

SULFIDICKÉ FÁZE VE STŘEDOVĚKÝCH STRUSKÁCH PO TAVBĚ Ag RUD V JIHLAVSKÉM A HAVLÍČKOBRODSKÉM RUDNÍM REVÍRU

Sulphidic phases in medieval slags after smelting of Ag ores in the Jihlava and the Havlíčkův Brod Ore Districts

Jaroslav Kapusta¹, Kateřina Janíčková², Zdeněk Dolníček¹, Karel Malý³

¹ Katedra geologie PŘF UP, 17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc; e-mail: jaroslav.kapusta@gmail.com

² Muzeum regionu Valašsko, muzeum ve Valašském Meziříčí, Zámecká 3, 757 01 Valašské Meziříčí

³ Muzeum Vysočiny Jihlava, Masarykovo nám. 55, 586 01 Jihlava

(23-23 Jihlava, 23-22 Žďár n. Sázavou)

Key words: Havlíčkův Brod Ore District, Jihlava Ore District, slags, sulphidic phases, heavy metals

Abstract

Sulphide phases were studied in glassy and crystalline slags after smelting of polymetallic ores from the Jihlava and the Havlíčkův Brod Ore Districts. Sulphides usually form droplets from μm to mm in diameter. They exhibit complex composition with prevalence of pyrrhotite and sphalerite. Rudashevskyite (Fe,Zn)S occurs as a result of isomorphic substitution of Fe by Zn. Cu was rarely identified as native metal but usually it represents an admixture in a Cu-Fe-S phase with stoichiometry close to bornite. Pb is mainly present as galena or lead monoxide. Native silver as well as Ba-analogon of apatite were also identified. For evaluation of potential release of heavy metals due to the preferential dissolution of sulphides and metallic phases, leaching tests in aqueous solution of sodium acetate were carried out. Data from leaching tests were compared with limit values defined by USEPA (1994) for solid wastes. The limit values were not exceeded only in case of Cd and As. The limit for Pb was exceeded in all cases except for one sample. For assessing of Zn and Cu limits for acute toxicity defined for aquatic habitats (USEPA 2006) were used; the obtained concentrations in leachates were several orders of magnitude higher.

Úvod

Sulfidické fáze jsou vzhledem k charakteru zpracovávané rudy poměrně běžnou součástí středověkých strusek (např. Manasse a Mellini 2002). Podmínkou jejich přítomnosti je dostatek S ve vsázce (Ettler et al. 2009). Obsahy síry byly přímo ovlivňovány způsobem úpravy vytěžené rudy. Prvotním krokem bylo drcení a postupné koncentrování užitkové složky na tzv. rudní koncentrát. Vzhledem k použité technologii redukční tavby bylo nutné tento meziprodukt pražit, což vedlo k postupné oxidaci sulfidů a ztrátě většiny síry do kouřů. Jakost tohoto procesu byla posuzována čistě sensoricky. Takto připravený materiál již bylo možné hutnický zpracovat redukčním tavením (Vaněk a Velebil 2007). Přítomnost sulfidických fází stejně jako zvýšené obsahy S ve skle strusek tudíž informují o dokonalosti této přípravné práce (Vítková et al. 2010).

Sulfidické fáze zároveň představují významné nositele těžkých kovů. Proto společně s jejich relativně malou stabilitou v zóně zvětrávání představují určitá environmentální rizika (Ettler et al. 2003).

Metodika

Fázové složení strusek bylo stanoveno studiem leštěných výbrusů za pomoci polarizačního mikroskopu v procházejícím i odraženém světle na katedře geologie Univerzity Palackého v Olomouci. Chemismus jednotlivých fází byl určen bodovými analýzami metodou WDX na elektronové mikrosondě CAMECA SX100 instalované na společném pracovišti Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity a České geologické služby v Brně (analytik P. Gadas). Zároveň byly pořízeny snímky ve zpětně odražených elektronech. Celkový chemismus byl stanoven v Ka-

