

CHEMICKÉ SLOŽENÍ SKLOVINY STŘEDOVĚKÝCH TYGLÍKŮ Z BRNA A JIHLAVY

Chemical composition of the glass phase from medieval crucibles from Brno and Jihlava

Blanka Holubová Závodná, Miroslava Gregerová, Jaromír Leichmann

Ústav geologických věd PŘF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno; e-mail: zavodna.blanka@gmail.com

(24–32 Brno, 23–23 Jihlava)

Key words: crucible, glass phase, metal melting

Abstract

The medieval crucibles from two localities – Brno, Mečová Street and Jihlava Staré Hory were studied in order to determine the nature of raw materials, metals and the technological aspects of their production and use. The glass phases of all crucibles contain new formed minerals which grew rapidly during cooling. Cu rich ore or copper were probably melted in crucibles from Brno and in case of Jihlava Staré Hory crucibles were used for melting of Pb rich argentiferous ore.

Úvod

Tyglíky jsou nádoby používané na tavení, míšení či pražení různých hmot, nejčastěji kovů či skla. Tyglíky se používají s víčky nebo pokličkami vyrobenými nejčastěji ze stejného nebo látkově podobného materiálu jako samotný tyglík. Materiál, z něhož se tyglíky vyrábí, musí splňovat několik podmínek. Musí být vysoce žáruvzdorný, aby odolal vysokým teplotám, při kterých dochází k tavení hmot, musí být imunní také vůči rychlým změnám teplot, ke kterým dochází při vyjmutí tyglíku z pece, při němž tyglík nesmí popraskat. Neméně důležitou vlastností je chemická odolnost vůči agresivně tavenin a sklovin. Přípustná je pouze minimální interakce mezi tyglíkem a jeho obsahem. Celý raný středověk až do počátku 13. století se v českých zemích objevují malé keramické tyglíky o výšce pod 10 cm, různých, často vakovitých tvarů. Z nálezů keramiky na území města Brna je zřejmé, že ve 14. století je zde již patrná značná regionalizace keramiky. Vedle kuchyňské a stolní keramiky se významněji uplatňuje keramika technická. Do počátku 13. století se objevovaly v nálezech především malé tyglíky, někdy vyráběné ze zlomků okrajů velkých „tuhových“ zásobnic (Procházka – Peška 2007).

Existuje mnoho prací, které pojednávají o tyglících (např. Eramo 2006, Santos et al. 2007), ale pouze málo autorů zkoumá tyglíky z hlediska tavby kovů (např. Leichmann 2002, Hložek et al. 2005, Martínón-Torres – Rehren 2006). V předloženém příspěvku jsou shrnuty poznatky o možném používání tyglíků z Brna, ul. Mečové a Jihlavy-Starých Hor.

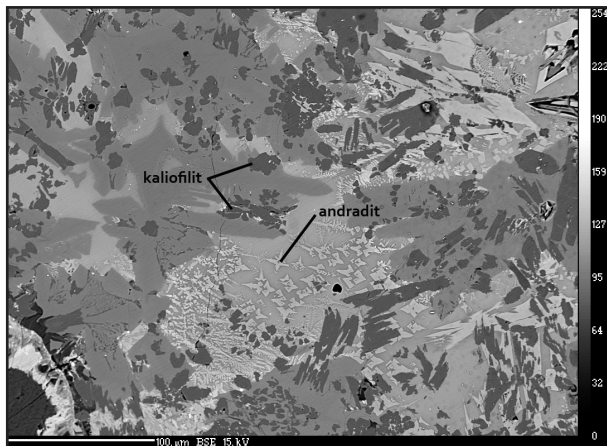
Metodika

Studium bylo zaměřeno na stanovení obsahu kovů v chemickém složení skelných povlaků 4 tyglíků. Z každé lokality byly analyzovány dva tyglíky (vzorky z Mečové – M1, M2 a Jihlavy-Starých Hor J1, J2). Spolu s analýzou

