

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Mineralogie středověkých strusek z Bohutína jako nástroj určení historické technologie tavby rud olova a stříbra

Diplomová práce

Bc. Radek Červinka



Vedoucí diplomové práce: RNDr. Vojtěch Ettler, Ph.D.

Praha 2006

PODĚKOVÁNÍ

Projekt byl financován z grantu Grantové agentury UK (GAUK 228/2006/B GEO), bez jeho přidělení by práce nemohla být natolik rozsáhlá a musela by se omezit v použitých analytických metodách.

Rád bych zde poděkoval lidem, kteří mi byli nápomocni při tvorbě této diplomové práce a kteří také nesou značný podíl na kvalitě a odbornosti práce. Nejdříve bych rád poděkoval svému školiteli RNDr. Vojtěchu Ettlerovi, Ph.D., který byl hlavní odbornou a metodickou oporou, dokázal vše velmi dobře vysvětlit a také dokázal dodat motivaci do další práce, Doc. Janu Jehličkovi za vhléd do tajů Ramanovské spektrometrie, RNDr. Jiřímu Zachariáši, Dr. za instruktáž v laboratoři optické mikroskopie a dále všem lidem z ÚGMNZ PřF UK, kteří se podíleli na mé práci.

Děkuji také analytickým laboratořím zejména: ing. Věře Vonáskové, Zdence Rýdlové a RNDr. Ondřeji Šebkovi - LGÚ PřF UK (silikátová analýza, AAS), Petru Drahotovi - ÚGMNZ PřF UK (XRD), Radkovi Procházkovi - ÚGMNZ PřF UK (SEM/EDS), ing. Anně Langrové - Geologický ústav AV ČR (EPMA).

Dále bych poděkoval knihovně Jana Drdy v Příbrami za bezplatné zaslání odborného článku a za velmi vstřícný přístup. Děkuji za konzultace a pomocnou ruku archeologovi Mgr. Milanu Kuchaříkovi - Muzeum hl. m. Prahy a celému oddělení archeologických sbírek, dále Mgr. Karlu Nováčkovi - Katedra Archeologie, ZČU Plzeň za pomoc při hledání písemných pramenů a mnoha dalším.

V neposlední řadě bych rád poděkoval rodičům Jiřímu Červinkovi a Heleně Červinkové za podporu a možnost dokončit studia na PřF UK.

Prohlašuji, že diplomovou práci na téma "Mineralogie středověkých strusek z Bohutína jako nástroj určení historické technologie tavby rud olova a stříbra" jsem vypracoval samostatně s použitím odborné literatury, pod odborným vedením svého vedoucího práce. Veškeré zdroje jsem citoval v seznamu literatury.

V Praze dne 29.8.2006


Bc. Radek Červinka

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá mineralogií, celkovým chemickým složením ale i podrobným chemismem jednotlivých fází historických středověkých strusek po tavně stříbrnosných olovnatých rud, zejména galenitu. Strusky pocházejí z historické hutnické lokality severně od Bohutína v okrese Příbram. Archeologický výzkum datoval původ strusek do 14-15 století. Cílem této práce bylo na základě analýz moderními analytickými přístroji (rentgenová difrakční analýza, optická a skenovací mikroskopie, elektronová mikroanalýza, Ramanovská spektrometrie) určit podrobnou mineralogickou a chemickou charakteristiku strusek a na základě výsledků rekonstruovat historické podmínky tavy těchto rud.

Bohutínské strusky jsou složeny zejména z Fe či Mn-Fe silikátů (olivínová fáze), klinopyroxenů a vzácněji z oxidů typu spinelidů (magnetit). Důležitou součástí je také silikátové sklo obohacené o olovo (až 49 váh. % PbO). Zrna křemene a živců tvoří ve struskách reziduální fázi, která pochází z neroztavené hlušiny. Kovy jsou vázány především do sulfidů a intermetalických sloučenin, které tvoří drobné inkluze ($< 1 \mu\text{m}$ až desítky μm v průměru) roztroušené v silikátovém skle. Následující sulfidy a intermetalické sloučeniny byly také pozorovány ve struskách: galenit (PbS), wurtzit (ZnS), pyrrhotin (Fe_{1-x}S), covellin (CuS), chalkozin (Cu_2S), chalkopyrit (CuFeS_2), další Cu-Fe sulfidické fáze a intermetalické sloučeniny složené zejména z Sb, Sn, Ni, Cu, As, Fe. U jedné strusky byl pomocí Ramanovské spektrometrie identifikován zbytek organické hmoty (dřevěného uhlí).

Proces krystalizace a solidifikace probíhal u strusek ve velmi krátkém časovém úseku. Tvary krystalů olivínu poukazují na velmi rychlý proces ochlazování strusky, který v některých případech mohl dosahovat až $1450 \text{ }^\circ\text{C/h}$. Samotná tavná ruda probíhala pravděpodobně za teplot $900 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$, což dokládají jak neroztavená zrna křemene a živců, tak vynesené bodové analýzy skla do ternárního diagramu $\text{SiO}_2\text{-CaO-PbO}$. Celkové chemické složení strusek ukazuje na poměrně nízké zastoupení Ca (průměrně 3,7 váh. % CaO), což dokládá to, že do vsázky nebyl přidáván vápenec jako tavidlo. Naopak poměrně vysoké obsahy Fe (průměrně 20 váh. % Fe_2O_3) jsou důsledkem přidávání železné rudy či oxidů železa jako tavidel do hutnického procesu. Vysoké koncentrace olova ve struskách (až 34,4 váh. % PbO) dokládají poměrně nízkou efektivitu středověké metalurgie.

Práce poukazuje na to, že celkové chemické i mineralogické složení historických strusek je ovlivněno mnoha faktory, zejména zdrojovou rudou, přidávanými tavidly, topivem, podmínkami metalurgického procesu a také rychlostí chladnutí strusky.

Klíčová slova: struska, ruda Pb-Ag, středověká hutnická metalurgie, tavná, mineralogie.

SUMMARY

The mineralogy and the chemistry of slags from medieval Pb-Ag smelting were studied. The archaeological site at Bohutín dating from 14-15th century is located in the historical mining/smelting district of Příbram in the Czech Republic. The aim of this work was to determine the general chemical and mineralogical composition of slags, mineralogy of phases, bulk metal and metalloid contents and finally their binding in the individual phases through a combination of the following analytical methods: (X-ray diffraction analysis, optical and scanning electron microscopy, electron microprobe, Raman spectroscopy). On the basis of these results we tried to restore the historical conditions of ore smelting and processing.

The slags are mainly composed of Fe- or Mn-Fe silicates (olivine-type phases), clinopyroxenes and rare oxide phases (magnetite). The commonest phase is a silicate glass enriched in Pb (up to 49 wt. % PbO). The grains of quartz and feldspars form the residual phase, which is derived from the unmelted gangue. Metals are mainly bound in sulphides and intermetallic compounds forming droplets or inclusions (< 1 µm to tens of µm in size) trapped within the silicate glass. The following sulphide and metallic phases were identified: galena (PbS), wurtzite (ZnS), pyrrhotite (Fe_{1-x}S), covellite (CuS), chalkocite (Cu₂S), chalcopyrite (CuFeS₂), other Cu-Fe sulphides and complex intermetallic compounds of Sb, Sn, Ni, Cu, As and Fe. The relics of organic matter (charcoal) identified by Raman spectroscopy were observed in one sample of slag.

The slag melt crystallization and solidification proceeded in a very short time. The textures of olivine (dendrites) show that the cooling regime of the slag melt was extremely rapid (in some cases up to 1450 °C/h). The melting temperature of slags was established about 900 – 1200 °C. The bulk chemistry of the slags show that they are relatively poor in Ca (only up to 3.7 wt. % CaO) indicating that no calcite flux was added during the medieval smelting. However, high Fe content (up to 20 wt. % Fe₂O₃) corresponds to application of Fe fluxes in the furnace charge. Extremely high concentrations of Pb were observed (up to 34.4 wt. % PbO) indicating a relatively low efficiency of Pb recovery.

This investigation show that both chemical and mineralogical compositions of historical slags are strongly influenced by ores and gangue compositions, fluxes added, charcoal and wood ashes, processing and cooling conditions.

Key-words: slags, Pb-Ag ores, medieval smelting, metallurgy, mineralogy.

OBSAH

PODĚKOVÁNÍ

ABSTRAKT

SUMMARY

SEZNAM OBRÁZKŮ

SEZNAM TABULEK

1. ÚVOD.....	1
2. PŘÍBRAMSKO, HISTORIE DOLOVÁNÍ A HUTNÍHO PRŮMYSLU.....	2
2.1. Geologie příbramské oblasti.....	2
2.1.1. Březohorský rudní revír.....	2
2.2. Historie důlní činnosti do konce 18. století.....	3
2.2.1. Archeologický výzkum v březohorském revíru.....	4
2.3. Historická metalurgie.....	5
2.3.1. Technologie středověké metalurgie.....	5
2.3.2. Tavidla a produkty tavení.....	7
3. CHEMISMUS A MINERALOGIE HISTORICKÝCH METALURGICKÝCH STRUSEK.....	10
3.1. Variabilita v chemickém složení.....	10
3.2. Mineralogické složení historických metalurgických strusek.....	10
3.2.1. Silikátové fáze.....	10
3.2.2. Oxidické fáze.....	13
3.2.3. Sulfidy a další sloučeniny kovů.....	14
3.3. Chemické analýzy bohutinských strusek.....	16
4. MATERIÁL A METODIKA.....	17
4.1. Odběr vzorků.....	17
4.2. Zpracování vzorků strusek.....	17
4.3. Analýza strusek.....	18
4.3.1. Celková chemická analýza.....	18
4.3.2. Mineralogická analýza.....	19
5. VÝSLEDKY.....	21
5.1. Makroskopická charakteristika vzorků.....	21
5.2. Celkové chemické složení strusek.....	21
5.2.1. Fázový diagram.....	23
5.3. Fázové složení a petrografie strusek.....	25
5.3.1. Silikátové, oxidické fáze.....	25
5.3.2. Organické příměsi.....	27
5.3.3. Sloučeniny kovů.....	28
5.4. Chemismus jednotlivých fází.....	31
5.4.1. Silikáty.....	31
5.4.2. Oxidy spinelového typu.....	36
5.4.3. Sklo.....	37
5.4.4. Sulfidy.....	41
5.4.5. Intermetalické sloučeniny.....	42
6. DISKUSE.....	44
6.1. Složení strusek.....	44
6.2. Krystalizace a solidifikace.....	44
6.3. Technologie tavení.....	46

6.3.1. Teploty.....	46
6.3.2. Tavidla.....	47
7. ZÁVĚR	48
8. POUŽITÁ LITERATURA	49
PŘÍLOHA I - PLOŠNÁ DISTRIBUCE VYBRANÝCH PRVKŮ VE STRUSCE B10 (RENTGENOVÉ MAPY).....	I
PŘÍLOHA II – REPREZENTATIVNÍ RENTGENOVÉ DIFRAKTOGRAMY (STRUSKY B15, B16, B20, B23, B26)	II

