

STRUSKY PO TAVBĚ POLYMETALICKÝCH RUD Z LOKALITY JIHLAVA U MLÉKÁRNY

Jaroslav Kapusta, Zdeněk Dolníček, Petr Hrubý, Karel Malý

Lokalita Jihlava U Mlékárny leží v severozápadní části města. Studované strusky pocházejí ze středověku a byly získány ze dvou odběrových míst. Na základě optické mikroskopie, analýz na elektronové mikroskopie a celkového chemismu byly odlišeny dva rozdílné typy strusek. Typ A1 je reprezentován struskami složenými převážně z minerálů skupiny olivínu ($\text{Fa}_{93}\text{Fo}_7\text{--}\text{Fa}_{96}\text{Fo}_3\text{La}_1$) a skla. Celkové složení strusek vykazuje vysoké obsahy FeO (až 40,62 wt.%) a nízké obsahy Pb (0,81–1,63 wt. % PbO). Druhý typ strusek (A2) je složen z Ba-bohatých živců ($\text{Cn}_{27}\text{Or}_{68}\text{Ab}_5\text{--}\text{Cn}_{76}\text{Or}_{21}\text{Ab}_4\text{An}_2$) a Ba-bohaté skelné fáze (až 37,52 wt. % BaO). Strusky A2 se liší od strusek A1 vysokými obsahy BaO (až 34,51 wt. %) a relativně navýšenými obsahy CaO (5,56–6,51 wt. %). Nízké obsahy Zn (maximálně 1,18 wt. % ZnO) a přítomnost kovového olova a sulfidických inkluzí jsou hojné v obou typech strusek. Strusky též obsahují nepřeměněná či neroztavená zrna křemene. Kromě toho jsme stanovili teplotu tání daných strusek. Tavicí experimenty byly prováděny v muflovací peci. Zahřátí na teplotu 1 000 °C vedlo k zaoblení hran vzorku ML25 a strusek typu A1. Teplota 1 100 °C vedla k roztavení všech vzorků.

Klíčová slova: Jihlavský rudní revír – archeometalurgie – strusky – baryt – olovo

SLAGS AFTER SMELTING OF POLYMETALLIC ORES FROM THE LOCALITY JIHLAVA U MLÉKÁRNY

The locality Jihlava U mlékárny lies in the north-western part of the town of Jihlava. The studied slag samples originated in Medieval times and they were collected from two nearby sampling sites. Two different types of slags were distinguished on the basis of optical microscopy, microprobe microanalysis and bulk composition. Type A1 is represented by slags composed predominantly of olivine ($\text{Fa}_{93}\text{Fo}_7\text{--}\text{Fa}_{96}\text{Fo}_3\text{La}_1$) and glass. Bulk slags show high FeO contents (up to 40.62 wt. %) as well as low Pb contents (0.81–1.63 wt. % PbO). The second slag type (A2) is consists of barium-rich feldspar ($\text{Cn}_{27}\text{Or}_{68}\text{Ab}_5\text{--}\text{Cn}_{76}\text{Or}_{21}\text{Ab}_4\text{An}_2$) and Ba-rich glass (up to 37.52 wt. % BaO). Slags A2 differ from A1 by high BaO contents (up to 34.51 wt. %) and relatively elevated contents of CaO (5.56–6.51 wt. %). Low zinc contents (maximum 1.18 wt. % of ZnO) and the presence of metallic lead and sulphidic inclusions are common in both slag types. The slags also contain untransformed or unmelted relicts of quartz. We have also determined the melting temperature of the slags. The melting experiments were performed in a muffle furnace. Heating to the temperature of 1 000 °C resulted in the rounding of edges of the sample ML25 and A1 type slags. The temperature of 1 100 °C led to a complete melting of all samples.

Key Words: Jihlava Ore District – archaeometallurgy – slags – barite – lead

Jihlavský rudní revír je v rámci Českomoravské vrchoviny plošně nejrozsáhlejším rudním revírem a samotné počátky těžby stříbra na Českomoravské vrchovině jsou spojovány s nálezy nejbohatších partií ložisek jihlavské starohorské dislokační zóny. S přestávkami se na Jihlavsku těžilo sedm století. Hlavní události, které vedly k přerušení těžebních aktivit, byly především husitské války a třicetiletá válka. V pozdějších etapách hornictví již Jihlava těžila téměř výhradně z provozování báňského práva (Vosáhlo 2004). Mineralizace jihlavského rudního revíru jsou autory klasifikovány různě. Malý et al. (2008) rozlišují na základě izotopického složení

S a O typ vysokoteplotní a mesotermální. Zřejmě nejpodrobněji se problematikou mineralizací jihlavského rudního revíru zabývali Pluskal a Vosáhlo (1998). Autoři vyčleňují celkem čtyři typy polymetalických mineralizací na základě minerálního složení a zbarvení sfaleritu. S nejvýznamnějším zpracovatelským areálem na jihlavských Starých Horách je spojován typ světlý sfalerit ± baryt ± karbonáty (mesotermální typ podle Malého et al. 2008). Vytěžená rudnina prošla řadou mechanických operací, jejichž výsledkem byl tzv. rudní koncentrát, který byl postoupen pražení a následné redukční tavně. Výsledkem tavně bylo Ag-obohacené

LOKALITA

olovo a struska. Pokud byla struska olova prostá, nebyla pro soudobé hutníky ničím než odpadem (*Vaněk – Velebil 2007*). Naopak pro archeologa je zdrojem cenných informací, protože je často jediným opravdu běžným dokladem zpracování polymetalických rud (*Bachmann 1982*). Navíc podrobnější studium fázového složení a chemismu strusek umožňuje přinejmenším identifikovat typ zpracovávané rudy a nastínit možné variace v technologickém procesu v rámci lokality, ale i mezi hutnickými areály (*Kierczak – Pietranik 2011*).

