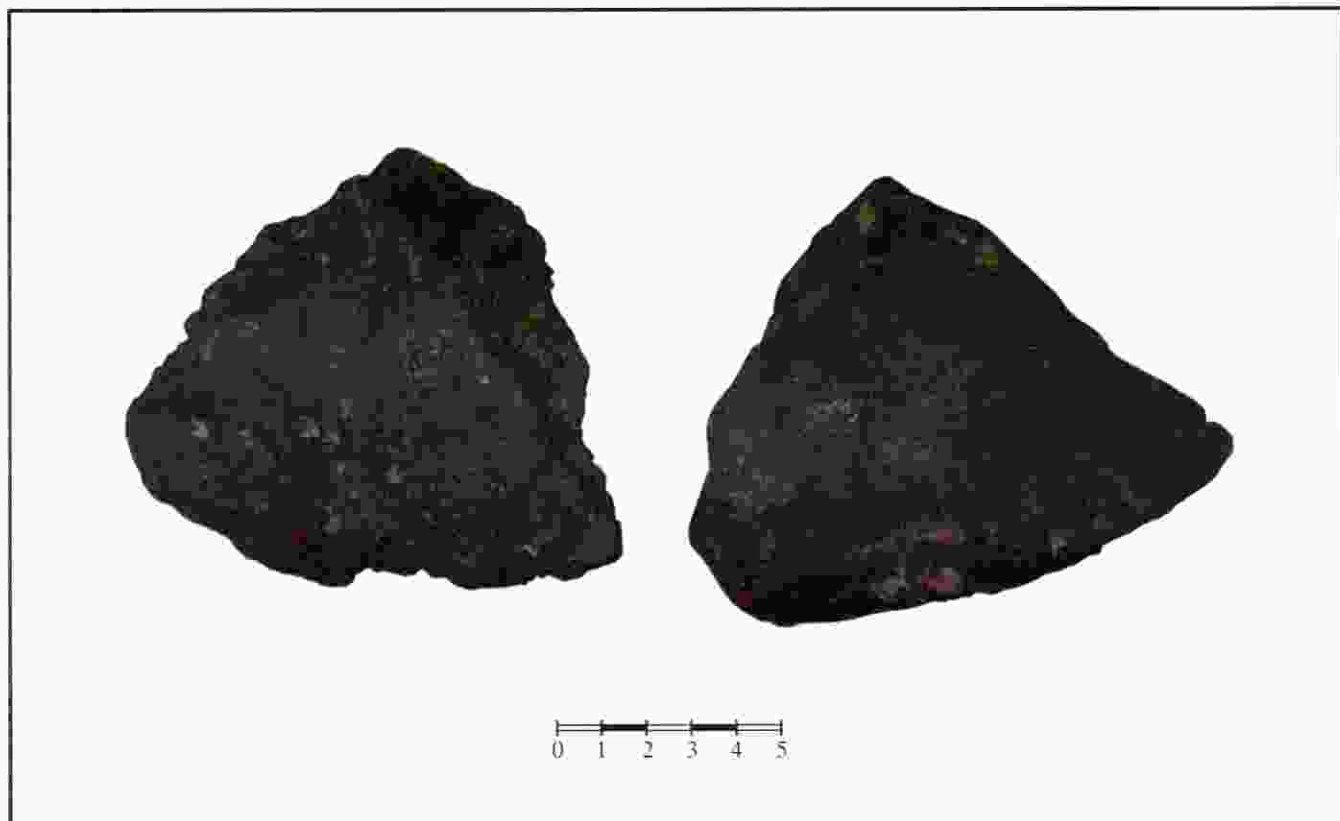
nantni element u tragovima (nečistoću) arsen, a u predmetima iz Ha B razdoblja prevladava antimon. Dakle, samo na temelju odnosa ovih elemenata analiziranih uzoraka pripadnost jednom ili drugom razdoblju nije moguće jednoznačno utvrditi, ali je vjerojatnost da pripadaju razdoblju Ha A veća. Ukupni zbroj nečistoća koju čine arsen, nikal i antimon manja je od 0,5 posto, što se smatra vrlo niskom koncentracijom. Od ostalih analiziranih elemenata u tragovima zanimljiv je sadržaj srebra (Ag) kojeg ima puno više u čistijem uzorku 8055.