SEZNAM OBRÁZKŮ V TEXTOVÉ ČÁSTI

- Obr. 1. Schematická geologická mapa.
- Obr. 2. Schematická mapa archeologického výzkumu.
- Obr. 3. Nízké šachtové pece.
- Obr. 4. Sháněcí pec pro výrobu stříbra.
- Obr. 5. Tvary krystalů olivínu při různých rychlostech ochlazování strusky.
- Obr. 6a. Krystal olivínu připomínající tvarem peříčko.
- Obr. 6b. Poryfyrický krystal olivínu.
- Obr. 7. Fázový diagram systému fayalit a kirschsteinit.
- Obr. 8a. Meziprostorové sklo.
- Obr. 8b. Povrchové sklo.
- Obr. 9. Myrmekit galenitu a bornitu vznikající jako eutektikum při solidifikaci systému Cu-Pb-Fe-S.
- Obr. 10a. Vzorek strusky z lokality u Pilského potoka.
- Obr. 10b. Místo odběru v mělké prohlubni.
- Obr. 10c. Pohled na terénní nerovnosti.
- Obr. 10d. Místo odběru v hlubší prohlubni.
- Obr. 11. Fotografie vzorků strusky.
- Obr. 12. Grafické znázornění celkového chemického složení bohutínských strusek v ternárním diagramu $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$.
- Obr. 13a. Krystaly dobře omezeného olivínu ve sklovité matrici.
- Obr. 13b. Podlouhlé krystaly olivínu.
- Obr. 13c. Sferolity klinopyroxenu tvořící shluky ve sklovité matrici.
- Obr. 13d. Zrna křemene ve sklovité matrici s rezavým lemem oxyhydroxidů železa.
- Obr. 13e. Reziduální zrno draselného živce.
- Obr. 13f. Zbytek dřevěného uhlí s viditelnou strukturou původního dřeva.
- Obr. 14. Ramanovské spektrum úlomku dřevěného uhlí.
- Obr. 15a. Složitá sulfidická fáze.
- Obr. 15b. Struktura zbytku dřevěného uhlí.
- Obr. 15c. Sulfidická inkluze obklopená krystaly olivínu.
- Obr. 15d. Kapičky galenitu ve skle s kostrovitými krystaly olivínu.
- Obr. 15e. Reziduální křemen s žilkami galenitu.
- Obr. 15f. Myrmekit galenitu a chalkozínu v mechanicky narušené sulfidické inkluzi.
- Obr. 16. Mikrosondové analýzy olivínu promítnuté do ternárního diagramu larnit, forsterit, fayalit + tefroit.

Obr. 17. Mikrosondové analýzy pyroxenu promítnuté do ternárního diagramu wollastonit, enstatit, ferrosilit.

Obr. 18. Mikrosondové analýzy živce promítnuté do ternárního diagramu anortit, albit, ortoklas.

Obr. 19a. Hvězdčovitě dendrity s vysokým obsahem Pb vznikající zřejmě jako produkt devitrifikace skla.

Obr. 19b. Intersticiální sklo s vysokým obsahem Pb.

Obr. 20. Chemické složení a teploty tavení v ternárním diagramu $\text{SiO}_2\text{-CaO-PbO}$.

Obr. 21. Binární diagram Ag a Pb.

Obr. 22. Klinopyroxen diopsid tvoří hvězdčovitě krystalky ve sklovité matrici pomalu chlazené strusky.

Obr. 23a. Dobře omezené krystaly olivínu vznikající při pomalém chladnutí taveniny.

Obr. 23b. Podlouhlé a mřížkovité krystaly olivínu poukazují na rychlé ochlazování taveniny.

SEZNAM TABULEK V TEXTOVÉ ČÁSTI

- Tab. 1. Analýza vzorků kambrických slepenců z vrchu Zavírka.
- Tab. 2. Chemické složení kamínku po hutnění olova.
- Tab. 3. Chemické složení míšně po tavně Pb rud, archeologický nález ze severního Turecka.
- Tab. 4. Analýzy vzorků strusek z lokality u Pílského potoka.
- Tab. 5. Kalibrace přístroje, analytické čáry prvků pro měření silikátů a oxidů pomocí EPMA.
- Tab. 6. Kalibrace přístroje, analytické čáry prvků pro měření sulfidů pomocí EPMA.
- Tab. 7. Výsledky celkové analýzy strusek.
- Tab. 8. Index viskozity spočítaný pro bohutínské strusky.
- Tab. 9. Výsledky rentgenové difrakční analýzy.
- Tab. 10. Kvalitativní EDS analýza úlomku uhlí ve vzorku strusky B12.
- Tab. 11. Vybrané mikrosondové analýzy olivínu v bohutínských struskách přepočítané na strukturní vzorce.
- Tab. 12. Vybrané mikrosondové analýzy pyroxenu v bohutínských struskách přepočítané na strukturní vzorce.
- Tab. 13. Vybrané mikrosondové analýzy živců v bohutínských struskách přepočítané na strukturní vzorce.
- Tab. 14. Vybrané mikrosondové analýzy spinelidů v bohutínských struskách přepočítané na strukturní vzorce.
- Tab. 15. Vybrané mikrosondové analýzy skla v bohutínských struskách.
- Tab. 16. Mikrosondové analýzy vybraných sulfidů.
- Tab. 17. Mikrosondové analýzy vybraných intermetalických sloučenin.

1. ÚVOD

Historické hutnické strusky jsou v současné době v geochemických oborech zkoumány ze dvou hlavních důvodů. Jedním z nich je negativní vliv ukládání strusek na životní prostředí. Na historických lokalitách, kde dříve probíhala hutnická činnost, se často nacházejí staré haldy strusek, které obsahují značný podíl těžkých kovů. Při zvětvávání se tyto kovy uvolňují do okolního prostředí a mohou způsobit kontaminaci (Kucha et al., 1996, Piatak et al., 2004 a další). Druhý důvod zájmu souvisí s archeologií, která často potřebuje interpretovat svoje nálezy. Různé druhy strusek, jež jsou poměrně hojně nalézány při archeologických výzkumech, nám mohou prozradit, jaký druh hutnické výroby na daném místě probíhal. Náročnějšími postupy analýzy můžeme také vyvodit mnoho dalších informací, které souvisely s technologií výroby (teploty tavení, přísady tavidel, efektivitu tavby). Moderní analytické metody, jako jsou například skenovací elektronová mikroskopie SEM, elektronová mikroanalýza (EPMA), rentgenová difrakční analýzy (XRD) a další, lze s úspěchem použít při analýze právě takových historických minerálních odpadů.

Tato diplomová práce pojednává o středověkých hutnických struskách ze 14.-15. století, které se nacházejí na lokalitě u vesnice Bohutín v oblasti Příbrami v Brdské vrchovině. Strusky vznikaly při tavně stříbrnosné rudy a jako v tehdejší době nevyužitelný produkt byly zanechány na místě v těsné blízkosti Pílského potoka, kde se dříve nacházela středověká huť (Huml a Studničná, 1984).

Práce se zabývá především chemickým a mineralogickým složením odebraných vzorků historických strusek ze zpracování Pb a Ag. Dále se práce pokouší stanovit teploty tavení v historické metalurgické peci na základě bodových analýz struskových skel, celkového chemismu strusek a studia neroztavených reziduí hlušiny, paliva či dalších přísad. Popisuje také krystalizační sekvence v historických struskách a rychlost chlazení struskové taveniny po odpichu ze středověké pece. Tyto výsledky jsou dále použity k rekonstrukci starých středověkých hutnických postupů zabývajících se zpracováním polymetalických rud s obsahem Pb a Ag.

2. PŘÍBRAMSKO, HISTORIE DOLOVÁNÍ A HUTNÍHO PRŮMYSLU

2.1. Geologie příbramské oblasti

Geomorfologicky můžeme zařadit studované území do celku Brdské vrchoviny a podcelku Příbramské pahorkatiny. Samotná lokalita se nachází nedaleko obce Bohutín v okrese Příbram. Toto území je poměrně složité svojí geologickou stavbou.

Příbramsko leží na hranici tepelsko-barrandienského bloku a středočeského oslabeného pásma. Geologickou stavbu ovlivňuje zejména značná intenzita tektonických projevů, předurčená křížením dvou hlubinných zlomů - klatovského a jáchymovského (Bambas, 1990). Prostor je budován horninami Barrandienu (pískovce, slepence, droby a jílovité břidlice) a středočeského plutonu (granitoidy), částečně i jílovského pásma (gabra, gabrodiority, metabazity). Kromě toho se na geologické stavbě Příbramska značně podílejí také žilná intruziva (Bambas, 1990).

Na Příbramsku se uplatňují tektonické směry SV-JZ, SZ-JV, S-J a do určité míry také Z-V. V geologické stavbě se nejvýrazněji projevuje směr SV-JZ, a to především celkovým směrem kontaktu středočeského plutonu s Barrandienem. Na hlavní zlomy směru SV-JZ jsou strukturně i prostorově vázána nejdůležitější rudní ložiska této oblasti, obě ložiska březohorského rudního revíru a příbramské uranové ložisko (Bambas, 1990).

Severní až severozápadní část Příbramska je budována soustavou těles svrchnoproterozoických a spodnokambrických hornin. Střídají se pásma břidličná a drobová. Jihovýchodní část buduje především komplex variských magmatitů, středočeský pluton, který vysílá směrem k SZ výběžky a menší doprovodná tělesa. Součástí je také jílovské pásmo, komplex vulkanických, vulkanosedimentárních a intruzivních hornin svrchnoproterozoického stáří. Západní část je tvořena rožmitálskou tektonickou krou. Je to soubor staropaleozoických hornin, obklopený výběžkem středočeského plutonu. Do západního okraje Příbramska zasahuje částečně také komplex svrchnoproterozoických hornin z Blovicka (Bambas, 1990).

Na Příbramsku existují velmi četná rudní ložiska i menší rudní výskyty. Jsou to ložiska a výskyty zlata, polymetalických rud se stříbrem, uranových rud, měděných rud a železných rud. Vesměs se jedná o žilná ložiska. Rudní ložiska jsou lokalizována v sedimentárních sériích Příbramska, ve středočeském plutonu, v rožmitálské kře i v jílovském pásmu. Na řadě ložisek se vyskytují uvedené typy rud společně (Bambas, 1990).

2.1.1. Březohorský rudní revír

Březohorský rudní revír leží na katastrech města Příbram a obce Bohutín. Skládá se z ložisek Bohutín a Březové hory. Rudní žíly revíru probíhají v kambriu příbramské synklinály, ve svrchním proterozoiku bohutínsko-rosovické elevace a v bohutínském tonalitu (obr. 1) (Bambas, 1990). Zrudnění je zde polymetalické se stříbrem, jedná se zejména o rudy Ag-Pb-Zn-Sb. Stříbro zde tvořilo asi 90 % všech zásob na Příbramsku (Bambas, 1990).