GPS souřadnice lokality jsou 49°24'33,0"N 15°33'56,9"E. Nachází se v severozápadní části města Jihlava a je vzdálená cca 300 m jižně od řeky Jihlavy. Svou polohou je součástí starohorské dislokační zóny. Vzorky byly získány při plošných záchranných archeologických výzkumech v letech 2004–2006 (*Hrubý 2011*). Strusky pocházejí ze dvou odběrových míst, vzdálených od sebe asi 50 m (Obr. 1). K dnešnímu dni je lokalita součástí zástavby. Soubor vzorků (n=28) byl proto obdržen z depozitáře Muzea Vysočiny Jihlava (MVJ).



Obr. 1: Ortofotomapa západního okraje Jihlavy s vyznačením předpokládaného průběhu starohorské dislokace a pozůstatků po staré hornické činnosti dle J. Vosáhl (1988). 1: lokalita Staré Hory I, 2: Staré Hory III, 3: struskoviště s vazbou na řečiště Jihlavy, 4: nález opracovaných dřev s dendrochronologicky stanoveným datem smýcení 1238/1239

METODIKA

Všechny vzorky byly nejprve orientačně analyzovány pomocí přenosného přístroje ED-XRF Delta Premium (Katedra geologie PříF UP Olomouc). Hlavním důvodem byla možnost relativně rychle odlišit strusky po tavbě polymetalických rud od případných strusek železářských (kovářských). Vybrané strusky ($n=4$) byly rozpráškovány na analytickou jemnost a zaslány do laboratoří ACME v Kanadě. Zde byly strusky po přetavení se směsí metaboritanu/tetraboritanu lithného rozpuštěny v HNO_3 a následně byly metodami ICP-OES a Leco analyzovány hlavní oxidy, síra, uhlík a ztráta žíháním a metodou ICP-MS stopové prvky. Obsahy Pb, Zn, Ag a Ba, které byly v kanadské laboratoři nad horní mezí stanovitelnosti ($\text{Pb} > 1$ hmot. %, $\text{Zn} > 1$ hmot. %, $\text{Ag} > 100$ ppm, $\text{Ba} > 5$ hmot. %), byly analyzovány po rozkladu ve směsi HF a HNO_3 metodou AAS (TJA Solutions) na ÚGV PříF MU v Brně (analytik P. Kadlec). Bodové mikrosondové analýzy krystalických fází (metoda EDX) i fotodokumentace ve zpětně rozptýlených elektronech (BSE), byly provedeny na elektronové mikrosondě JEOL JXA-8600 (Katedra geologie PříF UP Olomouc). Podmínky analýz byly následující: uhlíkem potažené leštěné výbrusy, proud svazku 10 nA, urychlovací napětí 15 kV, načítací čas 100 s. Bodové analýzy skelné fáze byly realizovány na mikrosondě Cameca SX 100 (metoda WDX), instalované na společném pracovišti MU a ČGS v Brně (analytik P. Gadas). Podmínky analýz byly následující: proud svazku 20 nA, urychlovací napětí 15 kV a průměr svazku 4 μm . Jako standardy byly použity následující fáze: albit (Na), sanidin (Si, Al, K), pyrop (Mg), vanadinit (Pb), titanit (Ti), baryt (Ba), wollastonit (Ca), almandin (Fe), spessartin (Mn), gahnit (Zn), SrSO_4 (S), lammerit (Cu). Teplota tání vybraných strusek byla zjištěna experimentálně v muflové peci. Pro tento účel byly ze strusek vyříznuty trámečky o rozměrech cca $2 \times 1 \times 0,5$ cm. Ty byly následně rozloženy na žáruvzdornou cihlu a vloženy do muflové pece. Zbýlý objem pece byl vyplněn dřevěným uhlím z důvodu zachování redukční atmosféry v průběhu tavby. Celkem byly provedeny tři tavby za maximálních teplot 1 000 °C, 1 050 °C a 1 100 °C. Doba setrvání na maximální teplotě byla 1 hod.

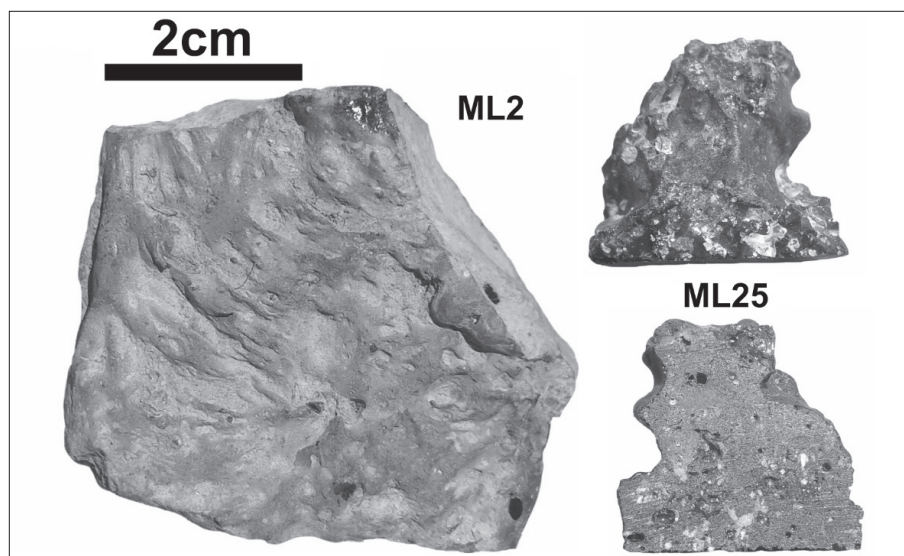
VÝSLEDKY

Na lokalitě Jihlava U mlékárny byly identifikovány dva typy strusek, které se od sebe liší makroskopicky, fázovým složením i celkovým chemismem (Tab. 1).