Sastav izotopa olova i njihovi omjeri u analiziranim uzorcima bakra prikazani su na tablici 2.

Uzorak 8056 koji je bogat željezom sadrži puno veću koncentraciju radiogenog olova. Vidljivo je da se omjeri izotopa $^{208}Pb/^{206}Pb$ i $^{207}Pb/^{206}Pb$ u uzorcima razlikuju približno 9 posto, što se smatra značajnom razlikom u izotopnom sastavu olova u prirodnom geokemijskom okolišu (sl. 1.). Ta razlika može imati dva razloga: ili bakar potječe iz dva različita izvora ili je uzorak 8056 koji je tehnološki drugačijeg porijekla (dobiven složenijim metalurškim procesom zbog veće koncentracije željeza) onečišćen izrazito radiogenim olovom prilikom metalurškog procesa dobivanja. SNOEK i dr. (1999.) smatraju da je takva pojava česta u bakru koji potječe iz rudišta s niskim ukupnim koncentracijama olova, kao što je vjerojatno i slučaj s analiziranim uzorcima prikazanim u ovom radu.



Sl. 1. Olovni izotopni odnosi u analiziranim uzorcima u usporedbi s poljima izotopnog sastava iz jugoistočne Europe i istočnog Mediterana (prema PERNICKA, 1990.; PERNICKA i dr., 1993.; SNOEK i dr., 1999. i referencama koje se nalaze u tim radovima)



Sl. 2. Grumeni iz ostave Dežmanov prolaz, Zagreb

Fig. 2 The nuggets/ingots from the hoard in Dežmanov prolaz, Zagreb

Tablica 2. Odnosi izotopa olova u grumenima bakra iz Dežmanova prolaza

Uzorak	Pb %	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
8055	0,005	18.65	15.59	38.27	2.05	0.84
8056	0,006	20.22	15.62	39.71	1.96	0.77

Usporedba olovnoga izotopnog sastava analiziranih grumena bakra prikazana je na dijagramu koji pokazuje odnos $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ za predmete iz područja jugoistočne Europe i istočnog Mediterana, a područja pojedinih izvora kompilacija su dijagrama iz PERNICKA i dr. (1993.) i referenci koje se tamo nalaze, te iz SNÖEK-a i dr. (1999.) za područje Ergani Madena iz Turske. Izotopni sastav uzorka 8056, dakle, pada sasvim daleko od prikazanih područja zbog već navedenih razloga, dok uzorak 8055 pada blizu područja koja se smatraju karakterističnim za izvore u Maloj Aziji. Izotopni sastav uzorka 8055 najbliži je području olovnoga izotopnog sastava karakterističnog za predmete koje potječu od bakra iz područja Ergani Madena (sl. 1.). Predmeti s područja istočne Srbije imaju izotopni sastav koji se grupira blizu omjera $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,078$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,843$, a uzorak 8055 ima omjer olovnoga izotopa $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,05$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,84$, što upućuje na malu vjerojatnost da metal potječe s tog područja. Sličnom logikom mogu se isključiti područja Cipra i Krete kao potencijalni izvori metala.

LITERATURA

- PERNICKA, E., 1990., Gewinnung und Verbreitung der Metalle in prähistorischer Zeit. Jahrbuch des Römisch-Germanischen Zentralmuseums Mainz, 37. Jahrgang, Teil 1, 21-129.
- PERNICKA i dr., 1993.: Pernicka, E., Begemann, F., Schmitt-Strecker, S., Wagner, G.A., Eneolithic and early Bronze Age copper artefacts from the Balkans and their relation to Serbian copper ores. *Prähist. Zeitschr.* 68, 1993, Heft 1, 54 p.
- RADOVČIĆ, J./ŠKOBERNE, Ž., 1989., Zagreb prije početka. Najstarija prošlost grada i okolice, Zagreb, 115.
- SNOEK i dr., 1999.: Snoek, W., Plimer, I. R., Reeves, S., Application of Pb isotope geochemistry to the study of the corrosion products of archaeological artefacts to constrain provenance. *Journal of Geochemical Exploration* 66, 1999, p 421-425.
- TRAMPUŽ-OREL i dr., 1993.: Trampuž-Orel, N., Klemenc, S., Hudnik, V. Spektrokemične raziskave poznobronastodobnih depojskih najdb Pušenci, Cerovec in Hudinja, u: *Ptujski arheološki zbornik, ob 100-letnici muzeja in Muzejskog društva*, 159.-170.
- TRAMPUŽ-OREL i dr., 1996.: Trampuž-Orel, N., Heath, D. J., Hudnik, V. Spektrometrične raziskave depojskih najdb pozne bronaste dobe, u: *Depojske in posamezne kovinske najdbe bakrene in bronaste dobe na Slovenskem*, Ed. Biba Teržan, Katalogi in monografije 30, Ljubljana, 165.-211.
- VINSKI - GASPARINI, K., 1973., *Kultura polja sa žarama u sjevernoj Hrvatskoj*, Zadar 1973.

