

STRUSKY PO TAVBĚ POLYMETALICKÝCH RUD Z LOKALITY ČEJKOV-TRSOV (PELHŘIMOVSKÝ RUDNÍ REVÍR)

Slags after smelting of polymetallic ores from the locality Čejkov-Trsov (Pelhřimov Ore District)

Jaroslav Kapusta^{1,2}, Zdeněk Dolníček¹, Karel Malý³

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

² Ústav geologických věd PřF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno

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

(23-23 Jihlava)

Key words: Pelhřimov Ore District, polymetallic ores, slags, heavy metals

Abstract

Slags after smelting of polymetallic ores occur at the locality Čejkov-Trsov which represents medieval smelting site and lies approximately 1 030 m SE from the center of the Čejkov village. Samples collected during archaeological excavation were obtained from the Museum Vysočiny Jihlava. Bulk chemical analyses show that studied slags are dominated by $\text{SiO}_2\text{-FeO-Al}_2\text{O}_3$ oxides (sum of these three components is 75.27–88.81 wt. %). Unusual are high barium (up to 9.2 wt. % of Ba) and lead contents (up to 15.0 wt. % of Pb) as well as low zinc contents (230–3780 ppm). All samples except one are generally CaO poor (an exception is sample CT4 containing 6.03 wt. % CaO) which probably reflect lack of CaO – based additives. Light microscopy and EDS analyses on an electron microprobe proved following phases: spinelides, olivine, feldspars, pyroxene, glass and quartz. Spinelides are the most variable in their composition ranging from almost pure magnetite (92 mol. % of magnetite, 5 mol. % of spinel and 3 mol. % of galaxite) to spinel-rich hercynite (50 mol. % of hercynite, 45 mol. % of spinel and 5 mol. % of magnetite). Olivine is represented by fayalite (89–90 mol. % of Fa, 5–7 mol. % of Te, 4–5 mol. % of Fo). Newly formed feldspars are present in all studied samples and contain up to 22.8 wt. % of BaO (44–50 mol. % of orthoclase, 40–47 mol. % of celsian and 9–11 mol. % of albite). Ca-Fe pyroxene ($\text{Fs}_{52}\text{Wo}_{38}\text{En}_{11}$ – $\text{Fs}_{51}\text{Wo}_{37}\text{En}_{13}$) was formed probably due to high enough temperature and a sufficient CaO content. Cracked quartz grains are present within all samples. They were more or less corroded by a slag melt.

Úvod

Pelhřimovský rudní revír, o celkové rozloze cca 200 km², zaujímá prostor mezi Horní Cerekví, Humpolcem, Pelhřimovem a Herálcem. Po stránce regionálně geologické spadá do moldanubické oblasti při západním kontaktu východní větve centrálního moldanubického plutonu s metamorfity moldanubika Šumavy a jižních Čech (Litochleb 2001).

V menším měřítku zde bylo historicky těženo Au-zruďnění stratiformního typu (Litochleb 1981). Intenzivněji bylo v revíru exploatováno spodnopermské žilné Fe-Zn-Pb-Ag (Cu) zruďnění typu k-pol (Bernard 1991). Typická je pro ně žilovina tvořená téměř výhradně křemenem, ke kterému jen velmi vzácně přistupují karbonáty (siderit, ankerit a kalcit). Z rudních minerálů převažuje pyrit, arzenopyrit a tmavý, černohnědý sfalerit. Mezi běžné patří i galenit (Litochleb 2001). Spíše ojedinělý je pak tetraedrit (Litochleb – Pavlíček 1981), stejně jako chalkopyrit a akantit (Litochleb 2001).

Těžba v pelhřimovském rudním revíru probíhala v několika časových epochách. Za neúspěšnější se dají označit její počátky v 13. stol. S postupným odtěžením perspektivních cementačních zón a zvyšováním technologické náročnosti těžby docházelo k jejímu postupnému úpadku, který vyvrcholil s příchodem husitských válek v 15. stol. Další etapa hornictví (v 16. stol.) byla spojena s pokusy o obnovu těžby a to převážně ze strany drobných podnikatelů. 18. a 20. stol. představuje spíše práce zaměřené na rekognoscaci starých důlních děl (Litochleb 1996).