Strusky prvního typu (A1) svou velikostí nepřesahují první desítku centimetrů (Obr. 2). Mají nepravidelný tvar a jsou zastoupeny fragmenty i celotvary. Na povrchu některých strusek jsou viditelné stopy po tečení. Materiál je to poměrně kompaktní a houževnatý, bez většího množství pórů a trhlin. Barva je převážně modročerná, místy s přechody do zelené. Na trhlínách, ale i na povrchu strusky jsou pozorovatelné rezavě zbarvené oxy-hydroxidy Fe. Lesk je bez výjimky matný. Rozpráškové strusky jsou zbarveny do šedočerna. Na řezu jsou jen výjimečně patrná neroztavená zrna křemene, případně okrouhlé inkluze sulfidů nebo vyredukovaného olova. Velikost zrn křemene dosahuje maximálně 2 mm, inkluze sulfidů a olova jsou na hranici makroskopického studia (do 1 mm).

Typ Vzorek	A1 ML5	A1 ML21	A2 ML24	A2 ML25
Na_2O	0,55	0,53	0,46	0,71
K_2O	2,36	2,25	1,85	2,71
BaO	1,09	0,61	34,51	27,02
CaO	2,59	2,50	6,51	5,56
FeO_{tot}	37,20	40,62	4,46	4,53
MgO	1,07	1,03	1,42	1,23
MnO	0,29	0,27	0,13	0,18
PbO	0,81	1,63	3,65	3,68
ZnO	0,97	1,18	0,75	0,18
Al_2O_3	6,86	6,59	6,35	6,76
Cr_2O_3	0,01	0,01	0,01	0,01
SiO_2	44,93	41,91	38,52	45,85
TiO_2	0,38	0,35	0,97	0,83
P_2O_5	0,54	0,56	0,44	1,38
TOT/C	0,03	<0,02	0,07	<0,02
TOT/S	1,33	1,23	0,88	0,17
LOI	-4,80	-5,10	-0,90	-0,40
Celkem	96,20	96,17	100,08	100,40
Sr	229	160	6680	4950
Cu	699	848	138	629
Ag	81	144	331	148
As	7,8	4,0	23,2	31,5
Sb	16,4	10,3	71,4	83,4

Tab. 1: Celkový chemismus strusek (silikátová analýza v hmot. %, stopové prvky v ppm). TOT/C – celkový uhlík, TOT/S – celková síra, LOI – ztráta žíháním



Obr. 2: Příklady struskových hmot z lokality Jihlava U mlékárny. Vlevo struska typu A1, vpravo struska typu A2. Foto J. Kapusta, 2016

Druhý typ strusek (A2) je méně četný a je reprezentován menšími fragmenty, které svým rozměrem nepřesahují 4 cm. Nápadné je jejich černé zbarvení a skelný lesk. Oproti typu A1 obsahují více pórů. Velikost pórů dosahuje maximálně 2 mm a tvar je kulovitý. Na provedených řezech nebylo patrné jejich usměrnění. Inkluze křemene mají nepravidelný tvar a jsou četnější a větší (až 5 mm) než u typu A1. Četnější jsou i kulovité inkluze olova, které svou velikostí nedosahují 1 mm. Inkluze sulfidů jsou sporadické a podobně jako v případě olova makroskopicky jen vzácně pozorovatelné (max. 1 mm). Rozpráškované strusky mají šedou barvu.

