

FÁZOVÉ SLOŽENÍ STRUSEK PO TAVBĚ STŘÍBRNÝCH RUD NA HAVLÍČKOBRODSKU

Phase composition of slags produced by silver metallurgy in the Havlíčkův Brod Ore District

Kateřina Janíčková¹, Zdeněk Dolníček¹, Karel Malý²

¹ Katedra geologie PříF UP, 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc; e-mail: janickova.katerina@email.cz

² Muzeum Vysočiny Jihlava, Masarykovo nám. 55, 586 01 Jihlava

(23-22 Žďár n. Sázavou)

Key words: Havlíčkův Brod Ore District, silver smelting, slag

Abstract

Phase composition of Medieval slags produced by silver metallurgy was studied at four localities near Havlíčkův Brod (Stříbrné Hory 1 and 2, Utín, and Hesov). Different types of slags were studied by polarizing microscope in transmitted and reflected light. Consequently, selected phases were analysed by WDX and EDX. Major components are represented by glass (dominant oxides: 64–36 wt. % SiO₂, 44–15 wt. % FeO, 11–2 wt. % Al₂O₃, and 8–2 wt. % CaO), olivine (83.5 mol. % fayalite, 13.8 mol. % tephroite), and rarely wüstite. Other minerals that occur in sulphidic droplets are pyrrhotite, rudashevskyite, Cu-Fe-S phase, Cu-Fe-Ag-S phase, and Pb-Fe-Cl phase.

Úvod

Okolí Havlíčkova Brodu je spojeno s těžbou stříbrné rudy již od poloviny 13. století. Na konci tohoto století dochází k útlumu dolování a předpokládá se, že hlavní ložiska byla z větší části vytěžena. Mezi 16. a 17. stoletím dochází k obnově těžby a ražbě nových důlních děl. Pozdější pokusy o těžbu už nebyly úspěšné (Rous 2003).

Cílem předloženého příspěvku je charakterizovat historické strusky po zpracování stříbrných rud s ohledem na jejich fázové složení na vybraných lokalitách v havlíčkobrodském rudním revíru. Této otázce dosud nebyla věnována systematická pozornost (Stránský et al. 2001, Stránský et al. 2002, Rous – Malý 2004, Koišová 2007).

V rámci této práce jsou podrobněji charakterizovány strusky z lokalit Stříbrné Hory 1 a 2, Utín a Hesov (obr. 1).

Lokalita Stříbrné Hory 1 se nachází asi 800 m od Stříbrných Hor po silnici 1/19 směrem na Přibyslav. Strusky byly odebrány ze zářezu Borovského potoka přibližně 20 metrů od mostu směrem proti proudu. GPS souřadnice jsou 49° 35,963' N, 15° 42,126' E.

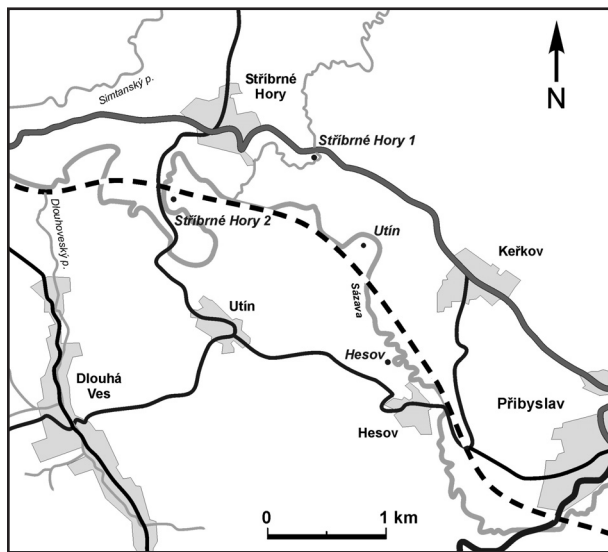
Pod železničním nadjezdem nedaleko zastávky Stříbrné Hory (k. ú. Utín) se nachází lokalita Stříbrné Hory 2. Strusky byly odebrány povrchovým sběrem při okraji pole asi 150 m na JV od nadjezdu. GPS souřadnice jsou 49° 35,795' N, 15° 41,118' E.

Lokalita Utín (k. ú. Utín) se nachází na louce ve výrazném meandru řeky Sázavy asi 1 km sz. od obce Keřkov (Rous – Malý 2004, Koišová 2007). Strusky byly odebrány na louce v místech, kde byla tráva viditelně světlejší. GPS souřadnice jsou 49° 35,566' N, 15° 42,442' E.