Cílem tohoto příspěvku je zhodnocení struskových hmot z lokality Čejkov-Trsov z pohledu fázového složení a celkového chemismu a následně využití získaných dat pro posouzení podmínek tavby a složení vsázky.

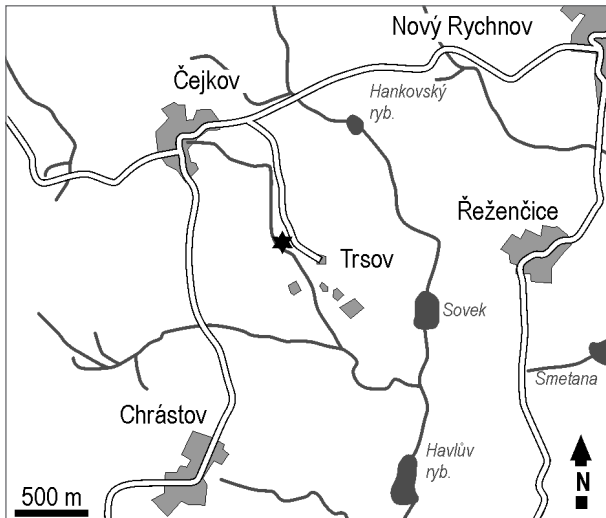
Metodika

Vybrané vzorky byly upraveny do podoby leštěných nábrusů, které byly následně analyzovány metodou EDX na elektronové mikrosondě JXA 8600, instalované na katedře geologie Univerzity Palackého v Olomouci. Současně byly také pořízeny snímky ve zpětně odražených elektrodech (BSE). Podmínky analýzy byly následující: proud svazku 10 nA, urychlovací napětí 15 kV, doba načítání pulzů 100 s.

Celkový chemismus byl stanovován na práškových vzorcích v laboratořích ACME v Kanadě. Hlavní oxidy byly stanoveny metodou ICP-ES, stopové prvky metodou ICP-MS. Celkový uhlík a síra byly analyzovány na analyzátoru Leco.

Výsledky

Strusky byly pro potřeby studia poskytnuty ze sbírek jihlavského Muzea Vysočiny. Jejich sběr proběhl ve dvou etapách archeologického výzkumu, a to v letech 2011 a 2014. Pvrchovým sběrem bylo celkem získáno x kg struskových hmot. Sběr na lokalitě Čejkov-Trsov, hutniště u potoka (viz obr. 1) realizoval P. Hrubý z organizace Archaia Brno. Lokalita se nachází přibližně 2,5 km od zaniklého hutnického areálu Cvilínek, který leží přibližně 550 m sv. od středu obce Černov a jehož působnost je datována



Obr. 1: Geografická pozice studované lokality. Hvězdička – odběrové místo.

Fig. 1: Geographic position of the studied locality. Asterisk – the sampling site.

do 13. stol (Hrubý et al. 2011). GPS souřadnice lokality jsou: 49°22'9,476"N a 15°19'51,840"E.

Nalezeny byly pouze fragmenty strusek, které svou velikostí nepřesahují první desítku cm. Přítomny jsou strusky zcela nepravidelného tvaru. Jejich povrch je matný s barvou od tmavě šedé po černou. Barva práškových vzorků je tmavě šedá, někdy s odstínem do zelené. Běžná je i přítomnost okrově zbarvených povlaků oxy-hydroxidů železa na povrchu a v puklinách vzorků. V důsledku navětrání mají některé vzorky šedobíle zbarvený povrch. Na řezu jsou často patrná zrna křemene o velikosti do 1 cm a drobné (max. několik mm velké) inkluze sulfidů.