nadě v laboratořích ACME. Hlavní oxidy byly analyzovány metodou ICP-ES, ostatní komponenty metodou ICP-MS. Celkový uhlík a síra byly stanoveny na analyzátoru Leco. Loužící test byl proveden podle metodiky uvedené Ettlerem et al. (2009), která vychází z protokolu definovaného USEPA (1994). Označen je jako TCLP – Toxicity Characteristic Leaching Procedure a je určen pro posouzení loužitelnosti toxických prvků z pevných odpadů. Do 200ml PE lahví vymytých destilovanou vodou byly umístěny 5g navážky strusek rozemletých na analytickou jemnost. Následně bylo přidáno 100ml roztoku octanu sodného (příprava viz Ettler et al. 2009 – poměr pevné a kapalné fáze 1 : 20). Lahve byly uzavřeny a ponechány reagovat 24 h při teplotě 22 °C. Těžké kovy a metaloidy ve výluzích byly analyzovány metodou AAS v chemické laboratoři Ústavu geologických věd PŘF MU v Brně (analytik P. Kadlec).

Výsledky

Celkem bylo vybráno sedm lokalit, tři v jihlavském (PL, JS a ČP) a čtyři v havlíčkobrodském rudním revíru (1, 2, 3 a 4). Bližší popis odběrových míst uvádí Kapusta (2012, 2013) a Janíčková (2012). Vzorky pro laboratorní studium byly získány povrchovým sběrem a odběrem z mělkých sondáží.

Mnohdy je na základě barevné odlišnosti a strukturně texturních znaků vymezováno několik typů strusek (Bachmann 1982). V rámci uvedených lokalit je možné strusky rozdělit v zásadě na dvě velké skupiny, a to strusky krystalické a sklovité.

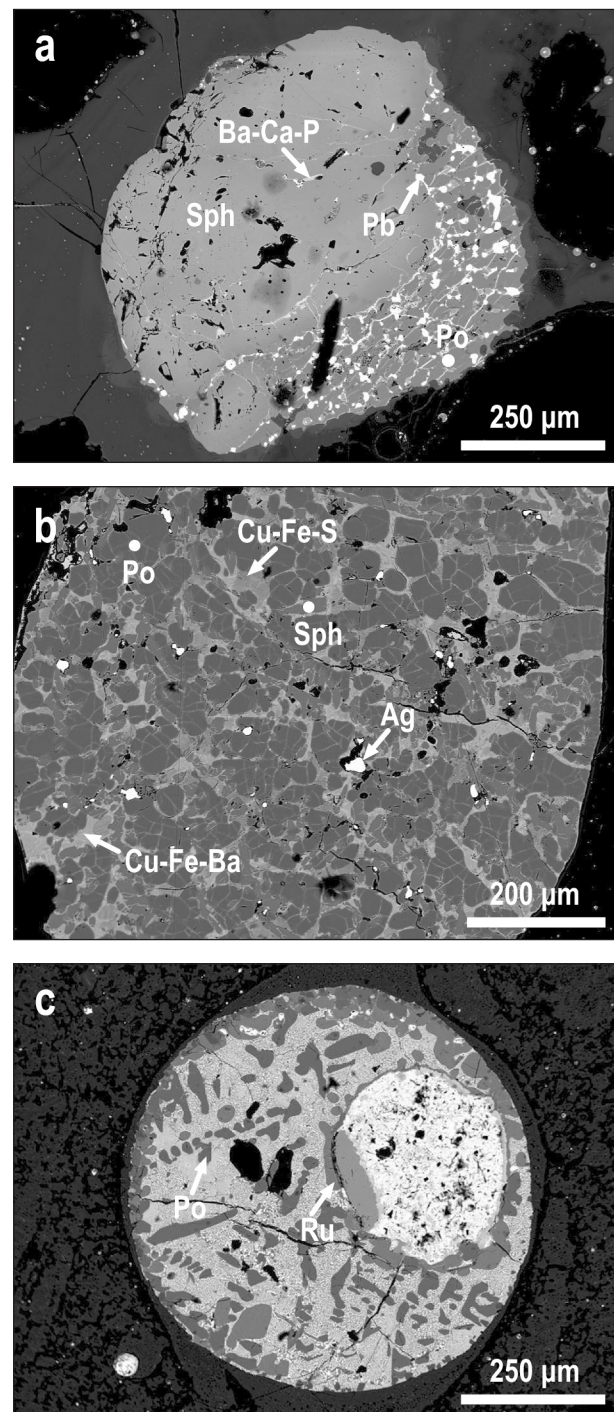
Strusky středověké mají ve srovnání s moderními analogy komplexnější chemické složení s převahou SiO_2 a FeO (viz tab. 1). Poměrně stabilní jsou obsahy Al_2O_3