Lokalitu Hesov lze nalézt 400 m s. od obce Hesov v místech, kde řeka Sázava výrazně meandruje. Strusky se nacházely v levostranném, nejzaškrčenějším meandru v zářezu řeky. GPS souřadnice jsou 49° 35,011' N, 15° 42,682' E.

Materiál a metodika

Makroskopicky jsou strusky z jednotlivých lokalit od sebe nerozlišitelné. Tvoří větší (až 13 cm) masivní kusy s povrchem připomínajícím provazové lávy. Obsahují větší množství spíše menších bublin nejčastěji okolo 1 cm a menší nebo velké dutiny (5 cm) protáhlého a zploštělého, až silně nepravidelného tvaru, jejichž vnitřní povrch je černý a lesklý. Na povrchu jsou strusky tmavě hnědé až rezavě hnědé, mohou být také tmavě šedé či nazelenalé. Na řezu jsou tmavě šedé, mohou obsahovat sulfidické kapky, někdy jsou již pouhým okem patrné lišty minerálů či neroztavená zrna křemene. Tento typ strusek na lokalitách jednoznačně převažuje.



Obr. 1: Geografická pozice studovaných lokalit.

Fig. 1: Geographic position of the studied sites.

Dále se vyskytují drobnější (nejčastěji 4–5 cm velké) nepravidelně členité a ostrohranné úlomky silně pórovité strusky. Povrch je tmavě hnědý až silně rezavý, pokrytý limonitem. Vzácněji jsou se skelným leskem. V průřezu jsou barevně velmi nehomogenní, od světle šedé do tmavě šedé či nazelenalé, nezřídka obsahují uzavřené uhlíky, zrna křemene, lištovité krystaly či sulfidické kapky.

Posledním typem strusky jsou hladké ploché kusy. Na povrchu jsou tmavě hnědé či tmavě šedé, v řezu tmavě šedomodré a téměř bez pórů. Jsou tvořeny pouze sklovitou hmotou. Hladký kus strusky s patrnou proudovou texturou je tmavě šedý s ostře ohraničenými světle šedobílými proužky. Struska je na řezu šedá až nazelenalá s malým množstvím pórů spíše při okrajích.

Pro stanovení fázového složení vzorků byly použity metody mikroskopie leštěných výbrusů a nábrusů v procházejícím a odraženém polarizovaném světle na katedře geologie PŘF UP v Olomouci. Chemické složení vybraných fází bylo analyzováno v Ústavu geologických věd PŘF MU v Brně na scanovacím elektronovém mikroskopu JEOL 6490 LV s připojeným EDX analyzátozem (analyzoval J. Štelcl). Analýzy fází v sulfidických kapkách a skelné fáze byly provedeny na téže pracovišti ve WDX módu elektronovou mikrosoudou Cameca SX100 (analytik P. Gadas).

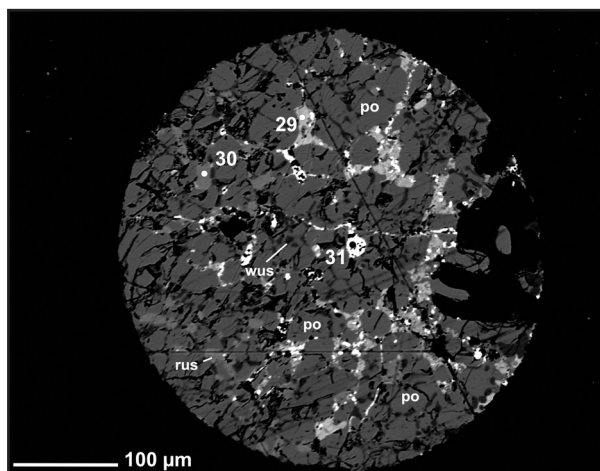
Výsledky

Převažující složkou ve všech typech strusek je skelná fáze. Sklo je v procházejícím světle ve výbruse hnědé až tmavě hnědé, v mnoha případech je po zbrúšení výbrusu na standardní tloušťku skelná fáze neprůhledná. Také bývá často rekrystalizovaná a v tom případě má sférolitickou strukturu. Často obsahuje tmavší hnědé, špatně průhledné, okrouhlé a oválné, méně často nepravidelné skvrnky o velikosti od 25 μm po 750 μm , které se však v odraženém světle nijak neliší od okolního světlého skla.