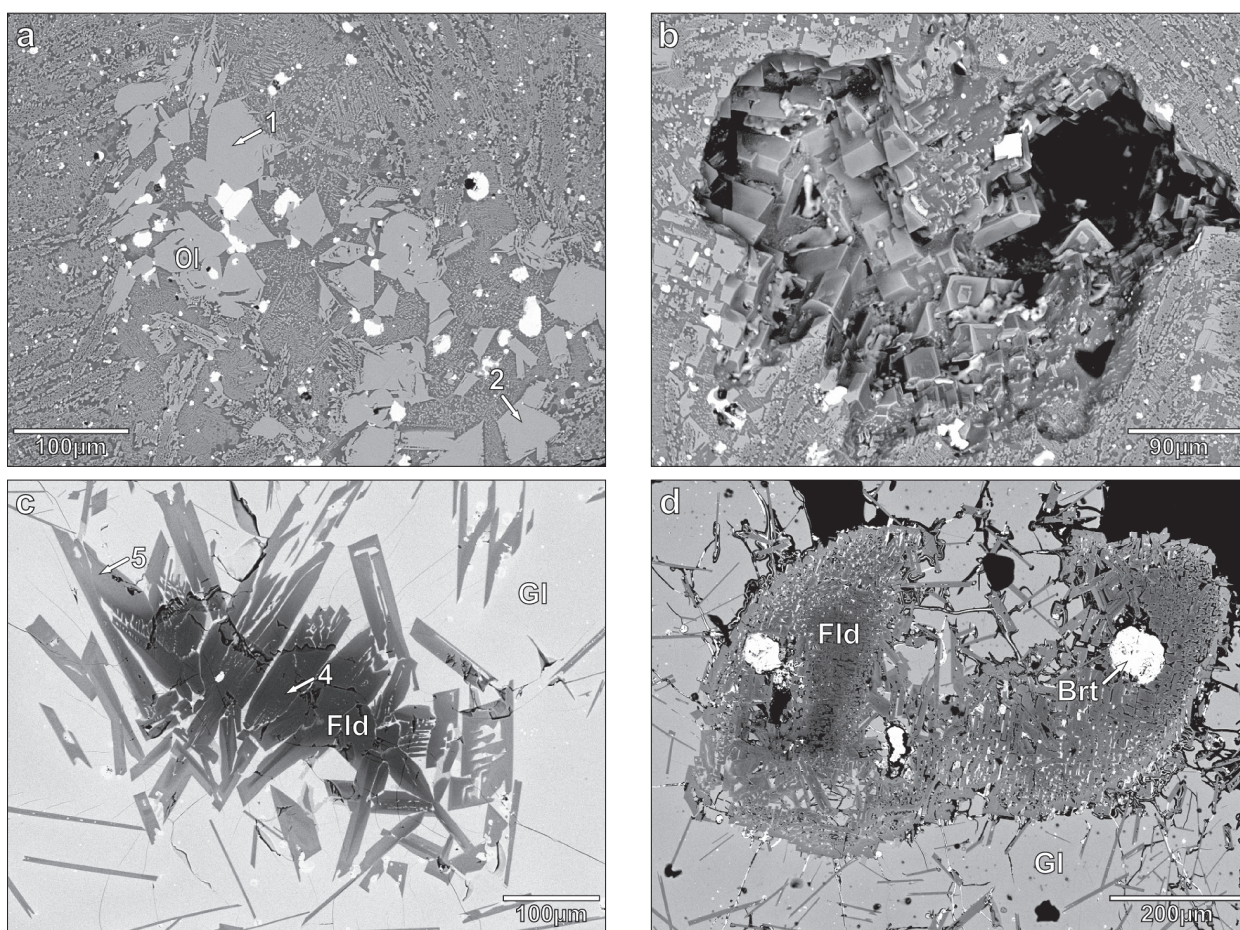
Na chemickém složení analyzovaných strusek se podílí zejména SiO_2 (38,52–45,85 hmot. %), FeO (4,46–40,62 hmot. %), BaO (0,61–34,51 hmot. %), Al_2O_3 (6,35–6,86 hmot. %) a CaO (2,50–6,51 hmot. %). Definované dva typy strusek A1 a A2 (Ba-bohatý typ) se od sebe nejzásadněji liší obsahy BaO a FeO , mezi kterými je významná negativní korelace ($R^2 = -0,98$). Zajímavé je, že obsahy dalších prvků, zejména Al_2O_3 a SiO_2 , jsou pro oba typy strusek srovnatelné. Pozitivní korelace jsou mezi obsahy BaO , CaO a Sr . Obsahy alkálií se dají pro tento typ materiálu označit za typické. Překvapivé jsou velmi nízké obsahy S (0,17 hmot. %) a ZnO (0,18 hmot. %) u strusky ML25. Stříbro, jako předmět zájmu tehdejších hutníků, dosahuje nejvyšších koncentrací u vzorku ML24 (331 ppm). Metaloidy, reprezentované As a Sb , dosahují svého maxima u vzorku ML25 (31,5 ppm As a 83,4 ppm Sb).

Fázové složení uvedených typů strusek je následující:

A1: olivín + sklo + křemen + sulfidy + olovo

A2: živec + sklo + křemen + sulfidy + olovo

Rozměr i morfologie olivínu výrazně kolísá i v rámci jediného výbrusu (Obr. 3a a 3b). Například ve vzorku ML5 tvoří olivín domény složené z izometrických až krátce sloupcovitých hypautomorfně omezených zrn o velikosti první stovky μm , zatímco zbytek výbrusu je formován jen několika μm velkými lištami a nepravidelnými srostlicemi uloženými ve skle. Naopak v chemismu olivínů není v rámci výbrusu a ani mezi vzorky výrazný rozdíl (Tab. 2). Fayalitová komponenta se na složení olivínů podílí 92–95 mol. %. Jen v případě vzorku ML6 sledujeme nepatrné obohacení CaO (max. 0,6 hmot. %) a ZnO (až 1,6 hmot. %). Podobně byly ve strusce ML19 analyzovány olivíny s příměsí MnO (až 0,5 hmot. %). Pozorována nebyla optická ani chemická zonálnost. Živec je součástí výhradně Ba-bohatých strusek typu A2 a na jejich složení se podílí pouze akcesoricky. Tvoří v nich složitější srostlice (Obr. 3c) volně uložené ve skle, případně narůstající po obvodu zrn křemene nebo barytu (Obr. 3d). Srostlice se skládají z jednotlivých hypautomorfně omezených tlustých tabulek, někdy se skeletálním vývinem. Celkový rozměr srostlic může přesáhnout 0,5 mm. Živce jsou zajímavé vysokými obsahy Ba (27–75 mol. %), Ca (21–68 mol. %), O (1–5 mol. %), Al (0–2 mol. %), An . Běžná je chemická zonálnost živců, projevující se postupným narůstáním obsahu Ba na úkor K od středu směrem k okrajům zrna (srov. Tab. 2, bod 4 a 5), ale výjimkou není ani opačný jev.



Obr. 3: Snímky strusek z lokality Jihlava U mlékárny ve zpětně rozptýlených elektronech (BSE) (foto J. Kapusta, 2016); a – izometrické a lištovité olivíny (Ol) ve skle a vysoce odrazné sulfidické fáze a olovo (bílé) ve strusce typu A1 (vzorek ML5); b – izometrické olivíny v dutině strusky typu A1 (vzorek ML21); c – srostlice živce (Fld) uložená ve skle (Gl) a drobné inkluze olova, méně sulfidů (bílé tečky) ve strusce typu A2 (vzorek ML24); d – relikt barytu (Brt) obrůstán živcem (Fld) (vzorek ML24). Čísla odpovídají analýzám v Tab. 2