Stříbro – Ag

Hlavním nositelem stříbra byl na obou ložiskách galenit (obsahy od 0,2 – 0,8 %). Z komplexních sulfidů byl významným koncentrátorem a nositelem stříbra tetradrit ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), méně pak boulangerit ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$). Velmi důležité pak bylo ryzí stříbro a minerály stříbra. Zejména se uplatňoval pyrargyrit (Ag_3SbS_3), stefanit (Ag_5SbS_4), argentit (Ag_2S), andorit ($\text{PbAgSb}_3\text{S}_6$), diaforit ($\text{Pb}_2\text{Ag}_3\text{Sb}_3\text{S}_8$) a freislebenit (AgPbSbS_3). Dalším nezanedbatelným nositelem stříbra byl sfalerit (ZnS) (Bambas, 1990).

Olovo – Pb

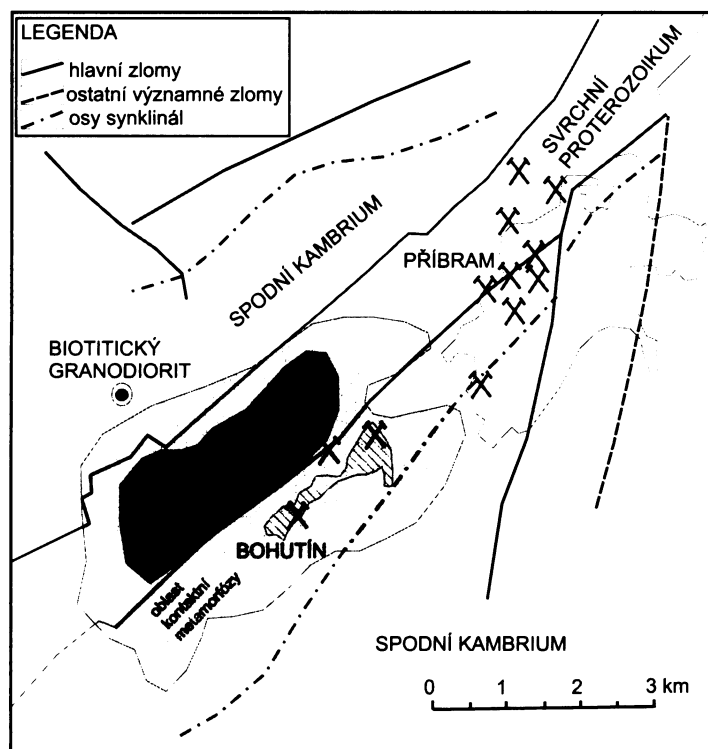
Nejdůležitějším nositelem olova byl galenit (PbS), při povrchu i sekundární minerály Pb. Dalšími nositeli byly některé komplexní sulfidy, zejména boulangerit, méně pak bournonit (CuPbSbS₃) (Bambas, 1990).

Zinek – Zn

Zinek byl obsažen hlavně ve sfaleritu, při povrchu i v sekundárních minerálech. Izominerální a anizominerální příměsi byly obsaženy v tetraedritu, chalkopyritu (CuFeS₂) a sideritu (FeCO₃) (Bambas, 1990).

Měď – Cu

Měď je na Příbramsku zastoupena v mnoha minerálech. Hlavními koncentratory a nositeli mědi byly tetraedrit, bournonit, chalkopyrit (CuFeS₂), dále také chalkozín (Cu₂S), covellin (CuS) a bornit (Cu₅FeS₄), celkem sporadické byly výskyty dalších minerálů Cu a ryzí mědi. Vzácným minerálem byl jalpait (Ag₃CuS₂) (Bambas, 1990).



Obr.1: Schematická geologická mapa, symbol kladívek označuje významné doly (podle Bambase, 1990)

2.2. Historie důlní činnosti do konce 18. století

Dějiny příbramského hornictví a hutnictví mají v této podbrdské oblasti bohatou historii. Podle archeologických výzkumů lze předpokládat, že již v mladší době železné (4.-1. století př.n.l.) zde Keltové v okolí Bohutína hledali ložiska stříbra, olova, mědi a železa. Pravděpodobně je i rýžování ryzího zlata podél říčky Litavky od Březových hor až k Bohutínu (Vurm, 2001).

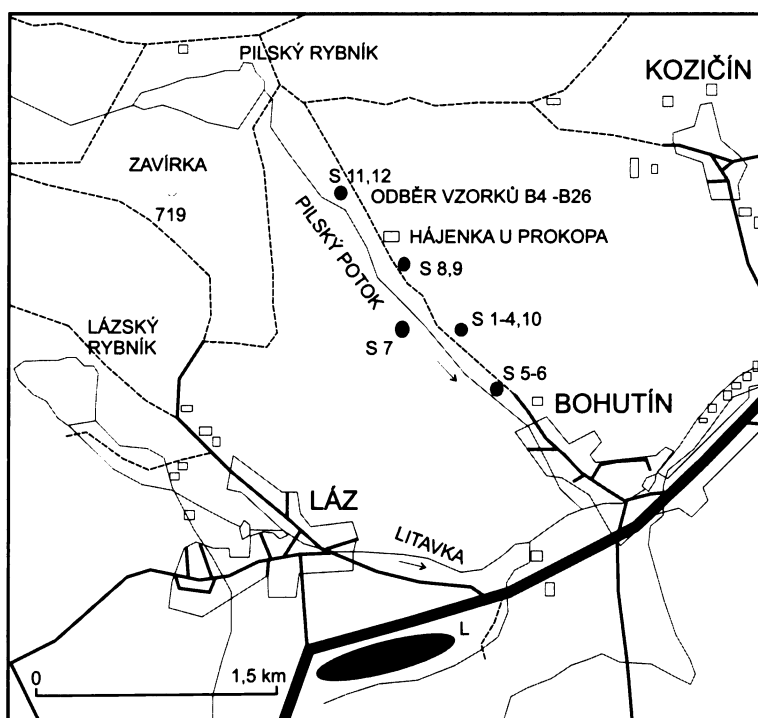
Na sklonku 12. a začátku 13. století došlo k hospodářskému rozvoji Evropy a to hlavně v zemědělském a řemeslném odvětví. S tím souviselo i obnovení hornictví na Příbramsku. Dokladem toho jsou i první písemné prameny, kdy roku 1311 pražský občan Konrád z Příbramě předává biskupu Janovi svoji huť v Příbrami (Bambas, 1990). Až do začátku 16. století se předpokládá přerušovaná těžba a zpracování rud zejména v oblasti Bohutína a Březových hor. Dokládá to i značná hloubka

těchto dolů, která dosahovala na začátku 16. století až 180 m (Bambas, 1990). V 16. století došlo k rozmachu dolování s maximem v letech 1550 -1567, kdy se hloubky dolů dostaly až k hranici 250 m. V letech 1550 až 1574 byly v březohorském revíru získány asi 4 tuny stříbra a za celé 16. století asi 11 tun (Bambas, 1990). Následný úpadek dolů trval od konce 16. století do konce 17. století. Výjimkou bylo obnovené dolování železných rud v okolí Příbrami v tomto období. K obnovení soustavné těžby stříbrných rud na březohorském ložisku došlo až začátkem 18. století. V roce 1772 přichází z Kutné Hory do Příbrami do funkce hormistra a huťmistra Jan Antonín Alis, který zavádí řadu technických a organizačních opatření. Přesto 18. století představuje doznívání živelné těžby, výběrové dobývání v poměrně malých hloubkách, které nemělo velký ekonomický význam. Následně 19. století je již moderní historií hutnické činnosti na Příbrami. Do konce 18. století bylo vyrobeno v březohorském rudním revíru (ložiska Březové hory a Bohutín) celkem 6 248 tun olova a 73 973 kg stříbra (Bambas, 1990).

2.2.1. Archeologický výzkum v březohorském revíru

Od roku 1967 probíhal v Čechách výzkum hornické archeologie a v roce 1980 započal výzkum starých hornických prací v okolí Bohutína v rámci zkoumání březohorského revíru. Byl rozdělen na tři lokality (obr. 2).

- 1) Oblast Pilského potoka v celé délce jeho toku
- 2) Okolí kóty Zavírka
- 3) Lázké jamky v pásmu rozsáhlých rýžovisek podél říčky Litavky



Obr.2: Schematická mapa archeologického výzkumu. Archeologické sondy S1-12, odběr vzorků B4-26 byl proveden blízko sondy S12, L – Lázké jamky (podle Humla a Studničná, 1984)

Oblast Pílského potoka

Důležitá je zejména oblast Pílského potoka, kde byly také odebrány vzorky pro tuto diplomovou práci. V lese cca 300 m za hájenkou „Prokop“ byly nalezeny hornické stařiny. Jednalo se o žlab s výdřevou a odvaly v okolí. Podle stratigrafických pozorování a nálezů bylo zjištěno, že těžba a hutnění rud obsahujících stříbro a barevné kovy zde probíhala v několika údobích od 13. do sklonku 15. století

(Kudrnáč, 1987). Nalezl se i vzorek stříbro-olovnaté rudy, který je z okolí znám pouze ze šachty Drkolnov-Lilka. Byly také provedeny analýzy strusek z místa nálezů (tab. 4) (Kudrnáč, 1987).

V průběhu terénních prací byly provedeny dvě sondy na tomto místě, sondy č. 11 a 12. V místě sondy č. 11 byla objevena výdřeva původně zpevňující dno a boky strouhy – náhonu. Na hladkém dně strouhy byl nános rozemleté strusky o mocnosti 20 – 60 cm, který překrývaly závaly z pozdějších dob. (Huml a Studničná, 1984).

Sonda č.12 provedená o 35 m dále objevila dřevěnou konstrukci, která tvořila základ srubu pro zařízení na mechanickou úpravu rudniny a strusky. Ve výplni byla nalezena keramika ze 14. – 15. stol. úlomky nedokonale hutněné strusky, tmavě šedé barvy s vlasovými „žilkami“ galenitu (Huml a Studničná, 1984).

Okolí kóty Zavírka (719 m.n.m)

Vrch Zavírka je zajímavý tím, že se zde nalézají mělké prohlubně připomínající kutací práce. Na západních svazích se dochovalo asi 150 hromádek kamení, vzájemně vzdálených 15 – 20 m. V sondách zaražených pod povrch hromádek kamení byli zastiženy alterované kambrické slepence prosycené limonitem. Analýza těchto slepenců ukázala velmi zajímavé obsahy kovů (tab.1).

Tab.1: Analýza vzorků kambrických slepenců z vrchu Zavírka, RD Přebram (Huml a Studničná,1984).

Prvek	Ag	Pb	Zn
vzorek č.1	10 mg/kg	1,3 %	0,18 %
vzorek č.2	28 mg/kg	1,61 %	0,12 %

Je možné že tato lokalita je spjata se středověkými hutnickými pracemi podél Pilského potoka (Huml a Studničná, 1984).

Lázské jamky

Podle archeologického průzkumu provedeného v roce 1982, zde byly zjištěny rozsáhlé rýžovnické práce datované do 14. až 16. století. Jednalo se o rýžování zlata, které časově probíhalo současně s hutnickými pracemi kolem Pilského potoka (Huml a Studničná, 1984).

Z archeologického výzkumu vyplývá, že již v polovině 13. století byla v oblasti u Pilského potoka jedna z nejstarších hutí na Přebramsku, která zpracovávala olovené stříbronosné rudy zřejmě z blízkého okolí.