	25	26	BP1_04	BP1_12	BP2_04
SO ₃	2,70	1,37	1,38	1,36	1,34
P ₂ O ₅	0,80	0,31	-	-	-
SiO ₂	36,43	47,05	48,58	63,89	44,90
TiO ₂	0,40	0,28	-	-	-
Al ₂ O ₃	2,46	6,67	5,09	7,56	4,44
Au ₂ O ₃	0,28	0,11	-	-	-
MgO	1,03	1,33	1,99	0,92	1,90
CaO	4,24	4,44	1,72	2,45	1,89
MnO	6,78	4,59	2,82	1,39	3,57
FeO	44,41	29,12	33,17	16,18	38,25
CuO	0,06	0,15	-	-	-
ZnO	2,02	2,83	2,76	1,23	2,08
PbO	0,05	0,32	-	-	-
K ₂ O	0,91	2,06	2,49	4,13	1,64
Na ₂ O	0,40	0,53	-	0,89	-
Total	103,01	101,22	100	100	100

Tab. 1: Reprezentativní analýzy skelné fáze z lokality Stříbrné Hory 1 (hm. %), EDX analýzy jsou přepočítány na sumu 100 %. Obsahy Sb, Co, Ni, Ag, F a Cl byly ve všech analýzách pod mezí stanovitelnosti.

Tab. 1: Representative analyses of glassy phase from Stříbrné Hory 1 site (wt. %), EDX analyses are recalculated to sum 100 %. The Sb, Co, Ni, Ag, F, and Cl contents were always below detection limit.



Obr. 2: Kompozičně nehomogenní sulfidická kapka ze strusky z lokality Stříbrné Hory 1. Fotografie v odražených elektronech, foto P. Gadas. 29 – Cu-Fe-S fáze; 30 – rudashevskyit; 31 – Pb-Fe-Cl fáze; po – pyrhotin; rus – rudashevskyit; wus – wüstit.

Fig. 2: Compositionally inhomogeneous sulphidic droplet in slag from Stříbrné Hory 1 site. The BSE image, photo P. Gadas. 29 – Cu-Fe-S phase; 30 – rudashevskyite; 31 – Pb-Fe-Cl phase; po – pyrrhotite; rus – rudashevskyite; wus – wüstite.

U strusek s fluidální strukturou byly patrné různé barevné zóny od hnědé po zelenohnědou. Nejvíce se na složení podílí SiO₂ (64–36 hm. %), FeO (44–15 hm. %), Al₂O₃ (11–2 hm. %), CaO (8–2 hm. %). Z těžkých kovů lze zmínit zvýšený podíl ZnO (2,5 hm. %) a jen velmi nízký obsah PbO (0,2 hm. %) (tab. 1).

Olivín je tvořen lištami, jejichž velikost a morfologie se liší velmi nepravidelně a skokově. Větší lišty (až 2 mm) vytváří vějířovité agregáty či se křížovité prorůstají, tvoří také kostrovité struktury, které mohou přecházet až do jemnozrnného fayalitu. Může také vznikat jako produkt devitrifikace skla. Vzácně bylo nalezeno zrno hypautomorfne omezené, které bylo uzavřeno v sulfidické kapce. Na mikrosoudě nebyla u tohoto zrna zjištěna

	24	27
SiO ₂	28,85	28,26
TiO ₂	0,04	0,20
Al ₂ O ₃	0,01	0,16
Cr ₂ O ₃	0,04	0,03
MgO	0,23	0,31
CaO	0,58	0,87
MnO	9,72	9,72
FeO	59,60	59,88
NiO	0,07	0,01
ZnO	1,14	0,64
SrO	0,00	0,06
BaO	0,03	0,04
Na ₂ O	0,12	0,08
Total	100,45	100,28
Si ⁴⁺	0,98	0,96
Al ³⁺	0,00	0,01
V ³⁺	0,01	0,00
Mg ²⁺	0,01	0,02
Ca ²⁺	0,02	0,03
Mn ²⁺	0,28	0,28
Fe ²⁺	1,69	1,71
Zn ²⁺	0,03	0,02
Na ⁺	0,01	0,00
Catsum	3,02	3,03
mol % koncových členů		
fayalit	83,7	83,2
forsterit	0,6	0,8
tefroit	13,8	13,7
larnit	1,0	1,6
willemit	1,4	0,8