skla byla provedena i petroarcheologická analýza vlastního tyglíku. Analýzy byly provedeny pomocí petrografického mikroskopu OLYMPUS BX 51. Uhlíkem pokovené leštěné výbrusové preparáty byly analyzovány na elektronové mikrosondě CAMECA SX 100, urychlovací napětí 15 kV a proud svazku 10 nA, průměr svazku 2–10 μm, doba načítání 10–20 s na prvek. Jako standardy byly použity: Pb: M_{α} , Cl: K_{α} – vanadinit, P: K_{α} , F: K_{α} – fluorapatit, S: K_{α} , Ba: L_{α} – baryt, Al: K_{α} , Si: K_{α} – sanidin, Mg: K_{α} – olivín, As: L_{α} , Ca: K_{β} , Fe: K_{α} – andradit, Zn: K_{α} , Bi: M_{β} , Sn: L_{α} , K: K_{α} – sanidin, Mn: K_{α} – rhodonit, Na: K_{α} – albit, Cu: L_{α} – dioplas, Co: K_{α} , Ni: K_{α} , Ti: K_{α} – titanit, Cr: K_{α} – chromit, Ag: L_{α} , Sb: L_{β} , Sc: K_{α} , Sr: L_{α} , V: K_{α} , Y: L_{α} . Detekční limit přístroje dosahuje ca 0,1 hm %. Analyzovali: R. Čopjaková, R. Škoda. Chemické silikátové analýzy keramických artefaktů byly stanoveny v laboratořích ACME ve Vancouveru v Kanadě. Část vzorků byla zkoumána i pomocí LA-ICP-MS (laserový ablační systém UP 213, ICP-MS spektrometr Agilent 7500ce).

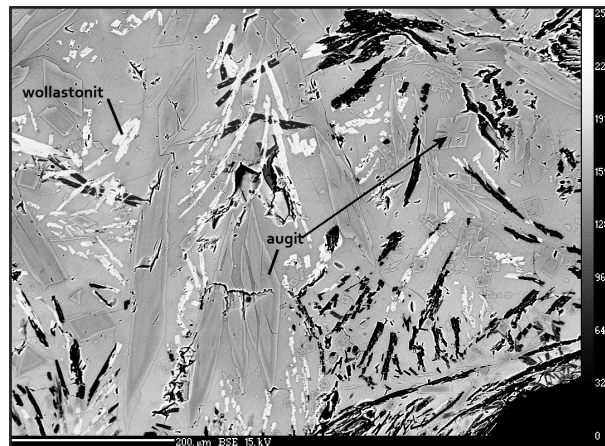
Výsledky

Tyglíky z Brna i Jihlavy odpovídají svojí skladbou grafitové keramice. V tyglících brněnských byl spolu s úlomky grafitových hornin v „neopakním“ ostřivu identifikován křemen, plagioklas a alkalický živec. Pojivo je neprůsvitné, silně pigmentované submikroskopickými částicemi grafitu. Tyglíky z Mečové ul. v Brně byly v porovnání s jihlavskými mohutnější, dosahovaly velikosti kolem 20 cm. Skelné povlaky pozorujeme u brněnských tyglíků na vnitřním i vnějším povrchu. Chemické složení tyglíků je rozdílné a ve skle lze identifikovat nejen heterogenní složení, ale i novotvořené minerální fáze (obr. 1, 2). Chemické složení keramického artefaktu tyglíku M1 je charakteristické vysokým obsahem SiO_2 a Al_2O_3 . Pro druhý artefakt (M2) je



Obr. 1: Heterogenita skelné fáze skla tyglíku M2, novotvořené minerály kaliofilit a andradit.

Fig. 1: Heterogeneity of the glass phase of M2 crucible, new formed minerals kalipohilite and andradite.



Obr. 2: Novotvořené minerály ve skle tyglíku M1 (augit, wollastonit).