Tab. 1: Celkový chemismus strusek (oxidy ve hm. %, stopové prvky v ppm). TOT/C – celkový uhlík, TOT/S – celková síra, LOI – ztráta žháním, g – sklovitá struska, c – krystalická struska.
 Tab. 1: Bulk chemical composition of slags (oxides in wt. %, trace elements in ppm). TOT/C – total carbon, TOT/S – total sulphur, LOI – loss on ignition, g – glassy slag, c – crystalline slag.

vzorek	1.7	2.2	3.3	3.5	4.1	PL 1	PL 2
typ	g	c	c	c	g	c	c
P ₂ O ₅	0,35	1,38	0,49	0,53	0,30	0,37	0,58
SiO ₂	47,62	44,45	40,25	42,29	49,35	38,33	42,70
TiO ₂	0,33	0,41	0,37	0,31	0,28	0,45	0,44
Al ₂ O ₃	7,13	8,07	6,37	6,06	6,88	7,35	7,46
FeO	29,86	22,64	36,19	38,30	24,36	31,10	25,68
Cr ₂ O ₃	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01
CaO	3,93	4,54	2,84	2,93	4,97	3,73	3,92
MgO	1,54	1,34	1,11	1,06	2,41	1,81	1,62
MnO	3,83	4,54	1,49	2,01	6,58	1,77	2,48
Na ₂ O	0,49	0,53	0,39	0,27	0,37	0,49	0,63
K ₂ O	2,39	2,89	2,15	2,09	2,08	2,60	2,78
TOT/C	0,05	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04
TOT/S	0,84	0,33	2,25	2,25	0,93	0,66	0,94
LOI	-4,30	-2,10	-3,70	-4,60	-3,60	-2,80	-3,10
suma	94,07	89,05	90,25	93,54	94,96	85,90	86,18
Pb	3100	78900	32400	21000	1600	26100	38500
Zn	17100	32300	26500	26300	21400	53400	46300
Cu	989	779	7763	1475	472	2545	1794
Ba	589	733	700	404	409	14800	18800
Ag	54	50	56	38	84	47	25
As	29	43	50	55	34	10	35
Sb	9,1	142	43	15,3	8,7	25,8	40,6
Cd	1,7	0,7	1,4	1,2	1	1,9	2,1

a K₂O. Na rozdíl od ostatních lokalit českých i zahraničních jsou studované vzorky chudé na vápník (maximum 4,97 hm. % CaO pro havlíčkovobrodské strusky). V menší míře je zastoupen MgO (až 2,41 hm. %). Strusky odebrané v Jihlavě jsou typické vysokými obsahy BaO a havlíčkovobrodské navýšeným MnO (až 6,58 hm. %). Pro tento typ strusek jsou charakteristické také vyšší obsahy PbO (max. 7,89 hm. %) a ZnO (až 5,34 hm. %). Obsahy As a Sb nepřesahují stovky ppm.