Chemismus studovaných vzorků je v podstatné míře zastoupen třemi komponentami: SiO₂-FeO-Al₂O₃ (suma uvedených oxidů 75,27–88,81 hm. %) – tab. 1. Mezi hlavními oxidy jsou nejméně variabilní obsahy SiO₂ (41,56–50,24 hm. %), Al₂O₃ (5,98–7,83 hm. %), FeO (19,59–33,06 hm. %), Na₂O (0,36–0,48 hm. %) a K₂O (2,01–2,98 hm. %). Naopak nejvíce rozkolísané jsou obsahy P₂O₅ (0,28–1,66 hm. %) a MnO (0,29–2,15 hm. %). Obsahy CaO jsou stabilní ve vzorcích CT1–CT3 (2,34–2,42 hm. %), odchylku představuje struska CT4 (s 6,03 hm. % CaO). Mezi těžkými kovy jednoznačně dominuje Pb (1 940–150 000 ppm). V podstatně menší míře jsou zastoupeny Zn (230–3 780 ppm) a Cu (164–508 ppm). Vzorky CT2 a CT3 vykazují nejvyšší obsahy metaloidů (503–605 ppm As a 31–138 ppm Sb). Stříbro je přítomno v obsazích 89,5–311,0 ppm. Vzorek CT4 je zajímavý vysokým obsahem Ba (9,2 hm. %), který je rovněž provázen zvýšeným obsahem Sr (2180 ppm).

Identifikovány byly následující fázové asociace:

- F1 – živec, sklo
- F2 – spinelid, živec, olivín, sklo
- F3 – živec, pyroxen, olivín, sklo

Ve všech asociacích lze dále konstatovat přítomnost silně rozpraskaných a otavených izometrických zrn

Tab. 1: Celkový chemismus strusek (oxidy ve hm. %, prvky v ppm s výjimkou Au v ppb). TOT/C – celkový uhlík, TOT/S – celková síra, LOI – ztráta žíháním.

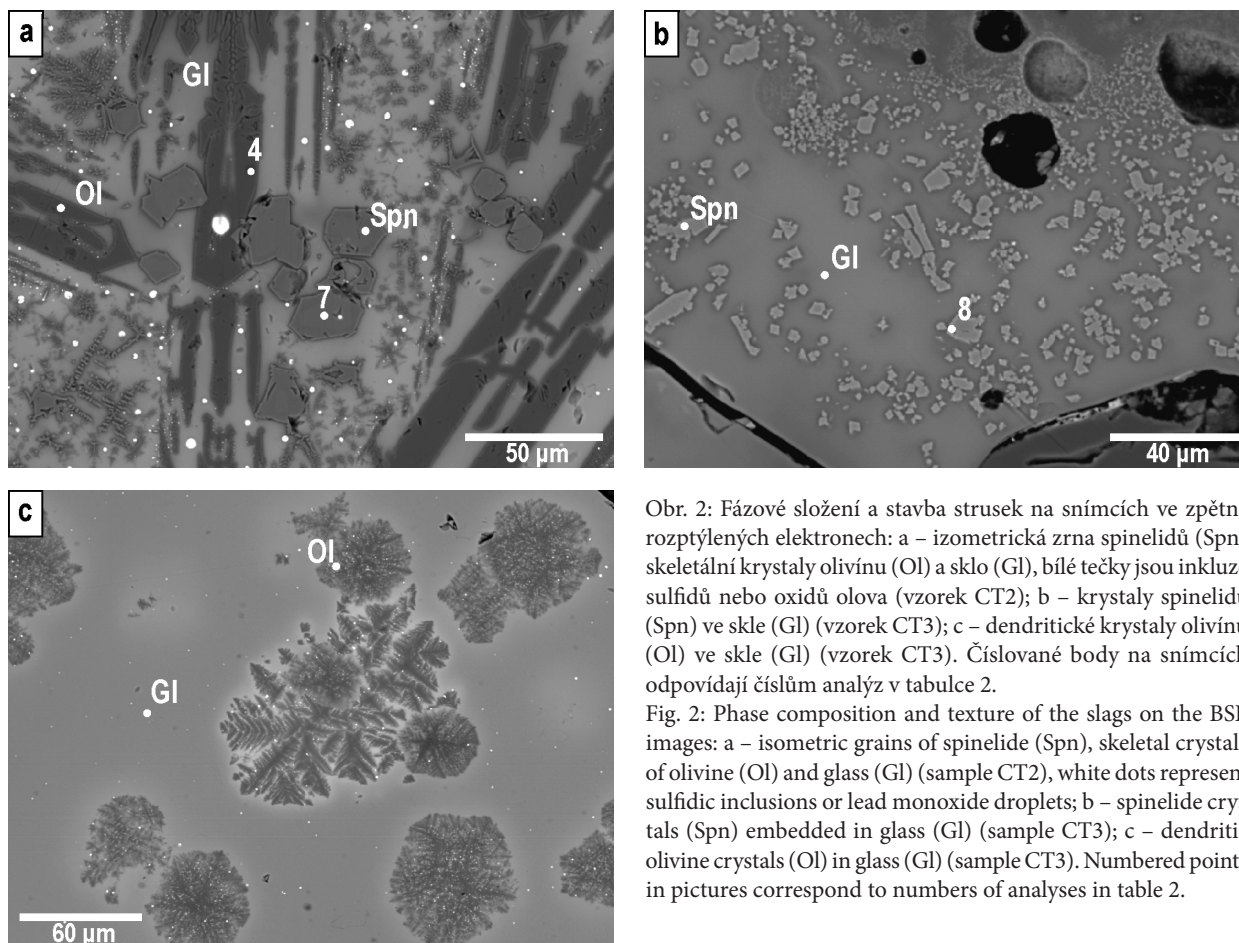
Tab. 1: Bulk chemical composition of slags (oxides in wt. %, elements in ppm except for Au in ppb). TOT/C – total carbon, TOT/S – total sulphur, LOI – loss on ignition.