Fig. 2: New formed minerals in the glass phase of M1 crucible (augite, wollastonite).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	C/TOT	LOI	Sum
M1 - keramika	51,6	15,8	3,94	0,69	3,37	3,79	1,6	0,83	2,04	0,02	0,01	13,2	2,9	99,79
M1 - sklo	63,28	11,8	4,69	2,38	7,75	1,55	2,63	0,77	0,44	0,09	0,01	1,16	3,14	99,71
M2 - keramika	38,61	17,32	7,46	1,25	2,7	1,81	1,71	0,57	1,04	0,08	0,02	25,04	2,26	99,83
M2 - sklo	44,27	13,84	6,93	2,32	11,12	1,66	4,24	0,61	1,31	0,23	0,01	5,96	5,24	97,71

Tab. 1: Průměrné chemické složení tyglíků z Brna Mečové ul. (celohorninová analýza v hmot. %).

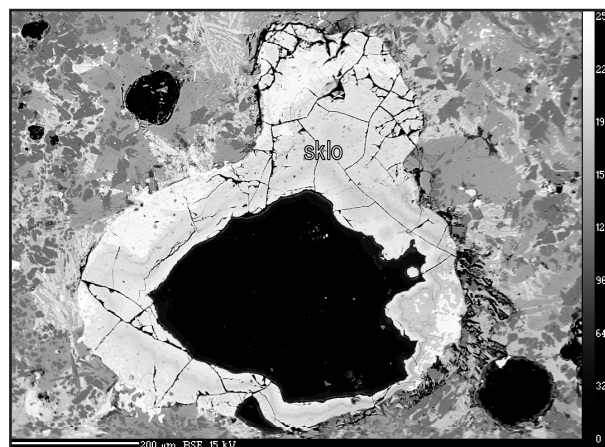
Tab. 1: Average chemical composition of crucibles from Brno Mečová St. (whole rock analysis in wt. %).

typický zvýšený obsah Fe₂O₃ (tab. 1) a téměř dvakrát tak vysoký obsah C/tot.

Sklo z prvního tyglíku (M1) se od druhého (M2) liší zejména obsahy SiO₂, K₂O, Fe₂O₃ a CaO. Ve sklovitých nátečích se na obou artefaktech tyglíků vyskytují novotvořené minerální fáze. V prvním (M1) byly pomocí WDX analýz identifikovány dlouhé sloupečky augitu a krátce až dlouze sloupečkovitý wollastonit (obr. 2). Spolu s nimi byl prokázán plagioklas. Augit a wollastonit krystalizují během ochlazování ze skelné fáze nebo v procesu odmíšení. Plagioklas tvoří na straně jedné dlouze sloupečkovité automorfně omezené tabulkovité krystaly a na straně druhé zcela xenomorfní krystaly. Předpokládáme přítomnost dvou generací plagioklasů. Xenomorfně omezené plagioklasy představují relikty primárních plagioklasů výchozí suroviny, které byly částečně natavené. Automorfně omezené plagioklasy jsou novotvořené, vzniklé během chladnutí taveniny. Tomu nasvědčuje i fakt, že automorfně omezené plagioklasy krystalizují pouze v těch částech taveniny, která byla chudší na Si a bohatší Ca.

Ve skelném náteku druhého artefaktu (M2) byly potvrzeny novotvořené krystaly kaliofilitu a andraditu (obr. 1). Kaliofilit tvoří hypautomorfně omezené až kostrovité krystaly. Andradit tvoří převážně kostrovité krystaly a krystalizuje z taveniny v místech s vysokým obsahem Fe₂O₃ a CaO. Tvar novotvořených minerálů dokazuje rychlou krystalizaci během chladnutí skla.

Hlavním cílem prováděných studií grafitových keramických tyglíků brněnské proveniencí byla identifikace nejpravděpodobnějšího použití tyglíků na základě určení minoritních obsahů různých kovových prvků. Analyzovány byly skelné výplně pórů. WDX analýzy prokázaly přítomnost železa a mědi (obr. 3). Různé odstíny ukazují



Obr. 3: Pór ve skelné hmotě vyplněný Cu bohatým sklem (tyglík M2).