Vzorky krystalické jsou kompozičně komplexnější a vedle skla je dominantní fayalitovým koncovým členem bohatý olivín proměnlivé morfologie. Z dalších silikátů je pro jihlavský region charakteristická přítomnost Ba bohatého živce. Strusky havlíčkovobrodské obsahují pyroxen s převahou ferosilitové komponenty (až 85 mol. % Fs). Ca bohatší silikáty, jako např. melilit, chybí. Sklo je všudypřítomné, průhledné, průsvitné až opakní, variabilní barvy. Z oxidů je charakteristický pro oba regiony spinel komplexnějšího složení (především spinel-gahnit-magnetit, méně ulvöspinel). Běžná jsou i rozpraskaná zrna křemene. V havlíčkovobrodských struskách byly identifikovány i akcesorie charakteristické pro místní horniny (ruly, granity). Konkrétně jde o zrna zirkonu a uzavřeniny sillimanitu v křemenu. Jejich přítomnost je spojována s nautavením vyzdívky pece, což byl poměrně běžný jev spojený s pyrometalurgickým způsobem zpracování rudy (Ströbele et al. 2010). Sillimanit je zřejmě v důsledku dosažených



Obr. 1: Snímky sulfidických kapek ve zpětně odražených elektronech: a – sulfidická kapka s inkulzí Ba-analogu apatitu, vzorek ČP11; b – inkluze tvořená dominantně pyrrhotinem obklopeným Cu-Fe-S fází, vzorek JS1; c – antimonidová kapka jako inkluze v kapce sulfidické, vzorek 2.6. Po – pyrrhotin, Ru – rudashevskyt, Sph – sfalerit, Ag – ryzí stříbro, Pb – oxid olova (foto P. Gadas).
 Fig. 1: Photographs of sulphidic droplets in backscattered electrons: a – sulphide droplet with an inclusion of Ba-analogue of apatite, sample ČP11; b – inclusion which predominantly consists of pyrrhotite surrounded by Cu-Fe-S phase, sample JS1; c – antimonide droplet as inclusion inside sulphide droplet, sample 2.6. Po – pyrrhotite, Ru – rudashevskyt, Sph – sphalerite, Ag – native silver, Pb – lead oxide (photo by P. Gadas).

Tab. 2: Výsledky WDX analýz vybraných sulfidických fází, dyskrazitu a ryzích kovů. Gn – galenit, Po – pyrrotin, Ru – rudashevskiyit, Sph – sfalerit, Dys – dyskrazit, Ag – ryzí stříbro, Cu – ryzí měď, b. d. – pod mezí detekce.

Tab. 2: Results of WDX analyses of selected sulphidic phases, dyscrasite and native metals. Gn – galena, Po – pyrrotite, Ru – rudashevskiyite, Sph – sphalerite, Dys – dyscrasite, Ag – native silver, Cu – native copper, b. d. – below detection limit.

vzorek	2.6	ČP11	1.4	1.4	2.6	ČP11	2.6	JS1	2.6
fáze	Gn	Gn	Po	Ru	Cu-Fe-S	Sph	Dys	Ag	Cu
Mn	-	b. d.	0,07	1,61	-	0,09	-	b. d.	-
Fe	0,74	3,50	60,93	35,06	16,48	5,09	b. d.	0,47	0,17
Co	-	b. d.	b. d.	b. d.	-	b. d.	-	-	-
Ni	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.
Cu	2,38	0,25	0,55	0,32	53,58	b. d.	0,08	2,46	98,64
Zn	b. d.	0,05	b. d.	27,54	0,06	61,28	b. d.	0,07	0,06
Ag	b. d.	-	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	75,33	91,82	b. d.
Cd	-	-	0,00	0,03	-	0,58	-	-	-
Pb	87,54	86,27	-	-	0,17	-	1,42	5,19	b. d.
Bi	b. d.	0,10	-	-	b. d.	-	b. d.	b. d.	b. d.
S	13,36	13,86	36,60	35,24	28,28	33,56	b. d.	b. d.	b. d.
As	b. d.	0,08	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	0,41	0,35	b. d.
Se	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.
Sb	-	0,05	-	-	-	-	26,43	0,51	b. d.
suma	104,02	104,16	98,15	99,80	98,57	100,60	103,67	100,87	98,87
Mn	-	0,000	0,001	0,027	-	0,002	-	-	-
Fe	0,032	0,145	0,954	0,571	1,338	0,087	0,000	-	-
Cu	0,090	0,009	0,008	0,005	3,824	0,000	0,005	-	-
Zn	0,000	0,002	0,000	0,383	0,004	0,895	0,000	-	-
Ag	0,000	-	0,000	0,000	0,000	0,000	3,124	-	-
Pb	1,014	0,963	-	-	0,004	-	0,031	-	-
kat. Σ	1,136	1,119	0,963	0,986	5,170	0,984	3,160	-	-
S	1,000	1,000	1,000	1,000	4,000	1,000	0,004	-	-
As	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,025	-	-
Sb	-	0,001	-	-	-	-	0,971	-	-
an. Σ	1,000	1,004	1,000	1,000	4,000	1,000	1,000	-	-