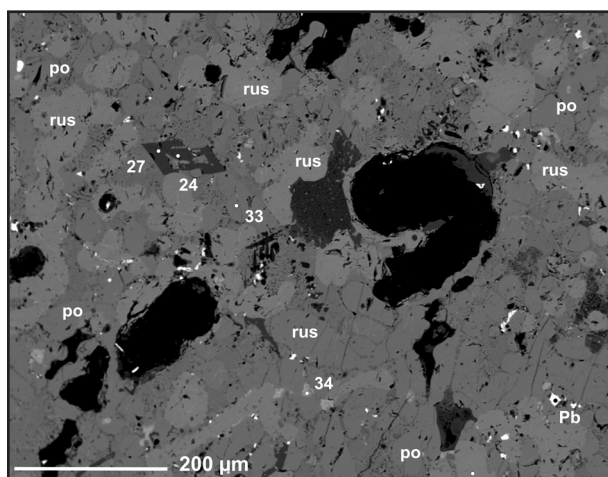
Tab. 2: Chemické složení olivínu z lokality Stříbrné Hory 1 (hm. %) a přepočet na empirický vzorec na bázi čtyř atomů kyslíku. Čísla analýz odpovídají analyzovaným bodům na obr. 3. Obsahy V, K, Cl a F byly ve všech analýzách pod mezí stanovitelnosti.

Tab. 2: Chemical composition of olivine from Stříbrné Hory 1 site (wt. %). The empirical formulae were recalculated on the basis of 4 oxygens. Analyse numbers correspond to analysed points on Fig. 3. The V, K, Cl, and F contents were always below detection limit.

zonálnost, v centru i na okraji krystalu byly obsahy hlavních oxidů téměř totožné (obr. 2, tab. 2). Převažujícím koncovým členem je fayalit (asi 83,5 mol. %), částečně zastupovaný tefroitovou komponentou (asi 13,8 mol. %).

Vzácně se může vyskytovat wüstit, který tvoří eutektické srůsty s fayalitem ve skle, v některých případech je u těchto srůstů pozorovatelná myrmekitová struktura. V odraženém světle je světle šedý, izotropní.

Křemen bývá částečně korodován taveninou, která tvoří kolem křemenných zrn lemy světle žlutého až šedého mléčně zakaleného skla. Zrna jsou oblá, jen vzácně ostrohranná, rozpraskaná, slabě zakalená až neprůhledná. Po prasklinách občas proniká sekundární limonit. Zrna jsou rovnoměrně obsažená v celém objemu strusky.



Obr. 3: Kostrovitě omezený olivín z lokality Stříbrné Hory 1 uložený v sulfidické kapce. Fotografie v odražených elektronech, foto P. Gadas. 24 – olivín střed; 27 – olivín okraj; 33 – pyrhotin; 34 – Cu-Fe-Ag-S fáze; rus – rudashevskyt; po – pyrhotin; Pb-Pb-fáze. Fig. 3: Skeletal olivine from Stříbrné Hory 1 site hosted by a sulphidic droplet; The BSE image, photo P. Gadas. 24 – olivine core; 27 – olivine rim; 33 – pyrrhotite; 34 – Cu-Fe-Ag-S phase; rus – rudashevskyt; po – pyrrhotite; Pb-Pb-phase.

Sulfidické kapky jsou převážně sférické a kompozičně nehomogenní. Jejich velikost je až do 3 mm. Převládajícími fázemi jsou pyrhotin a rudashevskyt (obr. 2, 3). Menší inkluze jsou obvykle tvořeny jen pyrhotinem, jehož individua jsou xenomorfně omezena. Jeho chemické složení (tab. 3) je takřka bez příměsí, obsahy Mn a Cu se pohybují jen v řádech setin apfu. Rudashevskyt je omezen automorfně, hypautomorfně i xenomorfně; automorfní a hypautomorfní zrna jsou uzavírána v pyrhotinu (obr. 3). V odraženém světle se v PPL jeví jako světle šedý, v XPL je izotropní a bez vnitřních reflexů. Příměsí jsou jen nepatrné a pohybují se v setinách apfu (Mn a Cu). V jednom případě byl detekován také nízký obsah In (0,02 hm. %). Dále byl nalezen covellin, který tvoří xenomorfní drobná zrna. Při studiu na mikrosondě byla také zjištěna fáze, u níž bylo v EDX spektru identifikováno pouze olovo (Pb) a fáze Cu-Fe-S, Cu-Fe-Ag-S a Pb-Fe-Cl, které nejsou stechiometrické a svým složením odpovídají spíše pevným roztokům (tab. 3). Pb-fáze tvoří izometrická, vzácněji protáhlá, v odraženém světle tmavě šedá zrna. Cu-Fe-S fáze je xenomorfní, tvarem protáhlá či různě členitá. V odraže-