2.3. Historická metalurgie

2.3.1. Technologie středověké metalurgie

Ve středověku byly metalurgické postupy již dobře známy a často byly používány i dosti složité postupy výroby (obr. 3). Znalost zolovňování a kupelace, dosud jediného ve středověku prokázaného postupu při získávání stříbra z barevných kovů, byla archeometalurgicky doložena na hutnických lokalitách od počátku středověku (Nováček, 2001). Samotný proces kupelace byl pravděpodobně objeven již mnohem dříve, kolem roku 4000 př.n.l. Důležité je si uvědomit, že v rané metalurgii se jen výjimečně dosahovalo teplot tavení 1300 až 1400 °C a často mnohem menší. Jako palivo bylo využíváno dřevo (výhřevnost prům. 18 000 kJ/kg) nebo vyrobené dřevěné uhlí, které má větší výhřevnost (prům. 30 000 kJ/kg). Použití uhlí je známo jen z Číny, kde bylo využíváno ve 4. stol. př.n.l. při hutnění železa (Bachmann, 1982). Materiál na výrobu pecí byl odebírán ze zdrojů v blízkém okolí, žádné speciální žáruvzdorné materiály nebyly používány.

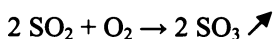
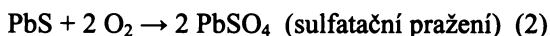
Obr.3: Nízké šachtové pece (Agricola, 1556)

Nízké šachtové pece (A,B); horní nádržka (C); spodní nádržka (D); sběr strusky v předpeci (F); chlazení strusky vodou (G); koš se dřevem (H); škrabadlo (I); pýchovač (L); tyč (M).



Pražení - oxidace

Olovnaté rudy je poměrně jednoduché redukovat. Kompletního roztavení je možné dosáhnout už za teplot kolem 1000 °C. Bod tání samotného olova je velmi nízký 328 °C. U nejdůležitější rudy galenitu (PbS) je však olovo přítomno jako sulfid, který se těžko tepelně zpracovává a redukuje na kov. Proto je nutné nejdříve pražením transformovat sulfid na síran nebo oxid. To je možné provést buď samostatně předpražením rudy na odděleném místě nebo v oxidační části šachtové pece. Reakce podle kterých tento proces probíhá jsou následující (Bachmann, 1982):

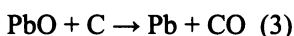


Oxidace galenitu na oxid olovnatý probíhá za teplot kolem 200 – 450 °C (Beránek et al., 1984).

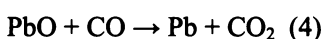
Redukce

Základem redukce je získat ze sloučenin oxidů a síranů čistý kov. Oxidy kovů jsou poměrně stabilní i při zvyšování teploty a proto je užíváno k redukcí C a CO. Ve středověku bylo využíváno dřevo a dřevěné uhlí jako palivo a zároveň sloužilo jako redukční prvek. Potřebný kyslík pro zvýšení teploty byl vháněn koženými měchy.

Přímá redukce probíhá za teplot kolem 1000 °C dle reakce (Beránek et al., 1984):



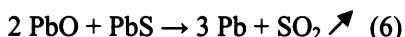
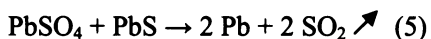
Nepřímá redukce probíhá za teplot od 500 °C dle reakce (Beránek et al., 1984):



V případě hůře pražitelných rud (např.: rudy s vysokým podílem sfaleritu a malým obsahem olova) se při pražení neodstranila veškerá síra vázaná v rudě, a tak vznikalo velké množství kamínku a málo olova, které by mohlo vázat stříbro. Ztráty stříbra do kamínku byly obrovské. Z těchto důvodů byl v Příbrami zaveden v první polovině 16. století proces zolovňování stříbra (Vurm, 2001).

Zolovňování spočívalo v přidávání čistého olova nebo olovených rud do vsázky v peci. Zvýšení obsahu olova ve vsázce mělo vliv na zvýšení teploty v peci, a tím i na dokonalejší oddělování kamínku od strusky. Vznikala tedy olovem chudší struska (Vurm, 2001).

Přidáním Pb nebo PbS do vsázky v peci probíhá reakce při níž se získává olovo s příměsí dalších kovů, které do roztaveného olova přecházejí (Ag, Cu) (Bachmann, 1982):



Kupelace

Po redukčním tavení následoval proces kupelace, při kterém se získávalo stříbro ze slitiny olova a stříbra. Olovo se stříbrem bylo vloženo do sháněcí pece (obr. 4), kde se postupně rozešlo a na jeho povrch byl přiveden vzduch z měchů. Na povrchu vznikala výrazně žlutá klenka (PbO), která byla lehčí než stříbro a odváděla se v tekutém stavu pryč, nebo byla stahována tyčemi. Postupným přidáváním olova a stahováním klenky se sháněcí pec naplnila stříbrem. To bylo po té zchlazeno nejdříve horkou a poté studenou vodou (Vurm, 2001).



Obr.4: Sháněcí pec pro výrobu stříbra (Agricola, 1556)

Kupelace byla velmi efektivní technika při oddělování olova od stříbra. V antických stříbrných předmětech je obsah až 98 % Ag. Často byla však tato hodnota nižší, na začátku 19. století byla v Příbrami metodou kupelace dosahována čistota asi 88 % Ag (Vurm, 2001).

2.3.2. Tavidla a produkty tavení

Při vlastní tavbě rud olova vznikají tři základní fáze, které se od sebe gravitačně separují. Je to silikátová struska, která tvoří největší objem a zároveň je nejlehčí, kamínek tvořící střední část a nejtěžší olovo do kterého přechází stříbro. Podle účinnosti pražení a podmínek při tavbě se vytváří větší či menší zastoupení jednotlivých produktů.

Tavidla

Každá tavenina má specifickou hustotu, která je závislá na chemickém složení původní suroviny (руды) a teplotě tavení. Některé oxidy přispívají k nárůstu viskozity (SiO_2 , Al_2O_3) a některé viskozitu snižují (CaO , FeO , MnO , Na_2O , K_2O), z jejich poměru lze vypočítat index viskozity, který popisuje, jak moc byla struska a tedy i tavenina viskózní. Výpočet podle Bachmanna (1982) je následující:

$$K_v = \frac{\sum \text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\sum \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} \quad (\text{váh. \%}) \quad (7)$$

Čím menší je hodnota K_v , tím viskóznější byla strusková tavenina. Průměrně by se měl K_v pohybovat v rozmezí hodnot 0,5 – 1,0. Viskozita samozřejmě závisí hlavně na teplotě tavení. Musíme si však uvědomit, že ve středověku bylo dosahováno maximálních teplot kolem 1300 – 1400 °C (Bachmann, 1982). Řešením tedy bylo přidat do taveniny látku (tavidlo), která by snížila viskozitu strusky a tím umožnila efektivnější oddělení kovu od strusky. Přidávání tavidla mělo tedy dva účely:

- 1) Snížit viskozitu strusky a zlepšit proces odměšení kovu od strusky.
- 2) Snížit bod tání systému.

Do některých rud nebylo potřeba přidávat jakákoli tavidla, protože chemické složení vedlo již k dokonalému roztavení (ruda obsahovala příměs tavidla). Nejčastějšími tavidly, které se používaly byly oxidy železa a manganu, vápenec (CaCO_3), křemen (SiO_2) a občas fluorit (CaF_2) (Bachmann, 1982). Agricola (1556) doporučuje i další přísady jako PbO , galenit (PbS), výškrabky zbytků strusky z pece, sodu (Na_2CO_3), ledek (KNO_3), pálený kamenec (hydratovaný síran hlinito-draselný), vitriol modrý, zelený, bílý (skalice modrá, zelená, bílá), sůl, písek nebo tufový vápenec. Některé práce ze středověké metalurgie Cu, Pb a Ag uvádějí používání vápence (obsahy CaO ve strusce jsou pak až 20,34 váh. %) (Manasse a Mellini, 2002b), oproti tomu u bohutínských strusek byly obsahy malé (CaO 3,23 váh. %) a proto nebylo používání vápence prokázáno (Ettler, 2000). Zajímavé je přidávání Ba v podobě BaSO_4 , které je prokázáno rozborem strusek ze 13.-14. stol. v saském Krušnohoří (Eckstein et al., 1994). Baryum výrazně zvyšovalo efektivitu tavby, snižovalo bod tání, snižovalo viskozitu strusky a vytěsňovalo olovo se stříbrem ze silikátových sloučenin, čímž zamezovalo úniku kovů do strusky (Nováček, 2001).

Kamínek

Kamínek je sulfidický odpadový materiál, který do sebe váže většinu síry přítomné ve vsázce a je společně se struskou zanechán v blízkém okolí hutě. V zásadě je kamínek tvořen hlavně (Ettler a Johan, 2003):

- sulfidy [galenit (PbS), wurtzit (ZnS), pyrotin (Fe_{1-x}S), bornit (Cu_5FeS_4), digenit ($\text{Cu}_{9+x}\text{S}_5$)]
- arsenidy [löllingit (FeAs_2), koutekit ($\text{Cu}_{5-x}\text{As}_2$), nikelín (NiAs)] a dalšími intermetalickými sloučeninami [breithauptit (NiSb), Ni_3Sn_2 , Cu_2Sb]
- ryzími kovy (Pb, Sb, Cu)

Obsahy prvků v kamínku mohou různě kolísat podle podmínek hutnění rudy, příklad (tab. 2).

Tab.2: Chemické složení kamínku po hutnění olova (Beránek et al, 1984).

Prvek	S	Fe	Cu	Ni	Pb	Zn
%	20	24	11	3	15	8

Pokud byla ruda špatně nebo nedokonale předpražena, byl obsah sulfidů kovů vysoký. Sulfidy se dále neredukovaly a výsledkem bylo velké množství kamínku, špatně odměšená struska bohatá na olovo a málo čistého olova se stříbrem. Takto vzniklý kamínek byl velmi bohatý na kovy a mohl být opět znovu přetaven, což bylo také často využíváno (Vurm, 2001).

Míšeň (speiss)

Kromě kamínku vznikala při tavbě polymetalických rud takzvaná míšeň. Míšeň je směs intermetalických sloučenin arsenu a železa nebo mědi. Míšeň je nemísitelná s kamínkem, struskou i s kovy. Často obsahuje i další prvky: Ni, Co, Pb, Sb, Sn (tab. 3). Teplota tavení míšně se pohybuje

okolo 1000 °C. Pro svoji specifickou hustotu většinou klesá na rozhraní strusky a kamínku, nebo a to je častěji, je pro svoje malé množství dispergována ve strusce (Beránek et al., 1984).

Tab.3: Chemické složení míšně po tavbě Pb rud, archeologický nález ze severního Turecka, (Bachmann, 1982).