Tab. 3: Výsledky loužícího testu TLCP. Hodnoty v ppm, ref – loužící roztok octanu sodného, c – krystalická, g – sklovitá fáze.

Tab. 3: Results of TLCP leaching test. Values in ppm, ref – leaching solution of sodium acetate, c – crystalline, g – glassy phase.

vzorek	ref	1.7	2.2	3.3	3.5	4.1	JS1	JS5	ČP1	PL1	PL2
typ	-	g	g	c	c	c	g	g	g	c	c
pH	4,78	4,86	4,82	4,79	4,85	4,91	4,88	4,85	4,8	4,84	4,81
Pb	0	19,1	125	162	143	6,09	11,5	18,2	4,52	123	179
Zn	0,22	8,28	5,69	15,4	16,1	13,9	5,2	5,47	4,89	40,8	12,6
Cu	0	0,22	1,76	2,34	0,14	0	0,34	0,37	0,91	12,4	3,49
As	0	0,1	0,23	0	0	0,11	0,41	0,046	0	0,58	0,14
Sb	0	0,045	1,15	0,048	0,065	0,008	0,081	0	0	0	0,5
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0	0,01	0,009	0

teplot a reakcí se struskovou taveninou pseudomorfován asociací sklo+korund. Identifikovány byly i drobné nezrztavené reliktu rudniny tvořené sfaleritem a křemenem.

Jednotlivé sulfidické fáze studovaných struskových hmot byly již stručně popsány (Janíčková et al. 2012; Kapusta et al. 2012; Kapusta et al. 2013). Typická je jejich přítomnost ve formě komplexnějších (např. obr. 1 a) nebo (spíše ojediněle) jednofázových inkluzí. U krystalických strusek mají inkluze kulovitý i méně pravidelný tvar, v důsledku tuhnutí sulfidické taveniny až po vzniku hlavních silikátů. Sklovité strusky obsahují zejména inkluze ve formě