Vzorek	CT1	CT2	CT3	CT4
P ₂ O ₅	1,66	0,59	0,64	0,28
SiO ₂	48,30	41,56	50,24	46,39
TiO ₂	0,20	0,46	0,42	0,35
Al ₂ O ₃	7,45	7,83	6,78	5,98
Cr ₂ O ₃	0,00	0,01	0,01	0,00
CaO	2,42	2,35	2,34	6,03
FeOtot	33,06	34,33	19,59	22,90
MgO	0,49	0,65	0,80	1,29
MnO	0,50	2,15	0,29	1,19
K ₂ O	2,98	2,98	2,34	2,01
Na ₂ O	0,48	0,43	0,36	0,38
TOT/C	0,02	0,24	0,17	0,18
TOT/S	0,88	0,28	0,11	0,97
LOI	-3,80	-3,40	-1,40	-1,20
Suma	94,64	90,45	82,68	86,75
Pb	24400	60200	150000	1940
Zn	230	940	752	3780
Ba	706	596	469	92000
Cu	164	339	508	421
Sr	133	169	166	2180
As	107	605	503	134
Ag	89,5	91,7	311	168
Sb	8,00	31,3	138	27,6
Au	22,8	16,1	21,2	85,0

křemene a inkluzí sulfidů a oxidů olova. V proměnlivém množství je přítomno sklo. U asociace F1 a F2 tvoří podstatnou část objemu struska. Asociace F3 obsahuje téměř výhradně nově vzniklé krystalické fáze, jen výjimečně byly pozorovány domény s významnějším zastoupením skla.

Pokud je přítomen spinelid, krystalizuje z taveniny jako první. Přednostně tvoří izometrická zrna s vysokým stupněm automorfie. Nicméně, jak je patrné z obrázku 2a, jeho tvar může být i méně pravidelný, případně může vytvářet i složitější srostlice. Jeho velikost je proměnlivá a pohybuje se od jednotek po desítky μm. Chemismus analyzovaných spinelidů je mezi jednotlivými vzorky značně proměnlivý (tab. 2). Ve strusce CT2 byl analyzovaný téměř čistý magnetit (92 mol. %), jen s nepatrným zastoupením spinelového (5 mol. %) a galaxitového (3 mol. %) koncového členu. Naopak v případě vzorku CT3 (obr. 2b) se jedná o spinelovou komponentou bohatý hercynit (50 mol. % hercynit, 45 mol. % spinel a 5 mol. % magnetit).