Fig. 3: Vug in the glass phase of M2 crucible filled with Cu rich glass.

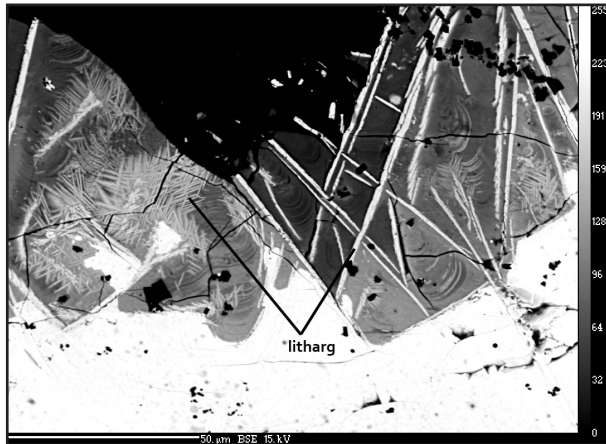
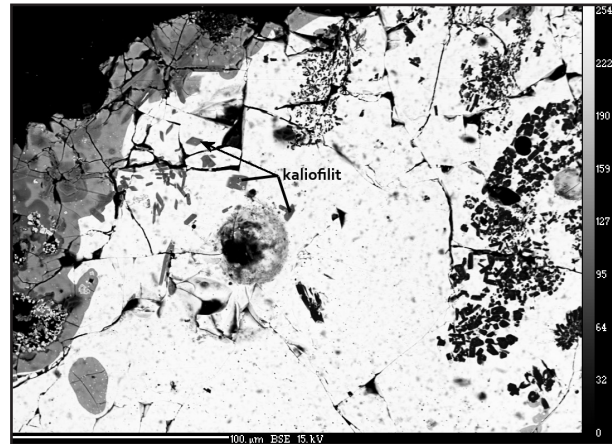
variabilitnost ve složení. Tmavší oblasti jsou po chemické stránce nejbližší hematitu, nejsvětlejší oblasti složením odpovídají chalkopyritu. V některých částech se objevovaly minerální fáze složením odpovídající čistému železu a mědi. Jak silikátové analýzy, tak i laserová ablace potvrdily přítomnost malého množství zlata a stříbra v obou sklech. Obsah Ag a Au je tak nízký, že nelze prokázat v tyglících tavbu těchto kovů. Jejich existence souvisí s obsahem těchto kovů v původní surovině používané pro vytavení mědi.

Studované jihlavské tyglíky (J1, J2) byly menší, výška se pohybovala kolem 15 cm. Skelné náteky byly pozorovány pouze na vnitřním povrchu tyglíků. Chemické analýzy skla dokládají vysoké obsahy PbO (tab. 2) a nízké obsahy SiO₂.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	SO ₃	PbO	Total
J1 – sklo	12,86	4,41	1,49	0,27	0,41	0,14	0,21	0,19	0,06	0,03	0,38	77,11	97,98
J2 – sklo	24,06	9,27	2,91	0,63	3,01	0,37	3,26	0,28	0,73	0,14	1,16	51,85	98,69

Tab. 2: Průměrné chemické složení tyglíků z Jihlavy Starých Hor (hmot. %).

Tab. 2: Average chemical composition of crucibles from Jihlava Staré Hory (wt. %).


 Obr. 4: Jehličkovité krystaly lithargu (tyglík J1).
 Fig. 4: Needlelike crystals of litharge (J1 crucible).

 Obr. 5: Novotvořené krystaly kaliophilitu (tyglík J2).
 Fig. 5: New formed minerals kaliophilite (J2 crucible).

Obsah PbO ve skle J1 narůstá ve směru od keramického artefaktu k povrchu skelného náteku. V těsné blízkosti povrchu se chemické složení skokem mění a zvyšuje se obsah SiO₂ na úkor PbO. Krystaly lithargu byly identifikovány v celém průřezu skelného náteku. Při vnějším povrchu skla je litharg mnohem četnější. Intenzivnější krystalizace dlouze sloupečkovitých až jehličkovitých krystalů lithargu (obr. 4) v této zóně dokládá rychlejší ochlazování z vnější strany a pomalejší ze strany vnitřní.