submikroskopických kapek, jen výjimečně větších než několik μm . Jejich distribuce v rámci vzorku je víceméně nahodilá, k lokálnímu nabohacení dochází po obvodu zrn křemene. Vzhledem k charakteru zpracovávané rudy jsou v inkluzích hojně sulfidy Cu, Fe (pyrrotin) a Zn (sfalerit a rudashevskiyit). Morfologicky jsou si uvedené fáze velmi blízké, mají zpravidla okrouhlý tvar, případně tvoří složitější srostlice. Běžné jsou jejich vzájemné myrmekitické srůsty. Odlišení rudashevskiyitu od sfaleritu na základě odrazové mikroskopie je velmi obtížné, navíc neobvyklá není ani zonálnost jednotlivých zrn, projevující se narůstajícím obsahem Fe směrem k okraji. Cu byla pouze v havlíčkobrodských struskách ojediněle identifikována jako ryzí kov (tab. 2) (čistota 98,64 hm. % Cu), převážně však tento prvek zastává roli příměsí v již popsaných sulfidech (0,55 hm. % v pyrrotinu a 0,32 hm. % v rudashevskiyitu). Zároveň Cu společně s Fe tvoří ternární fáze systému Cu-Fe-S stechiometricky blízké bornitu (Cu_5FeS_4) či iss (intermediate solid solution) (např. Ettler – Johan 2003), ta v proměnlivém množství obklopuje ostatní sulfidické fáze (obr. 1b). Cu-Fe-S fáze v zásadě odpovídá hutnickému meziproductu tzv. kamínku (Vaněk – Velebil 2007). Jako zatlačování ostatních Cu-sulfidů je chápána přítomnost covellinu na trhlinách a rozhraních jednotlivých fází. Pb je přítomno v několika formách, jako nestechiometrické fáze (Cu-Pb-Sb, Cu-Pb-S), PbO (klejt) a galenit. Galenit tvoří drobná automorfní zrna i myrmekitické srůsty s Cu-fázemi. Z příměsí má zvýšené obsahy Cu a Fe (až 2,38 hm. % Cu a 3,50 hm. % Fe). Klejt má podobu oválných zrn, případně drobných žilek uvnitř sulfidických kapek. Dobře pozorovatelný je na snímcích v BSE díky vysoké atomové hmotnosti Pb (obr. 1a). U strusek havlíčkobrodských je zřejmě v důsledku vyšších iniciálních obsahů Sb (až 142 ppm Sb, jihlavské strusky max. 40 ppm Sb) přítomný dyskrazit. Ten tvoří součást antimonidové kapky (obr. 1c). Kromě hlavních komponent obsahuje i 0,41 hm. % As a 1,41 hm. % Pb. Ve struskách jihlavských bylo identifikováno i ryzí stříbro (čistota 91,6 hm. % Ag, příměsí 2,46 hm. % Cu a 5,19 hm. % Pb). V odraženém světle má podobu izometrických zrn. Jako inkluze ve sfaleritu byl až na elektronové mikrosondě objeven Ba-analog apatitu (57,02 hm. % BaO). Ten tvoří automorfně omezenou a jen několik μm velkou lištu. S vysokými obsahy Ba je nejspíše spojena i přítomnost Cu-Fe-Ba sulfidické fáze (obr. 1b).

Výsledky loužícího testu pro vybrané těžké kovy (Pb, Zn, Cu, Cd) a metaloidy (Sb, As) jsou uvedeny v tabulce 3.

Počáteční hodnota pH použitého roztoku byla 4,78, po interakci se vzorky došlo k jejímu nepatrnému navýšení (maximální pH 4,91 pro vzorek 4.1). Pouze v případě ČP1 a PL1 byly analyzované obsahy Cd vyšší než detekční limit použité metody. Mezi těžkými kovy uvolněnými do roztoku dominuje Pb s maximem 179 mg/l u PL1. U stejného vzorku byly zjištěny i nejvyšší obsahy Zn (41 mg/l) a Cu (12 mg/l).

Diskuze

Sulfidické fáze strusek havlíčkobrodského a jihlavského rudního revíru nejsou příliš odlišné od fází nalázaných na ostatních lokalitách českých i zahraničních. Jako nejběžnější je popisován pyrhotin, mezi Zn-sulfidy dominantně Fe-bohatý sfalerit či wurtzit (Ettler et al. 2009; Manasse – Mellini 2002), v havlíčkobrodském a jihlavském revíru je fáze převážně nahrazena rudashevskyitem. Zajímavé je jeho vytváření tuhých roztoků spolu s pyrhotinem. To je důkazem široké izomorfie mezi FeS a ZnS. Ta je dána podobností struktury obou sulfidů a je podmíněna teplotou přibližně 1 020 °C (Chaudhuri – Newesely 1993). Cu-Fe-S fáze, složením blízká bornitu, je v podobném složení popsána např. ze strusek po tavbě kobalt-měděných rud v Zambii (Vítková et al. 2010), kde je její vznik interpretován zatlačováním bornitu idaitem (Cu_5FeS_6).