olivíny				živce			
Typ	A1	A1	A1	Typ	A2	A2	A2
Vzorek	ML5	ML6	ML19	Vzorek	ML24	ML24	ML25
Bod	1	2	3	Bod	4	5	6
CaO	0,4	0,6	0,3	Na ₂ O	0,5	0,2	0,1
FeO ^{tot.}	68,1	65,8	65,4	K ₂ O	10,4	3,2	2,7
MgO	1,6	0,9	2,7	BaO	13,7	32,2	32,6
MnO	b.d.	b.d.	0,5	CaO	b.d.	b.d.	0,3
ZnO	0,3	1,6	0,8	Al ₂ O ₃	21,0	23,2	25,2
SiO ₂	29,2	30,0	29,3	SiO ₂	53,7	40,1	38,5
Celkem	99,6	99,0	99,0	Celkem	99,2	98,9	99,4
Ca	0,01	0,02	0,01	Na	0,05	0,02	0,01
Fe	1,92	1,86	1,85	K	0,67	0,24	0,21
Mg	0,08	0,05	0,13	Ba	0,27	0,74	0,75
Mn	-	-	0,01	Ca	-	-	0,02
Zn	0,01	0,04	0,02	Al	1,26	1,61	1,74
Si	0,99	1,01	0,99	Si	2,74	2,36	2,26
Celkem	3,01	2,99	3,01	celkem	4,99	4,97	4,98

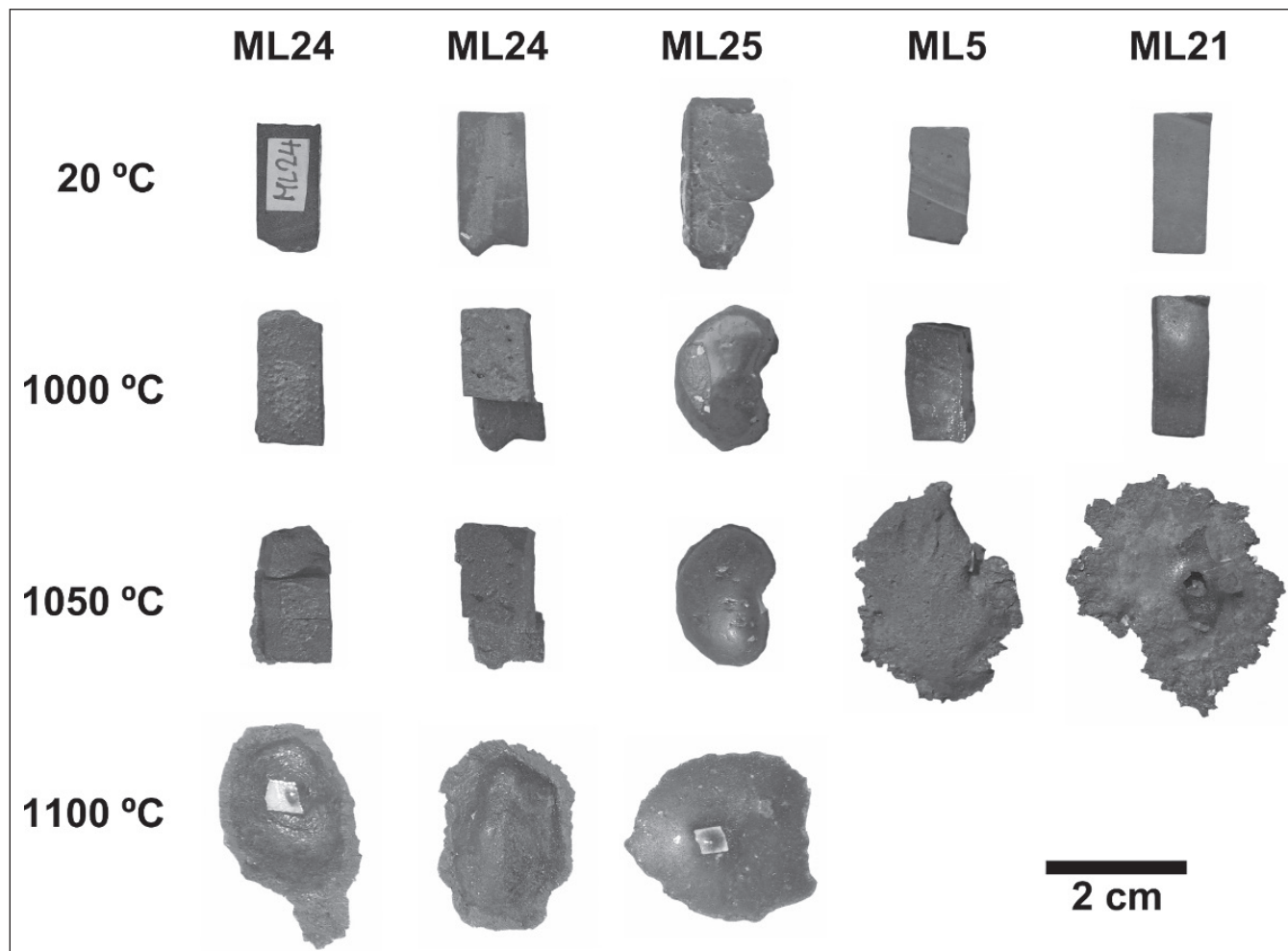
Tab. 2: Reprezentativní EDX analýzy olivínů a živců (hmot. %).