SUMMARY

TRACE ELEMENT AND PB ISOTOPE COMPOSITION OF TWO COPPER NUGGETS/ INGOTS FROM THE HOARD IN DEŽMANOV PROLAZ, ZAGREB

Two large copper nuggets/ingots (Sl. 2.) from the find in Dežmanov prolaz located in the center of Zagreb were analyzed to determine their chemical and Pb-isotope composition. The study was performed to determine possible differences in chemistry (Tablica 1.), type of metallurgy employed and discuss possible provenance of the copper nuggets/ingots. Geochemical analysis has found wide application in attempts to provenance archaeological metal artifacts since the ores from which the metal was (and is) derived often contain chemical "fingerprints" in shape of their trace element and isotope content. The application of content of trace elements has some drawbacks because ores are not chemically homogenous and pollution can occur during the smelting phase. Therefore certain trace elements were found to be more indicative of smelting technologies (Pb, Sn, Fe) used, and others (As, Sb, Ni, Co, Au, Ag) are used to group artifacts of similar composition and their provenance indications are used with caution. The results of the chemical and Pb isotope analysis (Tablica 2.) revealed that although the two copper nuggets were visually indistinguishable, chemically one (sample 8055) is very pure copper (99.3 % Cu), while the other (sample 8056) is a Cu-Fe alloy which consists of 92.6 % Cu and 6.92 % Fe. If we exclude iron, both samples contain less than 0.5% of other trace elements. Copper metal containing elevated iron contents are a characteristic of more advanced/late smelting technologies (CRADDOCK, cited in TRAMPUŽ-OREL et al., 1996) while more pure

copper metal is a characteristic of less developed technologies which used easily accessible oxide Cu-rich ores. If we compare the contents of As, Ni and Sb in the analysed copper with the compositional impurity schemes used by TRAMPUŽ-OREL et al., (1996), for Slovenian artefacts dated to the Ha A and Ha B period, it is obvious that these samples have the composition scheme $As > Ni > Sb$ (8055) and $As = Ni > Sb$ (8056) which term them as the second group of copper type and which is statistically more typical for the Ha A period than of Ha B period. The Pb isotope composition of the two samples also differs considerably (Sl. 1.). The copper sample 8055 has the Pb isotope composition $^{208}Pb/^{206}Pb = 2.05$ and $^{207}Pb/^{206}Pb = 0.84$ which if compared with the artefact provenance data for SE Europe and the Eastern Mediterranean fields (Crete, Anatolia, Ergani Maden, and Eastern Serbia, lead isotope data from Pernicka et al., 1990; Pernicka et al., 1993; Snoek et al, 1999 and references therein) plot close to the Ergani Maden and Anatolian fields. The iron rich copper nugget/ingot (8056) has the Pb-isotopic composition $^{208}Pb/^{206}Pb = 1.96$ and $^{207}Pb/^{206}Pb = 0.77$ which are ratios characteristic of either anomalously radiogenic sources/ores or more probable of contamination by radiogenic Pb from fluxes used during smelting, as indicated by high Fe content. Such contamination puts some constraints on the application of Pb isotope data for provenance since copper ores with small initial contents of Pb during smelting can be contaminated by radiogenic Pb from external sources (fluxes). The samples analysed in this study have evidently been derived from Pb-poor copper ores since their total Pb varies from 0.005 to 0.006%.

Key words: Hoard Dežmanov prolaz, Zagreb, geochemical analysis