Jako inkluzi míšně je možné chápat antimonidovou kapku s dyskrazitem, která je uzavřena v sulfidické kapce. Antimon se v průběhu tavby hromadí společně s Cu a Pb v nejnižší části pece v tzv. černé mědi či hutním olovu. Díky hustotní stratifikaci nemusel Sb sestoupit až do uvedených cílených produktů, ale mohl se stát společně s arzenidy součástí míšně (Vaněk – Velebil 2007). Zdroj Sb v rudnině představují submikroskopické inkluze tetraedritu či pyrrargyritu uzavřené v galenitu (Dobeš – Malý 2001).

Obsahy S jsou ve studovaných vzorcích strusek relativně nízké a kolísají v případě sklovitých i krystalických strusek, nicméně v případě krystalických jsou v průměru vyšší. Tento údaj přímo poukazuje na poměrně vysokou efektivitu přípravných prací – předpražení rudy. Stejně jako S i větší část As a Sb je odstraňována již během pražení ve formě kouřů (Vaněk – Velebil 2007). Vzhledem k nízkým obsahům S je jen část těžkých kovů (reprezentovaných hlavně Zn a Pb) přítomna ve formě sulfidů. V podstatě pouze Cu je přítomna téměř výhradně v sulfidické formě (+ nepatrné množství ryzí Cu). Pb je kvůli inkompatibilitnímu charakteru koncentrováno přednostně ve skle (jen část ve formě oxidů a sulfidů) a na rozdíl od Zn do nově vznikajících krystalických fází, zastoupených dominantně silikáty, nevstupuje (srov. Janíčková 2012; Kapusta 2012).

Z hlediska použité metodiky při loužení se dá předpokládat, že došlo k uvolnění těžkých kovů přednostně ze sulfidů, případně kovových fází. Pro rozklad skelné fáze a silikátů by byl nutný delší čas (Ettler et al. 2002). Vzorky z obou studovaných revírů splňují podmínku podstatného zastoupení pyrhotinu mezi sulfidickými fázemi, který představuje „rychlý“ zdroj Fe pro vznik oxyhydroxidů železa. Ty umožňují fixaci loužením uvolněných těžkých kovů a to až 2,07 hm. % Pb, 0,25 hm. % Zn, 0,91 hm. % Cu a metaloidů až 4,63 hm. % As a 0,10 hm. % Sb (Ettler et al. 2003). Oxyhydroxidy železa představují jednu z mála sekundárních fází stabilizujících i Zn (Ettler et al. 2001).

Obsahy těžkých kovů a metaloidů v roztocích získané loužícím testem, provedeným podle USEPA (1994), byly srovnány s maximálními koncentračními limity pro pevné odpady (5 mg/l pro Pb a As a 1 mg/l Cd). Z tohoto pohledu limit u Pb nepřekračuje pouze jediný vzorek ČP1 (4,5 mg/l). V případě As a Cd s maximem 576 $\mu\text{g/l}$ a 100 $\mu\text{g/l}$ k překročení nedochází. Bohužel tento protokol se nezabývá Sb, Zn a Cu. V tomto případě je ale možné použít hodnoty stanovené USEPA (2006) pro vodní prostředí a využité např. Ettlerem et al. (2009) a Piatakem et al. (2004). Obsahy Zn jsou o několik řádů vyšší než odpovídající hranice akutní toxicity, která je 120 $\mu\text{g/l}$. Podobně i u Cu je s výjimkou vzorku 4.1, kde byla Cu pod mezí stanovitelnosti, deklarovaná hodnota 13 $\mu\text{g/l}$ Cu rovněž několikařádově překročena. Chronická ani akutní toxicita u Sb není definována. Vzhledem k povaze materiálu použitého pro loužící test, kterým byl prášek rozemletý na analytickou jemnost, představují získaná data v podstatě nejhorší možný scénář, protože i po 100–150 letech zvětvávání nedochází k alteraci jednotlivých vzorků hlouběji, než několik desítek μm (Ettler et al. 2001).