Empirické vzorce olivínů přepočteny na bázi 4 kyslíků a živce na 8 kyslíků.

b. d. – pod mezí detekce

Typ	A1	A1	A2	A2
Vzorek	ML5	ML21	ML24	ML25
Bod	7	8	9	10
Na ₂ O	0,66	0,66	0,61	0,80
K ₂ O	2,26	2,44	1,70	2,93
BaO	1,49	1,10	37,52	28,86
CaO	4,58	6,08	7,15	5,97
CuO	0,04	0,07	0,00	0,01
FeO ^{tot.}	31,76	28,26	4,23	4,18
MgO	0,33	0,16	1,30	1,09
MnO	0,23	0,14	0,12	0,15
PbO	1,29	3,37	0,04	1,66
ZnO	1,26	1,64	0,88	0,24
Al ₂ O ₃	8,81	9,62	6,05	6,40
SiO ₂	44,38	43,54	38,70	45,03
TiO ₂	0,82	0,94	1,27	0,93
SO ₂	1,40	1,79	0,52	0,04
Celkem	99,30	99,78	100,07	98,27

Tab. 3: Výsledky WDX analýz skla. Hodnoty v hmot. %



Obr. 4: Vzhled vzorků strusek po experimentálním stanovení teploty tání. Foto J. Kapusta, 2016

Skelná fáze strusek typu A1 je ve výbruse neprůhledná až opakní. Naopak typ A2 obsahuje sklo, které je v polarizovaném světle bezbarvé, někdy s lehkým nádechem dozelena. Zároveň je dobře patrná fluidální mikrot textura, zvýrazněná jemně rozptýlenými inkluzemi kovového olova a v menší míře i sulfidů. Jen špatně je pozorovatelná barevná zonálnost skla. Problematické jsou analýzy skla strusek typu A1, u kterých není možné vyloučit jejich ovlivnění všudypřítomnými drobnými lištami olivínů. I tak jsou výsledky poměrně konzistentní a je patrné nabohacení skla ve srovnání s celkovým chemismem zejména o CaO a Al_2O_3 a ochuzení o FeO v důsledku krystalizace olivínů (Tab. 3). Zvýšené obsahy Pb u analýzy 8 lze pravděpodobně vysvětlit zachycením submikroskopické inkluze olova, případně jiné Pb-bohaté fáze, v průběhu analýzy. U typu A2 se bodové analýzy skla blíží hodnotám analýzy celkového chemismu strusky. Určitá variabilita je zřejmě dána heterogenitou chemismu skla.

Sulfidické inkluze tvoří ve výbruse obvykle přibližně kulovité útvary proměnlivé velikosti (řádově μm – mm) (Obr. 3a). Většinu jejich objemu vyplňují okrouhlá zrna pyrrhotinu. Mezerní hmotu mezi jednotlivými individui pyrrhotinu tvoří sulfidická fáze Cu-Fe-S. U strusek typu A1 bylo jako součást inkluzí identifikováno i vyredukované železo a také stříbro s 91,5 hmot. % Ag a příměsí 6,2 hmot. % Sb a 1,2 hmot. % Cu.

Výsledky taveb strusek jsou prezentovány na Obr. 4. Celkem bylo taveno pět vzorků. Pro ověření reprezentativnosti výsledků s ohledem na možnou variabilitu ve složení byly taveny dva odřezky ze vzorku ML24. Při teplotě 1 000 °C došlo k otavení hran strusek ML25 a ML5 a prohnutí vzorku ML21. Vzorek ML24 zůstal beze změny. Zvýšení teploty o 50 °C vedlo k úplnému roztavení původně nataveného souboru vzorků (ML5 a ML21), zatímco strusky ML24 a ML25 zůstaly bez významných změn. Až při teplotě 1 100 °C byly roztaveny i poslední uvedené vzorky.

DISKUSE A ZÁVĚR

U některých strusek typu A1 není možné vyloučit vznik drobných lišt olivínů v důsledku devitrifikace skla. Studované olivíny strusek se ve srovnání s dalšími lokalitami Českomoravské vrchoviny chemismem více blíží fayalitovému koncovému členu. Zajímavé jsou velmi nízké obsahy CaO v olivínu. Svou roli zde mohla sehrát teplota (Ettler et al., 2001). Důvodem mohou být i nízké iniciální obsahy tohoto prvku ve vsázce (zejména u strusky typu A1), se kterými je možné spojovat i nepřítomnost Ca-Fe pyroxenu, který je jinak běžnou součástí tohoto typu strusek. Ale ani v případě absence pyroxenu nelze vyloučit nevhodné tepelné podmínky. Mannase – Mellini (2002) uvádějí pro vznik Ca-Fe pyroxenu teplotu v intervalu 1 150–1 300 °C, která nemusela být dosažena (viz teploty tání strusek). Druhým kritériem pro vznik pyroxenu je pak pomalé chlazení strusek. To vzhledem k podstatnému zastoupení skla ve struskách typu A2 a převážně lištovitým olivínům u strusek A1 zřejmě splněno nebylo (Ettler et al., 2001).

Z výsledků taveb je patrná nižší teplota tání strusek typu A1, které mají vyšší obsahy Fe, než strusek typu A2 s vyššími obsahy Ba a Ca. Na teplotu tání mají pochopitelně vliv i další prvky (alkálie teplotu snižují a naopak SiO_2 a Al_2O_3 zvyšují), ty jsou však u obou typů stru-

sek srovnatelné. I přes možnou chemickou či texturní heterogenitu vzorku se při zvolených teplotních krocích neprojevují změny v teplotách tání (viz zdvojení vzorku ML24).

Pro posouzení kvality prázdného procesu jsou často hodnoceny obsahy síry. Kierczak – Pietranik (2011) uvádějí jako hraniční hodnotu 1 hmot. % S. Z námi zpracovaných vzorků vychází dobrá kvalita prázdného procesu pro strusky typu A2 a naopak špatná pro typ A1.

Překvapivé jsou nízké obsahy Zn. U vzorku ML25 dokonce nepřesahují 0,2 hmot. % ZnO. Vzhledem k typu mineralizace, která je na starohorskou dislokační zónu vázána, lze ve vytěžené rudnině předpokládat větší podíl sfaleritu (Pluskal – Vosáhlo, 1998). Ke ztrátám zinku, společně se S, As a Sb, zřejmě docházelo již při pražení rudy a významněji v průběhu tavby (viz. Erckerem popisovaný vznik kalamínu uvnitř pecí – Vitouš, 1974). Výsledné nízké obsahy zinku mohou být spojeny i s odstraněním většího objemu sfaleritu ze vsázky (Vaněk – Velebil, 2007).