	30	33	29	34	31
Mn	1,50	0,43	0,20	-	-
Fe	38,45	60,93	16,17	15,12	2,47
Cu	0,86	0,87	55,36	46,50	0,19
Zn	23,37	0,10	0,05	-	-
Ag	0,00	0,00	0,58	9,63	0,35
Cd	0,02	0,02	0,03	0,00	0,17
In	0,02	0,00	0,00	-	-
Sb	-	-	-	0,00	0,12
Pb	-	-	-	0,25	81,15
Bi	-	-	-	0,00	0,21
Te	-	-	-	2,74	0,03
As	0,00	0,05	0,00	0,00	0,37
S	35,14	36,92	26,97	30,49	0,10
Cl	-	-	-	0,00	10,99
Total	99,39	99,36	99,36	104,75	96,12
Mn	0,02	0,01	0,00	-	-
Fe	0,63	0,95	0,34	0,28	0,10
Cu	0,01	0,01	1,04	0,77	0,01
Zn	0,33	0,00	0,00	-	-
Ag	0,00	0,00	0,01	0,09	0,01
Pb	-	-	-	0,00	0,88
Catsum	0,99	0,97	1,39	1,16	1,00
Te	-	-	-	0,02	0,00
As	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
S	1,00	1,00	1,00	1,00	0,01
Cl	-	-	-	0,00	0,70
Ansum	1,00	1,00	1,00	1,00	0,71

Tab. 3: Chemické složení sulfidických fází (hm. %) z lokality Stříbrné Hory 1. Vzorce rudashevskytu (analýza č. 30), pyrhotinu (anal. č. 33), Cu-Fe-S fáze (anal. č. 29) a Cu-Fe-Ag-S fáze (anal. č. 34) jsou přepočteny na 1 aniont, vzorec Pb-Fe-Cl fáze (anal. č. 31) přepočten na 1 atom Pb+Fe+Zn+Cu. Čísla analýz odpovídají analyzovaným bodům na obr. 2 a 3. Obsahy Co, Ni, Au a Se byly ve všech analýzách pod mezí stanovitelnosti.

Tab. 3: Chemical composition of sulphidic phases (wt. %) from Stříbrné Hory 1 site. The formulae of rudashevskyt (analysis No. 30), pyrrhotite (No. 33), Cu-Fe-S phase (No. 29), and Cu-Fe-Ag-S phase (No. 34) are recalculated on 1 anion, the formula of Pb-Fe-Cl phase (No. 31) is recalculated on 1 atom of Pb+Fe+Zn+Cu. Analyse numbers correspond to analysed points on Fig. 2 and 3. The Co, Ni, Au, and Se contents were always below detection limit.

ném světle je hnědoběžová, tmavší než pyrhotin, v XPL se jeví jako izotropní. Cu-Fe-Ag-S fáze je v odraženém světle žlutější než pyrhotin, tvoří drobná xenomorfní, spíše izometrická zrna. Anizotropie, pokud vůbec je, je špatně pozorovatelná na pozadí silně anizotropního pyrhotinu. Pb-Fe-Cl fáze se složením blíží laurionitu (PbCl(OH)) či mendipitu (Pb₃Cl₂O₂), tvoří drobné xenomorfní izometrické zrno v blízkosti póru, takže nelze zcela vyloučit její supergenní původ. Sulfidické fáze jsou přítomny pouze v sulfidických kapkách.

Diskuze a závěr

Středověké strusky po tavně stříbrných rud ze zkoumaných lokalit jsou tvořeny převážně sklem a fayalitem, v menší míře přistupuje wüstit a sulfidy. Jejich složení je poměrně jednoduché a oproti struskám z jiných evropských lokalit chybí některé obvyklé fáze jako je spinel či pyroxen – např. Bohutín u Příbrami (Ettler et al. 2009),

Wiesloch u Heidelbergu (Ströbele et al. 2010), Massa Marittima v Toskánsku (Manasse – Mellini 2002).

Pro vznik pyroxenu je důležitý relativně vyšší obsah CaO, ten je ovšem v havlíčkobrodských struskách nízký (přibližně 4 hm. % ve skle) oproti struskám s pyroxenem z jiných lokalit, kde se obsah CaO pohybuje až v rozmezí 12–20 hm. % (Manasse – Mellini 2001, Manasse – Mellini 2002, Ströbele et al. 2010). Další možností je, že zchlazení proběhlo příliš rychle a pyroxen tedy nestačil vzniknout (Ettler et al. 2009).