Při rozlišení typů strusek (sklovité vs. krystalické) je patrné, že obsahy těžkých kovů jsou vyšší u strusek krystalických (výjimkou je vzorek 2.2). Nejvyšší obsahy Pb ve struskách (vzorek 2.2) nekorelují s nejvyšším obsahem Pb ve výluzích (možná fixace Pb přednostně ve skle, jak napovídají nízké obsahy S – 0,33 hm. %). I přes možné rozdíly v čase, hutnické technologii a zpracovávané rudě jsou zajímavé velmi podobné obsahy stanovovaných prvků ve výluzích, které se výrazněji liší pouze u různých typů strusky, nikoliv příslušnosti k určitému rudnímu revíru.

Poděkování

Studie byla finančně podpořena projektem IGA UP PrF/2013/010. Autoři děkují P. Gadasovi (MU Brno) za asistenci při práci na mikrosondě.

Literatura

- Bachmann, H. G. (1982): The identification of slags from archaeological sites. – Univ. of London, occasional publication No. 6. London.
- Ettler, V. – Legendre, O. – Bodéan, F. – Touray, J. C. (2001): Primary phases and natural weathering of old lead-zinc pyrometallurgical slag from Příbram, Czech Republic. – *Canadian Mineralogist*, 39, 873–88.
- Ettler, V. – Mihaljevič, M. – Piantone, P. – Touray, J. C. (2002): Leaching of polished sections: an integrated approach for studying the liberation of heavy metals from lead-zinc metallurgical slags. – *Bulletin de la Societe Geologique de France*, 173, 161–169.
- Ettler, V. – Johan, Z. – Hradil, D. (2003): Natural alteration products of sulphide mattes from primary lead smelting. – *Comptes Rendus Geoscience*, 335, 1013–1020.
- Ettler, V. – Johan, Z. – Kříbek, B. – Šebek, O. – Mihaljevič, M. (2009): Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia. – *Applied Geochemistry*, 24, 1–15.
- Dobeš, P. – Malý, K. (2001): Mineralogie polymetalických rudních výskytů ve střední části havlíčkobrodského revíru. – *Vlastivědný sborník Vysočiny, oddělení věd přírodních*, 15, 51–85.
- Chaudhuri, J. N. B. – Newesely, H. (1993): Mineralogical characterization of old Harz Mountain slags. – *Canadian Metallurgical Quarterly* 32, 1–12.
- Janičková, K. – Dolníček, Z. – Malý, K. (2012): Fázové složení strusek po tavbě stříbrných rud na Havlíčkobrodsku. – *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku*, 19, 186–189.
- Kapusta, J. – Dolníček, Z. – Malý, K. (2012): Fázové složení středověkých strusek po tavbě Pb-Ag rud z hutnického areálu Plandry u Jihlavy. – *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku*, 19, 190–194.
- Kapusta, J. – Dolníček, Z. – Malý, K. (2013): Středověké baryem bohaté strusky po tavbě polymetalických rud na vybraných lokalitách v Jihlavě. – *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku*, 20, 188–192.
- Manasse, A. – Mellini, M. (2002): Chemical and textural characterization of medieval slags from the Massa Marittima smelting sites (Tuscany, Italy). – *Journal of Cultural Heritage*, 3, 187–98.
- Piatak, N. M. – Seal II, R. R. – Hammarstrom, J. M. (2004): Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and precious-metal smelting at abandoned mine sites. – *Applied Geochemistry*, 19, 1039–1064.
- Ströbele, F. – Wenzel, T. – Kronz, A. (2010): Mineralogical and geochemical characterization of high-medieval lead-silver smelting slags from Wiesloch near Heidelberg (Germany) – an approach to process reconstruction. – *Archaeological and Anthropological Sciences*, 2, 191–215.
- USEPA (1994): Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), Method 1311, Solid Waste Characterization Manual SW-848, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, Athens, Georgia, USA. – Dostupné na: <http://www.epa.gov> 25.02.2014.
- USEPA (2006): National Recommended Water Quality Criteria. Office of Water, USEPA, Athens, Georgia, USA. – Dostupné na: <http://www.epa.gov> 25.02.2014.
- Vaněk, V. – Velebil, D. (2007): Staré hutnictví stříbra. – *Stříbrná Jihlava 2007*, 188–205.