Systematicky nízké obsahy PbO bodových analýz skla strusek typu A2 ve srovnání s celkovým chemismem poukazují na to, že olovo je ve struskách přítomno dominantně ve formě kovu (v menší míře zřejmě i jako sulfid nebo součást slitin) a ne koncentrované ve skle, jak tomu běžně bývá (např. Ettler et al., 2009). Proto při srovnání obou zmíněných typů strusek zjistíme, že z pohledu efektivity separace užitkového kovu (tj. olova, na něž se vázalo i vyredukované stříbro) z taveniny vychází skupina A1 lépe. Důvodem, proč nedošlo k lepší gravitační separaci vyredukového kovu u strusek typu A2, může být kratší doba setrvání strusky v peci nebo nevhodné teplotní podmínky v průběhu tavby (vyšší teplota tání strusek A2 ve srovnání s A1), které měly za následek vyšší viskozitu taveniny, což ztížilo kapkám olova průchod silikátovou struskovou taveninou. Vyšší celkové obsahy Pb jsou provázány i zvýšenými obsahy stříbra, které se v olovu při redukční tavně koncentruje a za tím účelem bylo i surové olovo do vsázky přidáváno (Zori – Tropper, 2013).

Vysoké obsahy Ba u strusek typu A2 jsou srovnatelné s podobným struskovým materiálem z dalších lokalit jihlavského (Kapusta et al., 2013), ale i pelhřimovského rudního revíru (Kapusta et al., 2015). Záměrný přídavek barya do vsázky ve formě barytu nepopisují ani raně novověcí autoři (Agricola, 1556; Vitouš, 1974). Avšak z bodových analýz skla je patrné, že strusky s vysokým obsahem Ba (ale i zvýšeným obsahem Ca) obsahují v průměru nižší a někdy až neobvykle nízké obsahy Pb (např. pro vzorek ML24 0,04 hmot. % PbO). Podobný trend je popisován i z dalších jihlavských hutnických lokalit, které jsou situovány v oblasti starohorské dislokační zóny (Kapusta et al., 2013). Baryt je navíc běžnou součástí zdejších rudních žil (Pluskal – Vosáhlo 1998).

V kontrastu s tím jsou překvapivě extrémně nízké obsahy síry u vzorku ML25 (0,17 hmot. % S). Pro představu, když zvážíme jako jediný zdroj Ba a S ve strusce baryt, obsahu 27,02 hmot. % BaO (vzorek ML25) by odpovídalo cca 5,5 hmot. % S. Většina této síry zřejmě unikla ve formě plynu v průběhu tavby. Druhou alternativou je jiný zdroj barya, který do systému síru nevnaší, jako například witherit (BaCO_3). Ten je např. spojován s rozvojem výroby olovnatého barnatého skla za období válečných států (475–221 př. n. l.) na území Číny (Cui et al. 2011, Quin et al. 2016). Witherit však narozdíl od barytu není z jihlavských polymetalických mineralizací popisován (Malý et al. 2008). Pro původ

barya v barytu by nasvědčoval i nález neroztaveného reliktu barytu v baryem bohaté strusce typu A2 (Obr. 3d).

Další možností je, že byl baryt zbaven síry společným pražením s rudním koncentrátem. Zde je problémem jeho poměrně vysoká tepelná stabilita. K termickému rozkladu barytu v oxidační atmosféře dochází až při teplotách nad 1400 °C (Blumenthal – Guersney, 1915). Pro srovnání, horní hranice tepelné stability sulfidů, které jsou běžnou součástí těžných mineralizací, je pro pyrit – 800 °C, galenit – 820 °C a sfalerit – 860 °C a po překročení této teploty zůstávají v oxidačních podmínkách pouze příslušné oxidy (Földvári, 2011). Navzdory tomu jsou popisovány strusky bohaté Ba vzniklé v nízkých pražicích/tavicích pecích typu Bale z území Velké Británie (Smith 2006). Na rozdíl od v českých zemích obvykle popisovaného postupu pražení a následného tavení v sobě tento typ pecí spojuje procesy oba. Palivem je dřevo a ve svrchní části pece dochází nejprve k oxidaci vsázky a postupným propadáváním suroviny do hlubších partií pece k její redukci (Claughton, 1995). Provozní teploty pecí typu Bale jsou odhadovány na 600–1000 °C (Hamilton et al., 1999), přesto dochází k více (pouze Pb–Ca–Ba–sklo), či méně (relikty barytu) úspěšnému rozkladu barytu. Tento jev je spojován se vznikem lehkotavitelného olovnatého skla. Při jeho absenci nedochází mezi struskotvornými složkami (karbonát, baryt a křemen) ke vzájemným reakcím, pouze ke kalcinaci karbonátů (Smith, 2006). Ač je jistá makroskopická podobnost mezi struskami typu A2 a struskami po tavných v pecích typu Bale (srov. Hamilton et al. 1999), odlišné je fázové i chemické složení. I když je zde analogie s vysokými obsahy Ba, strusky z pecí typu Bale jsou více bohatší Ca a Pb. Důvod značných ztrát olova vycházel z účelu taveb. Pece typu Bale byly využívány pro rychlé a nenáročné zpracování galenitové rudy, se snahou získání velkých objemů olova (až 1 t olova z jediné tavy), především pro stavební a řemeslné účely, přičemž zásadní byl snadný provoz, konstrukce, nezávislost na vodních zdrojích a využití dřeva jako paliva (Claughton 1995). Ve srovnání s tím lze u obou typů strusek z lokality U mlékárny předpokládat zpracování mineralogicky mnohem komplexnějších rud Pb v kombinaci s požadavkem na menší ztráty olova (které bylo klíčové jak pro extrakci stříbra ze zpracovávané rudy, tak i pro navazující rafinaci stříbra) do strusek. To by potvrzovalo i velmi pravděpodobný import olova do jihlavského rudního revíru z jiných českých nebo zahraničních lokalit, indikovaný z porovnání izotopového složení olova místních rud a olova hutnických strusek (Kapusta 2013).