Z novotvořených fází byly pouze živce přítomny ve všech studovaných vzorcích. Jejich morfologie je značně proměnlivá i v rámci jednoho vzorku. Velikost živců kolísá od jednotek až po stovky μm. Pozorovány byly izometrické, ale i lištovité průřezy s vysokým stupněm automorfie. Obvyklé jsou i složitější srostlice. Chemismus je zajímavý zvýšenými obsahy Ba (až 22,8 hm. % BaO u vzorku CT4). Vyjádřeno koncovými členy převažuje K-živec (44–50 mol. %) a celsian (40–47 mol. %), v menším množství je zastoupen i albit (9–11 mol. %). Běžně je



Obr. 2: Fázové složení a stavba strusek na snímcích ve zpětně rozptýlených elektronech: a – izometrická zrna spinelidů (Spn), skeletální krystaly olivínu (Ol) a sklo (Gl), bílé tečky jsou inkluze sulfidů nebo oxidů olova (vzorek CT2); b – krystaly spinelidů (Spn) ve skle (Gl) (vzorek CT3); c – dendritické krystaly olivínu (Ol) ve skle (Gl) (vzorek CT3). Číslované body na snímcích odpovídají číslům analýz v tabulce 2.

Fig. 2: Phase composition and texture of the slags on the BSE images: a – isometric grains of spinelide (Spn), skeletal crystals of olivine (Ol) and glass (Gl) (sample CT2); white dots represent sulfidic inclusions or lead monoxide droplets; b – spinelide crystals (Spn) embedded in glass (Gl) (sample CT3); c – dendritic olivine crystals (Ol) in glass (Gl) (sample CT3). Numbered points in pictures correspond to numbers of analyses in table 2.

vyvinuta výrazná oscilační zonálnost, která je způsobena variací obsahů Ba a K.

Olivíny mají v asociaci F2 podobu několik desetin mm dlouhých sloupcovitých skeletálních krystalů, uložených ve skle. V asociaci F3 jsou olivíny převážně izometrické s hypautomorfním omezením a velikostí nepřesahující desítky μm . Zajímavý vývin mají olivíny ve vzorku CT3, kde tvoří dendritické krystaly uložené ve skle (obr. 2c). Svým složením olivín odpovídá fayalitu (61,0–64,6 hm. % FeO = 89–90 mol. % Fa), jen s nepatrnou příměsí Mn (3,7–4,8 hm. % MnO = 5–7 mol. % Te) a Mg (1,5–1,8 hm. % MgO = 4–5 mol. % Fo).

Pyroxeny byly identifikovány pouze ve vzorku CT4, kde se nacházejí hojně ve formě krátce sloupcovitých krystalů hypautomorfního až xenomorfního omezení (velikost první desítky μm). Často narůstají po obvodu větších krystalů živců. EDX analýzy ukázaly, že jde o Ca-Fe pyroxeny ($\text{Fs}_{52}\text{Wo}_{38}\text{En}_{11}$ – $\text{Fs}_{51}\text{Wo}_{37}\text{En}_{13}$) s příměsí Mn (2,5–2,2 hm. % MnO).

Diskuze a závěr

Obsahy CaO jsou ve struskách obecně velmi nízké, jedinou výjimku tvoří vzorek CT4 (6,03 hm. % CaO). Nízké obsahy CaO jsou nesystematicky provázené i nízkými obsahy MgO a MnO. To poukazuje na absenci tavidel na bázi CaO a dobré vytřídění rudy. Navíc těžené mineralizace pelhřimovského rudního revíru jsou na karbo-náty obecně chudé (Litochleb 2001). To potvrzují i nálezy úlomků zrudnění, tvořeného křemenem s vtroušeným

pyritem, arzenopyritem, sfaleritem a galenitem zachyceném na stařinách mezi nedalekým Černovem a Chrátkovem (Hrubý et al. 2012).