Absence spinelidů může svědčit o redukční atmosféře pece a méně efektivních technologiích hutnění. Díky redukčnímu prostředí v peci nevznikaly oxidické fáze s obsahem Fe³⁺ a nejspíše se hutnilo také při nižších teplotách, než jaké dosahovaly pece s „ventilací“ (Hauptmann 2007, Manasse – Mellini 2002).

Detekovatelný obsah In v rudashevskyitu a Te v Cu-Fe-Ag-S fázi poukazuje na lokální provenienci zpracovávané rudy: sfalerity z okolí Havlíčkova Brodu mají průměrný obsah 784 ppm In (Dobeš – Malý 2001)

a akcesorickou součástí rudnin jsou lokálně i telluridy (Mastíková 2011). Méně obvyklý je také vyšší obsah MnO ve skle (až 6,8 hm. %) a olivínech (9,7 hm. %), který se do strusky pravděpodobně dostal z karbonátů klasifikovaných jako rodochrozit, Mn-bohatý dolomit a Mg-bohatý kutnohorit v hlušině (Dobeš – Malý 2001). Ty nejspíše ovlivnily i nižší hodnoty CaO.

Neroztavená zrna křemene dokazují neúplné protavení vsázky a teplotu nižší, než je teplota tání křemene (1 713 °C). Teploty likvidu byly experimentálně změřeny pro podobné typy strusek v rozmezí 1 100–1 300 °C (Manasse – Mellini 2001, Manasse – Mellini 2002, Ströbele et al. 2010).

Poděkování

Autoři děkují doc. RNDr. J. Štelcovi, CSc. a Mgr. P. Gadasovi (PřF MU Brno) za stanovení chemismu struskových fází na mikrosondě a prof. B. Fojtovi (PřF MU Brno) za vstřícné recenzní posouzení rukopisu. Práce vznikla jako součást grantového projektu IGA UP č. PřF/2012/004.

Literatura

- Dobeš, P. – Malý, K. (2001): Mineralogie polymetalických rudních výskytů ve střední části havlíčkobrodského revíru. – Vlastivědný sborník Vysočiny, odd. věd přírodních, 15, 51–85.
- Ettler, V. – Červinka, R. – Johan, Z. (2009): Mineralogy of medieval slags from lead and silver smelting (Bohutín, Příbram district, Czech Republic): towards estimation of historical smelting condition. – *Archaeometry*, 51, 6, 987–1 007.
- Hauptmann, A. (2007): The archaeometallurgy of copper: evidence from Faynan, Jordan. – Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Koišová, E. (2007): Vliv historické hutnické činnosti na životní prostředí (středověká metalurgie stříbra v havlíčkobrodském rudním revíru). – MS, bakalářská práce, PřF UP Olomouc.
- Manasse, A. – Mellini, M. (2001): Chemical and textural characterisation of medieval slags from the Massa Marittima smelting sites (Tuscany, Italy). – *Journal of Cultural Heritage*, 3, 187–198.
- Manasse, A. – Mellini, M. (2002): Archaeometallurgical slags from Kutná Hora – *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 8, 369–384.
- Mastíková, E. (2011): Mineralogie a podmínky vzniku vybraných mineralizací v lomu Pohled (moldanubikum). – MS, diplomová práce, PřF UP Olomouc.
- Rous, P. (2003): Stříbrorudné hornictví na Havlíčkobrodsku od 13. do 17. století. – *Archeologia technica*, 15, 49–58.
- Rous, P. – Malý, K. (2004): Průzkum terénních stop po zpracování polymetalických rud na havlíčkobrodsku. – *Mediaevalia archaeologica*, 6, 121–144.
- Stránský, K. – Brhel, J. – Blažíková, J. (2001): Stříbrné Hory u Přibyslavi – rozbor rud a strusek po zpracování stříbra. – *Z dějin hutnictví*, 30, 68–76.
- Stránský, K. – Buchal, A. – Winkler, Z. (2002): Simtany u Havlíčkova Brodu – stopy po těžbě a hutnickém zpracování stříbrných rud. – *Archeologia technica*, 14, 21–26.
- Ströbele, F. – Wenzel, T. – Kronz, A. – Hildebrandt, L. H. – Markl, G. (2010): Mineralogical and geochemical characterization of high-medieval lead–silver smelting slags from Wiesloch near Heidelberg (Germany) – an approach to process. – *Archaeological and Anthropological Sciences*, 2, 191–215.