Prvek	Cu	Ag	Pb	Bi	As	Sb	Fe	Co	Ni	Zn	Sn
Cu – bohatá míšeň %	51,7	0,175	35,2	1,6	2,7	3,3	1,6	0,2	0,3	1,8	1,4
Fe – bohatá míšeň %	25,8	0,085	16,7	-	11,0	13,5	22,7	1,1	1,6	3,3	4,1

3. CHEMISMUS A MINERALOGIE HISTORICKÝCH METALURGICKÝCH STRUSEK

3.1. Variabilita v chemickém složení

Chemickému a mineralogickému složení historických strusek byla již v minulosti věnována značná pozornost a to především v zahraničí (např. Mahé-Le Carlier et al., 2000, Manasse et al., 2001, Manasse a Mellini, 2002b). Jednak jsou studovány z důvodů archeologických, kdy lze ze strusek zjistit mnoho důležitých informací o technologii tavby a také z důvodů environmentálních, kdy strusky mohou být potencionálním ekologickým rizikem (Lottermoser, 2002, Piatak et al., 2004, Parsons et al., 2001).

Strusky vznikají jako odpadní produkt při tavení zdrojové rudy při teplotách kolem 1300°C. Z mineralogického hlediska jsou tvořeny především sklem, které tvoří základní matici a vyplňuje prostory mezi jednotlivými zrny ostatních fází. Ze silikátové taveniny krystalizují zejména Ca-Fe silikáty a aluminosilikáty jako melilit, klinopyroxen, olivín a jeho formy, oxidy jako wüstit, magnetit, hematit či spinel. Metalické sloučeniny, mezi které patří v tomto případě zejména sulfidy Pb, Zn, arsenidy, slitiny kovů i ryzí kovy se oddělují od silikátové taveniny a tvoří směs zvanou kamínek (Ettler a Johan, 2003). Část kamínku je rozpuštěná v podobě drobných mikrometrických kapiček v základní sklovité matrix, část gravitací dekantuje pod roztavenou strusku na dno taveniny a vytváří masivní kamínek (Ettler, 2000).

Strusky však nejsou tvořeny pouze fázemi, krystalizujícími z roztavené zdrojové rudy. Zvláště při historických tavnách se díky malým teplotám neroztavila všechna ruda dokonale, a proto můžeme najít ve strusce zbytky natavených, či vůbec neroztavených zrn zdrojové rudy. Ta pak mohou být vodítkem k původnímu zdroji těžené rudy. Chemismus je dále ovlivněn přidávanými tavidly a struskotvornými přísadami. Často se může ve strusce objevit materiál přímo z tavicí pece, například vyzdívka, kousky cihel, vymazávací jíly. Strusky obsahují samozřejmě i zbytky paliva, převážně dřevěného uhlí a také popelu. Na konečném mineralogickém a chemickém složení se podílí fyzikálně-chemické podmínky, za kterých byla struska vytvořena. Jsou to hlavně podmínky při tavně jako dosažená teplota, přívod vzduchu, rozměry tavicí pece, doba setrvání strusky v peci, podmínky chladnutí a nakonec proces zvětvávání, který je závislý na čase, podnebí a způsobu uložení (Bachmann, 1982).

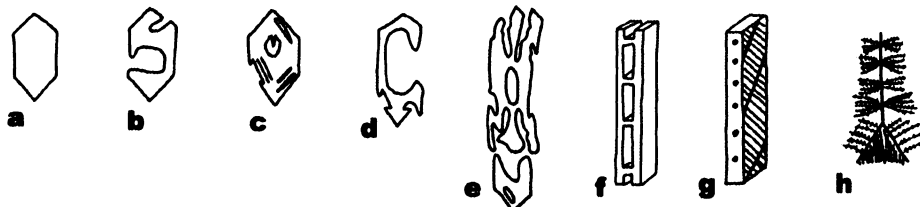
3.2. Mineralogické složení historických metalurgických strusek

3.2.1. Silikátové fáze

Olivín

Mikroskopické studium strusek ukazuje, že olivín je nejčastějším minerálem krystalizujícím z taveniny, který se ve struskách vyskytuje. Krystalizuje buď hned na začátku krystalizace, nebo jako poslední v sekvenci, kde pak vyplňuje mezery mezi již vykrystalizovanými zrny ostatních minerálů (Ettler et al., 2001). Nejčastější krystalizační schéma pro bohutínské strusky je uváděno jako olivín → sklo (Ettler, 2000). Při krystalizaci z taveniny vytváří olivín mnoho různých velikostí a tvarů krystalů. Donaldson (1976) ve své práci uvádí, že právě tvar a velikost krystalů olivínu jsou závislé na rychlosti chladnutí taveniny a v zásadě nejsou závislé na původním složení taveniny. Se zvyšující se ΔT (zvyšující se rychlostí chladnutí taveniny) je možné popsat tvary krystalů olivínu následovně (obr. 5): mnohostěnná, dobře omezená zrna → porfyrická („hopper“) nebo rovnoběžná propojená zrna → prodloužená porfyrická zrna nebo rovnoběžná propojená zrna → větvičkovité dendrity → náhodně orientovaný řetězový habitus → rovnoběžný řetězový habitus → mřížkovité krystaly → dendrity v podobě listu nebo peříčka (Donaldson, 1976). Platí tedy, že krystalizace, která probíhá blízko bodu tavení, představuje rovnovážnou krystalizaci (malá změna teploty za čas $\Delta T = 0-20^\circ\text{C}$), při které

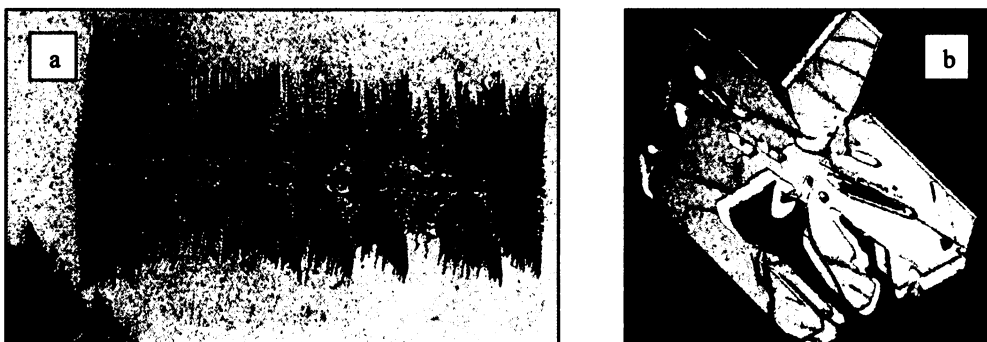
vznikají dobře omezená zrna olivínu (obr. 6-b). Velmi rychlé ochlazování strusky (velká změna teploty za čas $\Delta T = 20-100\text{ }^{\circ}\text{C}$), vede k nerovnovážné krystalizaci, při které vznikají zrna řetězového, jehličkovitého a mřížkovitého tvaru. Pokud je rychlost ochlazování ještě vyšší (změna teploty za čas $\Delta T > 100^{\circ}\text{C}$) vznikají olivíny připomínající strukturou peříčko (obr. 6-a) (Donaldson, 1976).



Obr.5: Tvary krystalů olivínu při různých rychlostech chladnutí strusky - experiment, a) dobře omezený krystal $0-5^{\circ}\text{C/h}$, b) porfyrický („hopper“) olivín $2-5^{\circ}\text{C/h}$, $\Delta T = 10^{\circ}\text{C}$, c) porfyrický olivín 7°C/h , $\Delta T = 20^{\circ}\text{C}$, d) porfyrický olivín 15°C/h , $\Delta T = 30^{\circ}\text{C}$, e) prodloužený porfyrický krystal 40°C/h , $\Delta T = 50^{\circ}\text{C}$, f) řetězovitý habitus, v průřezu tvar H 80°C/h , $\Delta T = 80^{\circ}\text{C}$, g) mřížkovité krystaly 300°C/h , $\Delta T = 140^{\circ}\text{C}$, h) dendritická struktura připomínající tvarem peříčko 1450°C/h , (Donaldson, 1976).

Rychlost chladnutí taveniny má také dopad na obsahy Ca v krystalech olivínu. Pomalé ochlazování taveniny vede ke krystalizaci větších zrn prvotních silikátů (melilit, klinopyroxen) a následně ke tvorbě malých lištovitých krystalů olivínu chudých na vápník (8 váh. % CaO) (Ettler et al., 2001). Naopak velmi rychlé ochlazování taveniny vede k tvorbě malých zrn melilitu a klinopyroxenu a následné krystalizaci olivínu bohatého na vápník (10-27 váh. % CaO), který pak vyplňuje větší prostor (Ettler et al., 2001).

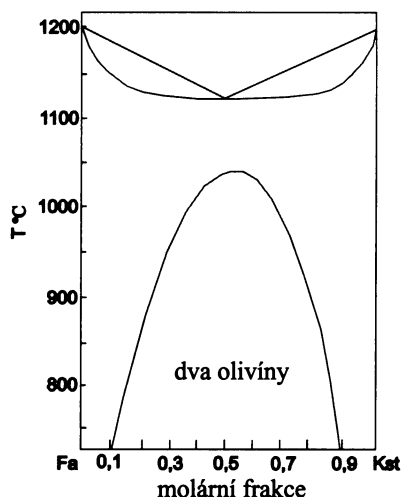
Mikrosondové analýzy ukazují, že olivín se vyskytuje v chemicky rozdílných modifikacích přecházejících od fayalitu (Fe_2SiO_4) ke kirschsteinitu (CaFeSiO_4) a může obsahovat až 27,48 váh. % CaO (Ettler et al., 2001). Z fázového diagramu fayalitu a kirschsteinitu vyplývá, že složky nejsou neomezeně mísitelné (obr. 7). Při krystalizaci tak mohou vznikat dva nebo jeden typ olivínu. Manasse a Mellini (2001) uvádějí, že v tavenině chudé na Ca krystalizuje z taveniny jen jeden typ olivínu (fayalit). V tavenině, která je nabohacená o Ca mohou jednodušeji vznikat dva typy olivínů (fayalit a kirschsteinit). Manasse a Mellini (2001) dokládají na historických italských struskách, že při průměrném obsahu 11,71 váh. % CaO vznikají fayalit a kirschsteinit, naopak ve struskách chudších na Ca při průměrném obsahu 6,32 váh. % CaO vzniká pouze fayalit.



Obr.6: Fotografie z optického mikroskopu, a) krystal olivínu připomínající peříčko vznikl při velmi rychlém ochlazování taveniny (1450°C/h), jeho délka je 1,3 mm, b) porfyrický („hopper“) krystal olivínu vznikl při pomalém chladnutí taveniny (3°C/h), jeho délka je 0,8 mm (Donaldson, 1976).

Složení olivínu se dá vyjádřit třemi koncovými členy: larnit (Ca_2SiO_4), forsterit (Mg_2SiO_4) a fayalit (Fe_2SiO_4) + tefroit (Mn_2SiO_4). Olivín je velmi často koncentrátorem Zn (až 6,28 váh. % ZnO). Zinek (iontový poloměr 0,74 Å) zastupuje ve struktuře olivínu Fe (iontový poloměr 0,76 Å) (Ettler et al., 2001). Oproti tomu Manasse a Mellini (2001) uvádějí o něco nižší koncentrace Zn ve fayalitu (až 3,40 váh. % ZnO). Bachmann (1982) udává maximální koncentraci Zn ve fayalitu na 9 váh. % ZnO, po překročení tohoto limitu začínají vznikat krystaly willemitu (Zn_2SiO_4). Další autoři uvádějí zastupování zinku za hořčík ve forsteritu (Segnit a Holland, 1965). Olivín obsahuje také v porovnání s jinými silikáty více Mn.