I přesto, že tyglík J2 má velmi podobné složení skla, z novotvořených fází byl identifikován pouze kaliofilit. Byly pozorovány i jiné minerální fáze, ale byly tak malé, že nebylo možné přesně stanovit jejich chemické složení.

Vzhledem k vysokým obsahům Pb v jihlavských tyglících můžeme předpokládat, že mohly být používány při zpracování stříbrnosných rud. Tento závěr je v souladu i s historickými dokumenty o jejich těžbě. Bylo prokázáno, že tyto těžené rudy často obsahovaly olovo (např. Holub 2007).

Souhrn

Náteky skla na povrchu tyglíků jsou heterogenní. Tyglíky z Mečové ul. v Brně obsahovaly sklo bohaté SiO₂. Ve skle byly identifikovány novotvořené minerály augit, wollastonit, plagioklas, andradit a kaliofilit. Existence porů vyplněných sklem bohatým CuO až téměř čistou mědí naznačuje, že tyto tyglíky byly používány pro její zpracování.

Skla z povrchu jihlavských tyglíků jsou bohatá PbO a z novotvořených minerálů se podařilo identifikovat litharg a kaliofilit. Vysoké obsahy Pb ve sklech přítomných na vnitřním povrchu analyzovaných tyglíků mohou být považovány za důkaz, že se v nich tavila nebo zpracovávala stříbrnosná ruda. Oxid olovnatý je dobré tavivo. S klesající teplotou se postupně koncentruje do zbytkové taveniny, která vytvoří po separaci stříbra sklovitý povlak na vnitřním povrchu tyglíku.

Poděkování

Příspěvek byl řešen jako součást výzkumného záměru MSM 0021622427 „Interdisciplinární centrum výzkumů sociálních struktur pravěku až vrcholného středověku. Archeologický terénní a teoretický výzkum, využití přírodních věd, metodologie a informatika, ochrana kulturního dědictví“.

Literatura

- Eramo, G. (2006): The glass-melting crucibles of Derrie`re Sairoche (1699–1714 AD, Ct. Bern, Switzerland): a petrological approach. – *Journal of Archaeological Science* 33, 440–452.
- Hložek, M. – Holub, P. – Sedláčková, L. – Trojek, T. (2005): Doklady slévání barevných kovů ve středověkém Brně na základě nálezů tyglíků z náměstí Svobody 9. – *Archeologia technica* 17, 87–93.
- Holub, M. (2007): Poznámky k existenci větráním obohacených zón stříbrnosných rud v Brodském a Jihlavském rudním revíru. – *Stříbrná Jihlava 2007, konference k dějinám hornictví a důlních prací*, 4.–7. 10. 2007 Jihlava, 206–215.
- Leichmann, J. (2002): Charakteristika tyglíků z laténských nížinných sídlišť na Moravě. – In: Podborský, V. – Čížmář, M. – Stuchlík, S. (eds.): *Pravěk* 12, 257–260.
- Martinón-Torres, M. – Rehren, T. (2006): The „mystery“ of the post-medieval triangular crucibles reconsidered – a global perspective. – In Pérez-Arantegui J. (ed): *Proceedings of the 34th International Symposium on Archaeometry*, Zaragoza, 3–7 May 2004, 515–524.
- Procházka, R. – Peška, M. (2007): Základní rysy vývoje brněnské keramiky ve 12.–13./14. století. – *Přehled výzkumů* 48, 143–299. Archeologický ústav ČSAV Brno.
- Santos, C. – Ribeiro, S. – Strecker, K. – Rodrigues, D. Jr. – Silva, C. R. M. (2007): Highly dense Si₃N₄ crucibles used for Al casting: An investigation of the aluminum–ceramic interface at high temperatures. – *Journal of Materials Processing Technology* 184, 108–114.