Zajímavý je zvýšený obsah Ba (9,2 hm. % Ba) ve vzorku CT4 provázený nejnižším obsahem Pb (1 940 ppm). Zvýšené obsahy Ba nejsou u tohoto typu materiálu zcela neobvyklé, jak je patrné z práce Kapusty et al. (2013), zaměřené na strusky jihlavského rudního revíru, kde je ve skle strusek přítomno až 23,32 hm. % BaO. Podobně i Ströbele et al. (2010) uvádějí ze struskových hmot z německého Wieslochu až 10,05 hm. % BaO. Zvýšené obsahy Ba naznačují možnost záměrného přidávání barytu do vsázky redukční tavby, zmíněnou i v práci Nováčka (2001). To by vzhledem k absenci barytu v těžených mineralizacích pelhřimovského rudního revíru (Litochleb 2001) znamenalo jeho import ze sousedních rudních revírů, např. jihlavského (Pluskal – Vosáhlo 1998). S vysokými obsahy Ba je spojena i přítomnost Ba-obohaceného živce.

Část As a Sb v průběhu pražení rudy odchází společně se S ve formě kouře (Vaněk – Velebil 2007). Obsahy S ve struskách jsou proto přímým ukazatelem kvality pražného procesu (Manasse – Mellini 2002). Strusky CT2 a CT3 mají nejnížší obsahy S (0,11–0,28 hm. %), což svědčí o velmi kvalitním vypražení rudy, ale zároveň vykazují nejvyšší obsahy As a Sb. To může být způsobeno vyšším podílem minerálních fází jako je arzenopyrit, tetraedrit či pyrargyrit v rudním koncentrátu, případně nižší teplotou pražení.

Tab. 2: Výsledky EDX analýz živců, olivínů, pyroxenů a spinelidů. Empirické vzorce olivínů jsou přepočteny na bázi 4 kyslíků, živců na 8 kyslíků a pyroxen na 6 kyslíků. Spinelidy byly přepočteny na 4 kyslíky a 3 kationty na vzorcovou jednotku, b. d. – pod mezí detekce.

Tab. 2: Representative EDX analyses of feldspar, olivine, pyroxene and spinelides (wt. %). The empirical formulae of feldspar, olivine and pyroxene are recalculated on basis of 8, 4, and 6 atoms of oxygen, respectively. Spinelides were recalculated on basis of 4 oxygens and 3 cations per formula unit, b. d. – below detection limit.

Vzorek	CT4	CT4	CT4	CT2	CT4	CT4	CT2	CT3
Fáze	živec	živec	olivín	olivín	pyroxen	pyroxen	spinelid	spinelid
Bod	bod1	bod2	bod3	bod4	bod5	bod6	bod7	bod8
SiO ₂	47,6	49,6	30,9	29,6	50,2	50,2	-	-
Al ₂ O ₃	22,4	21,5	-	-	-	-	3,5	59,2
BaO	22,8	19,6	-	-	-	-	-	-
CaO	b. d.	b. d.	0,9	b. d.	17,0	16,4	-	-
FeO ^{tot}	b. d.	b. d.	61,0	64,6	27,0	26,6	89,8	29,0
MgO	-	-	1,5	1,8	3,5	4,2	0,9	11,1
MnO	-	-	4,8	3,7	2,5	2,2	0,9	b. d.
ZnO	-	-	0,6	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.
K ₂ O	6,5	7,6	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	0,9	1,1	-	-	-	-	-	-
Suma	100,2	99,3	99,7	99,8	100,3	99,6	95,1	99,4
Si	2,56	2,63	1,02	0,99	2,03	2,03		
Al	1,42	1,34					0,15	1,89
Fe ³⁺							1,85	0,11
Ba	0,48	0,41						
Ca			0,03	0,00	0,74	0,71		
Fe ²⁺			1,69	1,82	0,91	0,90	0,93	0,55
Mg			0,07	0,09	0,21	0,25	0,05	0,45
Mn			0,14	0,10	0,09	0,08	0,03	
Zn			0,02					
K	0,45	0,51						
Na	0,09	0,11						
Catsum	5,00	5,00	2,97	3,01	3,98	3,97	3,00	3,00

Pb je ve struskách obvykle vázáno přednostně ve skle, jen část z celkového obsahu pak představují drobné kapky kovo-vého olova a sulfidů rozptýlené ve struskové hmotě (Ettler et al. 2001; Ettler – Johan 2003). Zvýšené obsahy Pb u strusek CT2 a CT3 nebyly spojeny s kvantitativním nárůstem obsahu inkluzí výše uvedených fází, proto lze předpokládat přednostní fixaci olova ve skle. Výsledkem nevhodného složení vsázky byl vznik strusek složením blízkých systému SiO₂-FeO-Al₂O₃, které na rozdíl od strusek se složením SiO₂-FeO-CaO fixují vysoké obsahy Pb (Ettler et al. 2009).