Obr. 7: Fázový diagram systému fayalit (Fa) a kirschsteinit (Kst) (podle Mukhopadhyay a Lindsley, 1983).



Pyroxen

Pyroxeny jsou častými minerály krystalizujícími v metalurgických struskách. Nejčastěji krystalizují klinopyroxeny blízké hedenbergitu ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$) a diopsidu ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) (Piatak et al., 2004, Manasse a Mellini, 2002b, Sáez et al., 2003). Výskyt klinopyroxenů dokládá pomalejší chladnutí strusky (Ettler et al., 2001). Při pomalém chladnutí tvoří klinopyroxeny dobře omezené krystaly. V procházejícím světle mají nazelenalou až hnědozelenou barvu.

Složení klinopyroxenu se dá vyjádřit těmito členy: wollastonit ($\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), klinoenstatit ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) a klinoferrosilit ($\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) (Morimoto, 1989). Ettler et al. (2001) zjistili poměrně proměnlivé chemické složení klinopyroxenů, Fe (18,91-26,14 váh. % FeO), Al (4,73-11,20 váh. % Al_2O_3) a Mg (0,19-2,41 váh. % MgO), naopak Ca vykazoval rovnoměrné zastoupení (20,59-22,62 váh. % CaO). Piatak et al. (2004) uvádějí klinopyroxeny blízké hedenbergitu s podstatným zastoupením Al (až 7,57 váh. % Al_2O_3). Taktéž Sáez et al. (2003) popisují klinopyroxeny odpovídající chemickým složením hedenbergitu až diopsidu se zastoupením Al (až 7,60 váh. % Al_2O_3). Mezi dalšími kovy v klinopyroxenech uvádějí Ettler et al. (2001) Pb (až 0,20 váh. % PbO) a Zn (až 3,12 váh. % ZnO).

Melilit

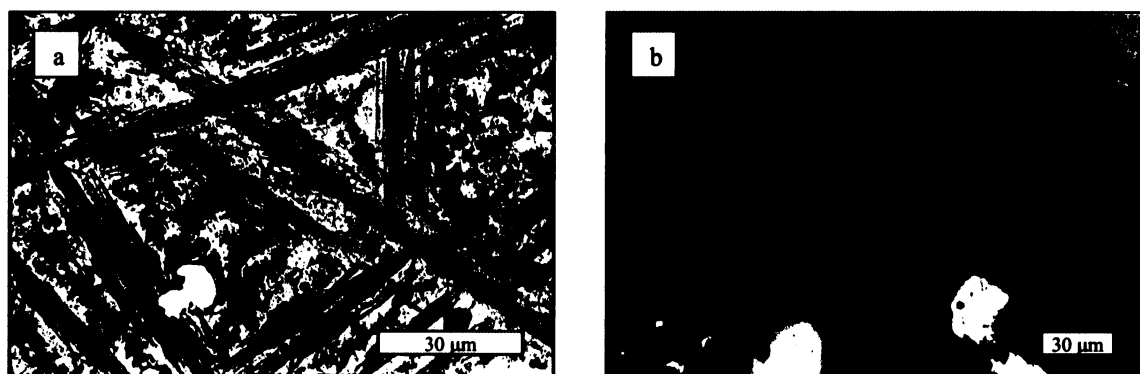
Melilit se často vyskytuje ve sklovitých materiálech jako jsou bazické lávy, hutnické strusky nebo také v některých meteoritech. V hutnických struskách vytváří nepravidelné dendrity hvězdicovitého či jehličkovitého tvaru nebo idiomorní vyrostlice čtvercového průřezu. Krystalizuje z taveniny, která má dostatečný obsah vápníku. První mineralogické analýzy bohutínských strusek ukázaly, že vzhledem k tomu, že nebylo prokázáno přidávání vápence do vsázky, se melilit v těchto materiálech nevyskytuje (Ettler, 2000). V procházejícím světle je bezbarvý a ve zkřížených nikolech vykazuje nízké interferenční barvy.

Melilit má obecný vzorec $(\text{Ca},\text{Na},\text{K})_2(\text{Mg},\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7$. Chemické složení je dáno následujícími koncovými členy: sodný melilit ($\text{NaCaAlSi}_2\text{O}_7$), gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), ákermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$), železnatý ákermanit ($\text{Ca}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$) a hardystonit ($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$) (Bachmann, 1982). Do

struktury melilitu se váží těžké kovy jako Zn (až 7,08 váh. % ZnO), Pb (až 6,32 váh % PbO), nebo také Ba (až 5,34 váh % BaO) (Kucha et al., 1996).

Sklo

Sklo v hutnických struskách tvoří především základní matici, která vyplňuje prostory mezi zrny ostatních fází, zejména silikátů a oxidů. Mikrosondové analýzy ukazují, že se sklo liší svým chemickým složením podle toho, kde k tuhnutí skla docházelo. Můžeme tak rozlišit na sklo meziprostorové (intersticiální, matricové, reziduální), které tuhlo jako poslední fáze v mezerách mezi krystaly ostatních fází (obr.8-a) a na sklo povrchové chladnoucí velmi rychle bez krystalizace dalších fází (Ettler, 2000, Piatak et al., 2004). Sklo povrchové je často výrazně zbarveno od žluté po hnědožlutou a je v něm možno pozorovat tečení v podobě barevných pásů (obr.8-b).



Obr.8: Fotky z optického mikroskopu (procházející světlo), a) sklo meziprostorové (světlé) mezi podlouhlými krystaly olivínu a opaknými spinely, b) sklo povrchové s viditelnými barevnými pásy a drobnými mikroinkluzemi sulfidů (černé body).

Ettler et al. (2001) uvádějí chemické složení skla SiO_2 (32,81-42,52 %), FeO (11,40-42,52 %), CaO (9,72-33,08 %), Al_2O_3 (2,56-14,10 %), MnO (0,05-5,43 %), MgO (0,01-3,07 %), Na_2O (0,12-2,75 %), K_2O (0,15-3,50 %). Typické sklo obsahuje průměrně ZnO (5,00 váh. %, někdy až 9,80 váh. %) a PbO (do 3,72 váh. %). Parsons et al. (2001) dokládá na struskách po tavbě měděných rud z 19. století obsahy PbO v meziprostorovém skle až 59 váh. % (průměrně 34 váh. %). Ettler et al. (2001) a Piatak et al. (2004) poukazují na rozdílné chemické složení meziprostorového a povrchového skla. Meziprostorové sklo bývá nabohacené o Na, K, Pb a ochuzené o Mg, Fe oproti sklu povrchovému.

V bohutínských struskách obsahuje sklo často submikroskopické inkluze sulfidů, jenž jsou nemísitelné se silikátovou taveninou (obr.8-b).

3.2.2. Oxidické fáze

Spinel

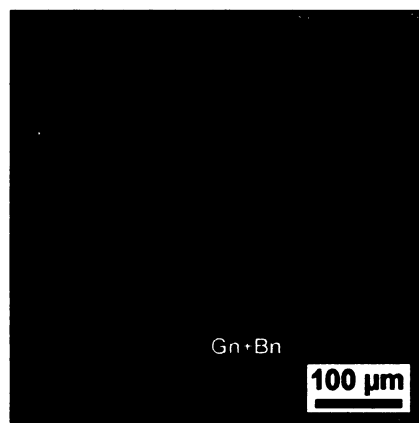
Oxidy spinelového typu jsou první fází, která krystalizuje s vysokoteplotních struskových tavenin. Tvoří zonální krystaly čtvercového průřezu. Obecně se dají spinely vyjádřit vzorcem $(\text{Zn,Mg,Fe})(\text{Fe,Al,Cr,Ti,Si})_2\text{O}_4$. Ettler et al. (2001) uvádějí složení spinelidů blízké řadě hercynitu (FeAl_2O_4) - gahnitu (ZnAl_2O_4) a franklinitu (ZnFe_2O_4) - magnetitu ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) s obsahem Al_2O_3 (až 38,99 váh. %) a ZnO (19,91 váh. %). Podobné obsahy Zn ve spinelech byly pozorovány v německých struskách pocházejících z metalurgie olova (až 19,62 váh. % ZnO) (Chaudhuri a Newesely, 1993). Zonálnost krystalů spinelu se projevuje v rozdílném chemickém složení. Piatak et al. (2004) poukazují na obohacení středu o Cr a okrajů spinelu o Al a Fe. Kucha et al. (1996) uvádějí na struskách z Belgie zonálnost spinelů, kde jádro bylo obohacené o Cr a V, střední část o Al a vnější část krystalů o Fe a Ti.

3.2.3. Sulfidy a další sloučeniny kovů

Kovy ve formě sulfidů, arsenidů a dalších intermetalických sloučenin nebo v ryzí formě byly pozorovány v mnoha pracích zabývajících se studiem strusek po hutnění kovů (např.: Ettler a Johan, 2003, Parsons et al., 2001, Piatak et al., 2004, Manasse a Mellini, 2002a). Ettler a Johan (2003) uvádějí, že sulfidy a další sloučeniny kovů jsou přítomné ve struskách v několika různých formách. 1) ryzí kovy s příměsemi, 2) kamínek („matte“), 3) míšeň („speiss“). Ve struskách se mohou vyskytovat buď v podobě mikrometrických (1-300 μm) kapiček roztroušených v silikátové tavenině nebo jako masivní materiál oddělený od zbytku strusky dekantací na dno taveniny. Vznik kamínku a míšně v tavenině je podmíněn dostatkem síry (vznik kamínku) a As, Sb (vznik míšně) v peci při tavení (Ravitz a Fisher, 1936).

Sulfidy

Galenit (PbS) je uveden Ettlerem a Johanem (2003) jako nejčastější sulfid ve struskách po hutnění olovených rud. V kamínku je přítomný v podobě oválných krystalů nebo v odmišných texturách (myrmekitech) spolu s bornitem, digenitem a koutekitem. V chemickém složení odpovídá empirickému vzorci $(\text{Pb}_{0,98}\text{Sn}_{0,02}\text{Cu}_{0,03})_{1,03}\text{S}_{1,00}$. Zvýšené koncentrace Cu (až 1,67 váh. %) byly naměřené v prvních vzorcích středověkých bohatých strusek (Ettler, 2000). Kucha et al. (1996) popisuje výrazně nižší koncentrace Cu (0,18-0,52 váh. %). *Wurtzit* (ZnS) je hexagonální, dimorfní s kubickým sfaleritem (ZnS). Ettler a Johan (2003) zjistili pomocí elektronové mikroanalýzy wurtzit obohacený o Fe, odpovídající empirickému vzorci $(\text{Zn}_{0,78}\text{Fe}_{0,21})_{0,99}\text{S}_{1,00}$. Chaudhuri a Newesely (1993) vysvětlují obsah Fe ve wurtzitu v izomorfní substituci FeS a ZnS při jejich vzniku. *Pyrhotin* (Fe_{1-x}S) je častým sulfidem objevujícím se ve struskách. Vyskytuje se často s wurtzitem v myrmekitu (Ettler a Johan, 2003). Může být navíc koncentrátorem As, Sb nebo Cu (Kucha et al., 1996). *Bornit* (Cu_5FeS_4) se často nachází v charakteristické formě myrmekitu (obr. 9) společně s galenitem. Kucha et al. (1996) vysvětlují vznik takového myrmekitu jako odmišení z monosulfidického pevného roztoku (MSS – monosulfide solid solution) během procesu chladnutí strusky.