LITERATURA

Agricola, G. 1556: *De Re Metallica* (přeloženo H.C. Hooverem a I.H. Hooverem). Dover Publications, New York, 1950.

Bachmann, H. G. 1982: The identification of slags from archaeological sites. University of London, occasional publication No. 6. London.

Claughton, P. F. 1995: Notes on the development of bole smelting. – *British Mining*, 55, 127–138.

Cui, J. – Xiaohong, W. – Huang, B. 2011: Chemical and lead isotope analysis of some lead-barium glass wares from the Warring States Period, unearthed from Chu tombs in Changde City, Hunan Province, China. *Journal of Archaeological Science* 38, 1671–1679.

Blumenthal, P., L. – Guersney, S., C. 1915: The determination of sulfur as barium sulfate. – *Research bulletin, chemical section*, 26, 391–436.

Ettler, V. – Legendre, O. – Bodénan, F. – Touray, J. C. 2001: Primary phases and natural weathering of old lead-zinc pyrometallurgical slag from Příbram, Czech Republic. *The Canadian Mineralogist*, 39, 873–888.

Ettler, V. – Červinka, R. – Johan, Z. 2009: Mineralogy of medieval slags from lead and silver smelting (Bohutín, Příbram District, Czech Republic): toward estimation of historical smelting conditions. *Archaeometry*, 51, 6, 987–1007.

Földvári, M. 2011: Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary, 213, 1–180.

Hamilton, K. – McDonnell, J. G. – Schmidt, A. 1999: Assessment of early lead working sites in the Yorkshire dales by geophysical prospection. *British Mining*, 63, 156–164.

Hrubý, P. 2011: Jihlava - Staré Hory. Archeologický výzkum středověkého důlního, úpravnického a obytného areálu v letech 2002–2006. Příspěvek ke studiu středověkého rudního hornictví – Jihlava-Staré Hory (Iglau-Altenberg). *Archäologische Ausgrabungen des mittelalterlichen Bergbau-, Aufbereitungs- und Siedlungsplatzes in den Jahren 2002–2006. Zum Studium des mittelalterlichen Erzbergbaus*. In: Jan Klápště et Zdeněk Měřínský (curantibus editae): *Dissertationes archaeologicae brunenses pragensesque* 9. Praha – Brno.

Kapusta, J. 2013: Mineralogie a chemismus strusek po tavně stříbrných rud z vybraných lokalit v jihlavském rudním revíru. MS, diplomová práce, PŘF UP Olomouc.

- Kapusta, J. – Dolníček, Z. – Malý, K. 2013: Středověké baryem bohaté strusy po tavbě polymetalických rud na vybraných lokalitách v Jihlavě. – *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku*, 20, 188–192.
- Kapusta, J. – Dolníček, Z. – Malý, K. 2015: Strusky po tavbě polymetalických rud z lokality Čejkov-Trsov (pelhřimovský rudní revír). – *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku*, 22, 56–60.
- Kierczak, J. – Pietranik, A. 2011: Mineralogy and composition of historical Cu slags from the Rudawy Janowickie Mountains, southwestern Poland. – *The Canadian Mineralogist*, 49, 1281–1296.
- Manasse, A. – Mellini, M. 2002: Chemical and textural characterisation of medieval slags from the Massa Marittima smelting sites (Tuscany, Italy). – *Journal of Cultural Heritage*, 3, 187–198.
- Malý, K. – Dobeš, P. – Fojt, B. 2008: Stable isotope and fluid inclusion study of polymetallic mineralization in Jihlava Ore District (Czech Republic). – *Mineralogia – Special Papers*, 32, 111–112.
- Muan, A. – Osborn, E. F. 1965: Phase equilibria among oxides in steelmaking. – Addison-Wesley publishing company, Inc. Massachusetts.
- Pluskal, O. – Vosáhlo, J. 1998: Jihlavský rudní obvod. – *Vlastivědný sborník Vysočiny*, 13, 157–191.
- Qin, Y. – Wang, Y. – Chen, X. – Li, H. – Xu, Y. – Li, X. 2016: The research of burning ancient Chinese lead-barium glass by using mineral raw materials
- Smith, R. 2006: A typology of lead-bale slags based on their physico-chemical properties. – *Historical Metallurgy*, 40, 115–128.
- Vaněk, V. – Velebil, D. 2007: Staré hutnictví stříbra. – *Stříbrná Jihlava 2007*, 188–205.
- Vitouš, P. 1974: Lazar Ercker: Kniha o prubířství. Praha.
- Vosáhlo, J. 1988: Příspěvek k řešení strukturní pozice a minerogeneze hydrotermální polymetalické mineralizace na území rudních revírů Kamenná, Jihlava a Jezdovice. Diplomová práce. Katedra ložiskové geologie Přírodovědecké fakulty University Karlovy. Nepublikovaný rukopis.
- Vosáhlo, J. 2004: Hornická činnost na starohorské dislokační zóně z pohledu historických pramenů. – *Stříbrná Jihlava 2004*, 22–32.
- Zori, C. – Tropper, P. 2013: Silver lining: evidence for Inka silver refining in northern Chile. – *Journal of Archaeological Science*, 40, 3282–3292.