Přibližnou teplotu tavby lze odhadnout z přítomnosti Ca-Fe pyroxenu, který pro svůj vznik vyžaduje dosažení 1 150–1 300 °C (Manasse – Mellini 2002). Ca-Fe pyroxen byl identifikován pouze v Ca obohaceném vzorku CT4. Ve stejném vzorku byl analyzován i olivín s příměsí Ca (0,9 hm. % CaO). Na rozdíl od ostatních českých i zahraničních lokalit obsahují olivíny jen nepatrnou příměs Zn (0,6 hm. % ZnO). Např. Ströbele et al. (2010) uvádějí až 7,50 hm. % ZnO v olivínech z Wieslochu. Absence olivínů obohacených Zn je zřejmě způsobena nízkými iniciálními obsahy tohoto prvku ve studovaných struskách (230–3 780 ppm Zn).

Dokladem částečně oxidační atmosféry při procesu redukční tavby je přítomnost spinelidu s podstatným zastoupením trojmocného železa v jeho struktuře (92 mol. % magnetitu, vzorek CT2) (Manasse – Mellini 2002).

Poděkování

Práce byla podpořena projektem IGA UP PrF-2013-010.

Literatura

- Bernard, J. H. (1991): Empirical types of ore mineralizations in the Bohemian Massif. – Ústřední ústav geologický. Praha.
- 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. – Johan, Z. (2003): Mineralogy of metalloid phases in sulphide mattes from primary lead smelting. – *Comptes Rendus Geoscience*, 335, 1005–1012.
- 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 conditions. – *Archaeometry*, 51, 6, 987–1007.
- Hrubý, P. – Hejhal, P. – Hoch, A. – Kočár, P. – Malý, K. – Machaňová, L. – Libor, P. – Štelcl, J. (2012): Středověký úpravnický a hornický areál Cvilínek u Černova na Pelhřimovsku. – *Památky archeologické*, 103, 339–418. Praha.
- Kapusta, J. – Dolníček, Z. – Malý, K. (2013): Středověké baryem bohaté strusky po tavně polymetalických rud na vybraných lokalitách v Jihlavě. – *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku*, 20, 188–192.
- Litochleb, J. (1981): K těžbě zlata v okolí Humpolce. – *Rozpravy Národního technického Muzea v Praze*, 76, Studie z dějin hornictví 11, 105–107.
- Litochleb, J. (1996): Pelhřimovský rudní revír. – In: *Sborník příspěvků ze semináře. K dějinám hornictví a důlních prací na Vysočině, Stříbrná Jihlava 1995*, 8–18.
- Litochleb, J. (2001): Pelhřimovský stříbrnonosný revír. – *Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze* 9, 102–121.
- Litochleb, J. – Pavlíček, V. (1981): Mineralogická charakteristika polymetalického zrudnění z Výskytné u Pelhřimova. – *Sborník Jihočeského muzea v Českých Budějovicích, Přírodní vědy*, 21, 65–72.
- 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.
- Pluskal, O. – Vosáhlo, J. (1998): Jihlavský rudní obvod. – *Vlastivědný sborník Vysočiny*, 13, 157–191.
- Nováček, K. (2001): Nerostné suroviny středověkých Čech jako archeologický problém: bilance a perspektivy výzkumu se zaměřením na výrobu a zpracování kovů. – *Archeologické rozhledy*, 53, 2, 279–309.
- 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.
- Vaněk, V. – Velebil, D. (2007): Staré hutnictví stříbra. – *Stříbrná Jihlava 2007*, 188–205.