Obr.9: Obrázek ze skenovacího elektronového mikroskopu, myrmekit galenitu (Gn) a bornitu (Bn) vznikající jako eutektikum při solidifikaci systému Cu-Pb-Fe-S (Ettler a Johan, 2006).

Digenit ($\text{Cu}_{9+x}\text{S}_5$) byl Ettlerem a Johanem (2003) pozorován jen v kamínku velmi obohaceném o Cu. Údaje z elektronové mikroanalýzy odpovídají stechiometrickému vzorci $(\text{Cu}_{9,35}\text{Fe}_{0,15})_{9,50}\text{S}_{5,00}$. Dalším pozorovaným minerálem byl *cubanit* (CuFe_2S_3).

Arsenidy a další intermetalické sloučeniny

Löllingit (FeAs_2) byl Ettlerem a Johanem (2003) pozorován ve velkých kovových kapičkách roztroušených v silikátové tavenině. Zjištěné koncentrace Ni a Sb v löllingitu lze vysvětlit substitucí

v krystalové mřížce (löllingit je izostrukturní s NiSb_2). *Koutekit* ($\text{Cu}_{5-x}\text{As}_2$) je výrazný svým namodralým zbarvením. Ettler a Johan (2003) uvádějí chemické složení odpovídající $(\text{Cu}_{5,25}\text{Ni}_{0,01})_{5,26}(\text{As}_{1,95}\text{Sb}_{0,05})_{2,00}$. *Breithauptit* (NiSb) je podle Ettlera a Johana (2003) nejčastějším nositelem Ni v metalurgických kamíncích. Mikrosondové analýzy ukazují v breithauptitu příměsi dalších prvků jako Cu, Fe, As, Sn. *Nikelín* (NiAs) byl pozorován Ettlerem a Johanem (2003) v podobě hvězdicovitých krystalů nebo na hranicích mezi sulfidickým kamínkem a olovenou taveninou. Cu_2Sb vytváří hypidiomorfní krystaly v sulfidickém kamínku. Zjištěné chemické složení odpovídá $(\text{Cu}_{1,88}\text{Sn}_{0,02})_{1,90}(\text{Sb}_{0,93}\text{As}_{0,07})_{1,00}$. Časté je vzájemné zastupování $\text{As} \leftrightarrow \text{Sb}$ a $\text{Sn} \leftrightarrow \text{Cu}$ (Ettler a Johan, 2003).

Ryzí kovy

Ryzí kovy jako Pb a Sb se vyskytují často s příměsemi dalších kovů. Ettler a Johan (2003) uvádějí Pb obohacené o Sb (3-4 at. %). Ryzí Sb naopak obsahuje stopové koncentrace As (až 6 at. %), Sn (až 3 at. %) a Pb (kolem 2 at. %). Dalším prvkem vyskytujícím se v ryzí formě může být Cu. Ettler a Johan (2003) popisují jen vzácné výskyty ryzí Cu, která tvoří malé inkluze nacházející se ve strusce často v malých dutinkách (bublinách). Naopak ve struskách po hutnění mědi se nacházejí masivnější kapičky mědi roztroušené v matici strusky (Sáez et al., 2003).

3.3. Chemické analýzy bohatínských strusek

V rámci archeologického výzkumu podél Pilského potoka byly v roce 1980 odebrány vzorky strusek a hornin z kovaných archeologických sond. Následně byly vzorky analyzovány v Centrálních laboratořích Černošice, Geindustrie n.p. Praha (tab. 4) (Huml a Studničná, 1984). V roce 1998 navštívil lokalitu za hájenkou Prokop u Pilského potoka Vojtěch Ettler, který zde odebral vzorky středověkých strusek, které částečně zpracoval v rámci svojí doktorské práce. Jejich celková chemická analýza je uvedena v tabulce (Ettler, 2000) (tab. 4). Koncem roku 1999 pracovníci Kovohutí Příbram a.s. odebrali v těchto místech několik vzorků strusky deskovitého tvaru (Vurm, 2001) (tab. 4).

Tab.4: Analýza vzorku strusky: 1 – struska z lokality u Pilského potoka, LOI – ztráta žháním (Ettler, 2000), 2 – struska deskovitého tvaru z okolí Pilského potoka, * - jen Pb, Kovohutě Příbram (Vurm, 2001), 3 – struska ze sondy č.12 odebraná při archeologickém výzkumu v roce 1980, * - přepočten na oxidy, Geindustrie n.p. Praha (Huml a Studničná, 1984).

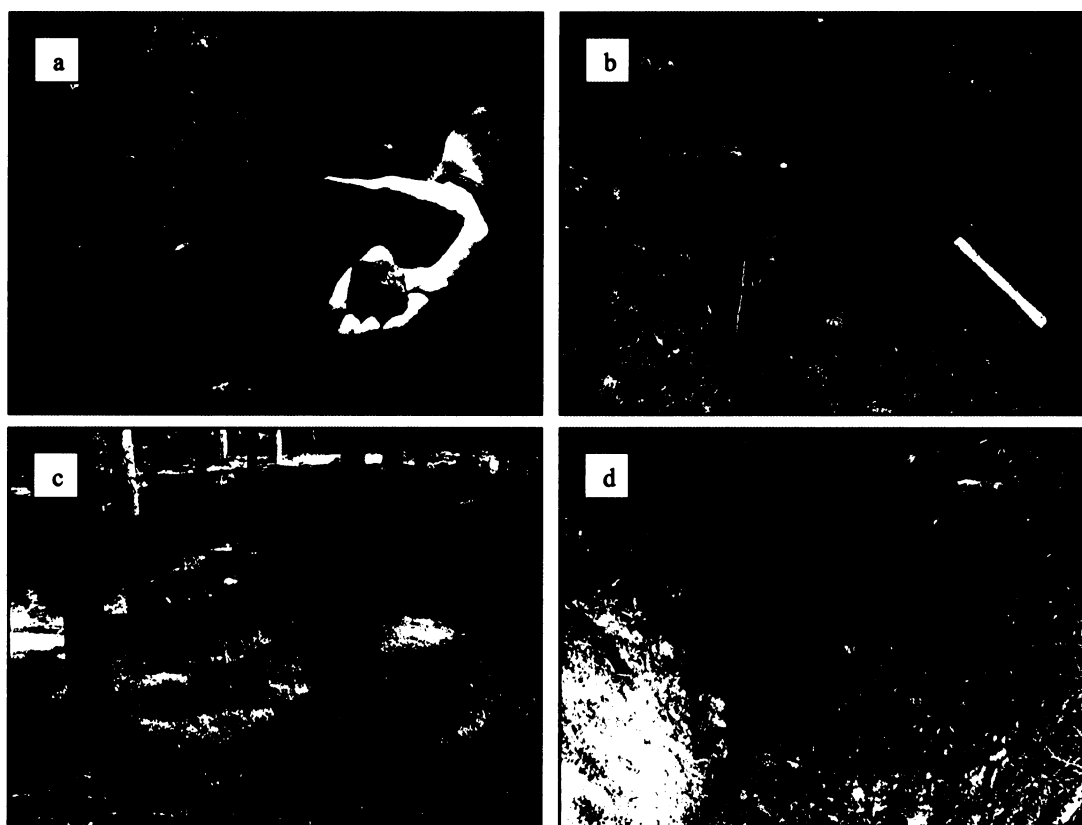
Prvek	1 (%)	2 (%)	3 (%)	Prvek	1 (mg/kg)	2 (mg/kg)	3 (mg/kg)
SiO ₂	39,19	30	32,03	Ag	21,5	375	2950
Al ₂ O ₃	4,46	-	2,96	As	108	-	200
Fe ₂ O ₃	0,16	-	10,07	Ba	19400	-	-
FeO	23,25	33,4	-	Cr	60	-	30
MnO	3,92	-	1,64	Cu	2109	2500	1290
MgO	3,46	-	0,34	Ni	116	-	20
CaO	3,23	3,6	0,78	Sb	2055	-	2200
Na ₂ O	0,21	-	-	Sn	110	1000	300
K ₂ O	1,42	-	-	Sr	256	-	-
TiO ₂	0,41	-	0,39	Cl	53	-	-
P ₂ O ₅	0,61	-	-				
ZnO	6,74	5,7	0,65*				
PbO	12,72	6,3*	26,93*				
S	1,19	-	-				
LOI	-1,18	-	-				
Celkem	100,97	-	-				

4. MATERIÁL A METODIKA

4.1. Odběr vzorků

Vzorky byly odebrány na levém břehu Pilského potoka cca 200 metrů za hájenkou Prokop v lesním smrkovém porostu (obr. 10). GPS pozice místa byla následovná: N 49°40'18.28" E 13°55'6.16". Nacházejí se zde rozsáhlé terénní nerovnosti v podobě málo zřetelných odvalů a mělkých prohlubní. Již dříve zde byl proveden archeologický průzkum v sondách č. 11 a 12 (Huml, 1984).

Odebráno bylo 9 vzorků strusky (B18-B26) o velikostech od 2 – 5 cm. Vzorky vykazovaly hladký, lesklý povrch. Zbylých 11 vzorků strusky (B5-B12, B14-B16) bylo použito z dřívějšího sběru na téže lokalitě v rámci doktorské práce Vojtěcha Ettlera.



Obr.10: Lokalita u Pilského potoka, a) vzorek strusky, b) místo odběru v mělké prohlubni, c) pohled na terénní nerovnosti, pod tenkou vrstvou lesní opadanky se nacházela vrstva přepracovaného červeného jílu se zbytky uhlí, d) místo odběru v hlubší, cca 1,5 m prohlubni.

4.2. Zpracování vzorků strusek

Odebrané vzorky byly očištěny a rozfíznuty pomocí diamantové pily. Z části vzorku byly zhotoveny leštěné výbrusy. Druhá část byla předdrcena a posléze umleta s lihem na analytickou jemnost pomocí achátového mlýnu (Fritsch Pulverisette). Dále byly vzorky usušeny v peci při 40°C. Homogenizace vysušených vzorků byla ručně provedena v třecí achátové misce. Z každého vzorku byla oddělena část pro rentgenovou difrakční analýzu, zbytek vzorku byl použit pro celkový rozklad a následné stanovení celkového chemického složení pomocí silikátové analýzy a analýzy stopových prvků.

4.3. Analýza strusek

4.3.1. Celková chemická analýza

Celkový chemismus strusek byl stanoven pomocí silikátové analýzy, stopové prvky pak byly stanoveny pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS) po rozkladu struskového materiálu v minerálních kyselinách. Rozklady a analýzy proběhly v Laboratořích geologických ústavů PŘF UK (LGÚ; analyzovali: ing. V. Vonásková, Z. Rýdlová, RNDr. O. Šebek).

Silikátová analýza byla provedena v chemické laboratoři LGÚ. Křemík byl stanoven po rozkladu vzorku sintrací (tavení s Na_2CO_3 a následný rozklad ve zředěné HCl) a odpařen do sucha. Vyloučená kyselina křemičitá byla zfiltrována, vyžihána a zvážena jako SiO_2 . Obsah SiO_2 byl stanoven z difference vah SiO_2 a zbytku po odkouření s kyselinou fluorovodíkovou. Titan byl stanoven reakcí peroxidu vodíku s titanylovými ionty, kdy vznikl v prostředí zředěné kyseliny sírové intenzivně žlutě zbarvený komplex, vhodný k fotometrickému stanovení. Hliník a železo byly stanoveny následovně: k roztoku byl přidán nadbytek DCTA a pH bylo upraveno na 5,4, čímž se docílilo navázání iontů Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} a Ti^{4+} do komplexu. Nadbytečná DCTA byla ztitrována odměrným roztokem síranu zinečnatého. Přídavkem fluoridu amonného byly vytěsněny ionty Al^{3+} a Ti^{4+} z komplexu a uvolněná DCTA byla ztitrována stejným způsobem. Ze získaných údajů byl postupně vypočítán obsah celkového železa a hliníku. Dvojmocné železo bylo stanoven rozkladem vzorku se směsí kyseliny sírové a fluorovodíkové a následně potenciometrickou titrací s dvojchromanem draselným. Vápník byl stanoven z alikvotní části zásobního roztoku po stanovení SiO_2 , kdy byla v silně alkalickém roztoku a v přítomnosti triethanolaminu provedena titrace s EDTA na indikátor fluorexon. Hořčík byl stanoven opět z alikvotní části zásobního roztoku po stanovení SiO_2 . Po přidavku NH_4OH a triethanolaminu byl stanoven obsah MgO titrací sumy MgO , CaO a MnO s EDTA na thymolftalexon jako indikátor. Od sumární spotřeby EDTA byla odečtena spotřeba téhož odměrného roztoku, odpovídající obsahu CaO a MnO . Celková síra byla stanovena takto: sesintrovaný vzorek byl vyloučen ve vodě a odpařen s Leffortovou lučavkou, tak byla všechna síra převedena na sírany. Po odstranění SiO_2 a R_2O_3 ve filtrátu byla vysrážena síra roztokem BaCl_2 na BaSO_4 a ten byl posléze stanoven vážkově. Fosfor byl stanoven pomocí spektrofotometrie využívající žlutě zbarvený fosfomolybdenvanadiový komplex. Stanovení alkálií Na_2O a K_2O bylo provedeno po rozkladu v kyselinách pomocí plamenné atomové absorpční spektrometrie (FAAS).

Atomová absorpční spektrometrie

Stopové prvky byly stanoveny v laboratoři AAS na přístrojích VARIAN SpectrAA 200 HT a 280 FS taktéž v LGÚ (operátor: RNDr. O. Šebek) za standardních analytických podmínek doporučených výrobcem (Varian, Austrálie).

Analýza obrazu

Olovo se ve struskách vyskytuje ve dvou formách. Částečně v podobě mikroskopických kapiček a větších inkluzí (galenit, ryzí olovo) a část olova je rozpuštěná ve sklovité matici strusky. Odhad zastoupení těchto dvou forem byl proveden pomocí analýzy obrazu. Analýza byla provedena na základě rozdílné barvy kovových fází (galenitu, ryzího olova a dalších kovů) od zbytku strusky na fotografiích pořízených optickým mikroskopem v odraženém světle. Jelikož obsah olova naměřený AAS oproti dalším kovům je ve většinové převaze (93 % Pb, 7 % ostatních kovů), tak je možné počítat všechny světlé fáze za olovo. Z poměru celkového počtu obrazových bodů fotografie a počtu obrazových bodů světlých fází bylo vypočítáno procentuelní zastoupení olova ve formě kapiček a větších inkluzí. Analýza obrazu byla provedena v programu SigmaScan Pro verze 5.

4.3.2. Mineralogická analýza

Rentgenová difrakční analýza

Fázové složení strusek bylo změřeno pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) přístrojem PANalytical X'Pert Pro s detektorem X'Celerator na Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK (ÚGMNZ) (operátor: P. Drahotka). Podmínky měření byly následující: 40 kV a 30 mA, měření od 5° 2θ do 80° 2θ, krok 0,017° 2θ, čas měření 300 s. Kvalitativní vyhodnocení difrakčních záznamů bylo provedeno v programu X'Pert High Score 1.0 s referenční databází ICDD-PDF2 (2002).

Optická a elektronová mikroskopie

Mineralogická studie, která byla zaměřena zejména na studium stanovení distribuce kovů (se zaměřením na Ag, Pb, Zn, Sb, As a Cu) a jejich hlavní koncentrátoři, byla provedena pomocí optické mikroskopie (OM), na přístroji LEICA MPS60 DMLP v optické laboratoři ÚGMNZ na Albertově. Vzorky výbrusů byly zkoumány jak v procházejícím světle (silikáty), tak v odraženém světle (opakní fáze) při zvětšeních 50x, 100x a 200x. Fotografie byly pořízeny pomocí fotografického nástavce na film zn. Kodak. Vzorky byly pokoveny a dále zkoumány pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM/EDS) přístrojem CamScan S4 fy Cambridge s energiově disperzním spektrometrem Link ISIS 300 fy Oxford Instruments na Ústavu petrologie a strukturní geologie PřF UK (operátor: R. Procházková). Pomocí SEM byly pořízeny obrázky v odražených a sekundárních elektronech na vybraných místech a provedena předběžná semikvantitativní bodová chemická analýza. Podmínky měření byly následující: sekundární elektrony – intenzita proudu 0,003 nA, urychlovací napětí 15 kV, odražené elektrony – intenzita proudu 0,8 nA, urychlovací napětí 20 kV. SEM byl použit také pro plošnou distribuci prvků (rentgenovské mapy) s následujícím nastavením: intenzita proudu 1,8 nA, urychlovací napětí 20 kV, čas načítání 100 s, energetické rozlišení spektra 62 eV. Analytické čáry analyzovaných prvků byly následující: Mg-Kα, Mn-Kα, Al-Kα, Fe-Kα, Pb-Mα, Zn-Kα, Ca-Kα.

Elektronová mikroanalýza

Kvantitativní stanovení prvků a chemismus jednotlivých fází byl proveden pomocí elektronové mikrosondy (EPMA) na přístroji Cameca SX-100 v laboratoři fyzikálních metod na Geologickém ústavu AV ČR v Praze-Suchbátově (operátorka: ing. A. Langrová). Podmínky měření byly následující:

Silikáty, oxidy – urychlovací napětí 15 kV, intenzita proudu 10 nA, velikost dopadajícího svazku 1 μm².

Tab. 5: Kalibrace přístroje, analytické čáry prvků pro měření silikátů a oxidů pomocí EPMA.

Prvek	Analytické čáry	Standard	Prvek	Analytické čáry	Standard
Na	Kα	NaAlSi ₃ O ₈	Mn	Kα	MgAl ₂ O ₄
Mg	Kα	(Mg,Fe) ₂ SiO ₄	Ba	Lα	BaSO ₄
Si	Kα	CaMgSi ₂ O ₆	P	Kα	Ca ₅ (F,Cl,OH)(PO ₄) ₃
Al	Kα	Al ₂ O ₃	S	Kα	BaSO ₄
K	Kα	KAlSi ₃ O ₈	Zn	Lα	Zn ₂ SiO ₄
Ca	Kα	CaMgSi ₂ O ₆	As	Lβ	GaAs
Ti	Kα	TiO ₂	Pb	Mβ	PbCrO ₄
Fe	Kα	Fe ₃ O ₄	Cu	Lα	Cu ₂ O
Cr	Kα	Cr ₂ O ₃			

Sulfidy – urychlovací napětí 20 kV, intenzita proudu 4 nA, velikost dopadajícího svazku 1 μm².

Tab. 6: Kalibrace přístroje, analytické čáry prvků pro měření sulfidů pomocí EPMA.

Prvek	Analytické čáry	Standard	Prvek	Analytické čáry	Standard
Cu	K α	Cu	Sb	L α	Sb ₂ S ₃
Fe	K α	FeS	Ni	K α	Ni
As	L β	GaAs	Sn	L α	Sn
S	K α	FeS	Ag	L α	Ag
Zn	K α	ZnS	Pb	Ma	PbSe

EPMA byla použita nejen pro bodové stanovení chemismu jednotlivých fází ale i pro chemické profilování (úsečková analýza v zonálních krystalech).

Ramanovská spektrometrie

Vzorky se zbytky organické hmoty odpovídající pravděpodobně palivu (dřevěnému uhlí) byly podrobeny analýze pomocí Ramanovské spektrometrie na ÚGMNZ PřF UK. Laboratoř je vybavena Ramanovým mikrospektrometrem inVia Reflex firmy Renishaw s CCD detektorem (576 x 384 pixelů) chlazeným Peltierovým efektem (operátor: Doc. J. Jehlička). Analýza probíhala za těchto podmínek: argonový laser 514,5 nm, 10 mW, vzorky byly skenovány v rozsahu 1000 – 4000 cm⁻¹ s rozlišením 2 cm⁻¹, čas měření každého Ramanova spektra byl 10 s.

5. VÝSLEDKY

5.1. Makroskopická charakteristika vzorků

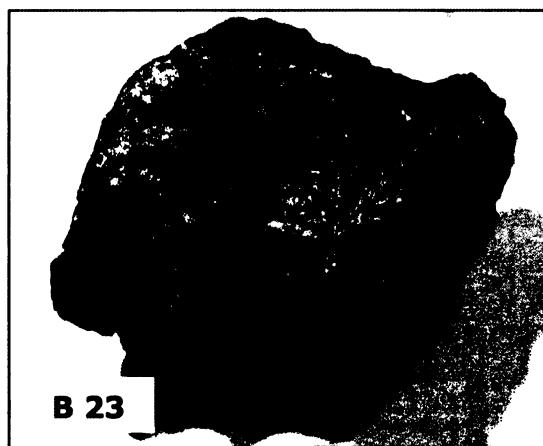
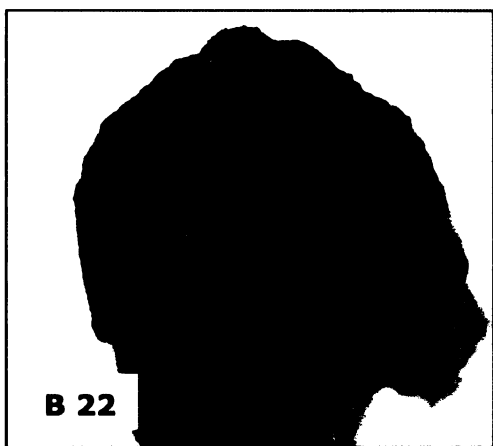
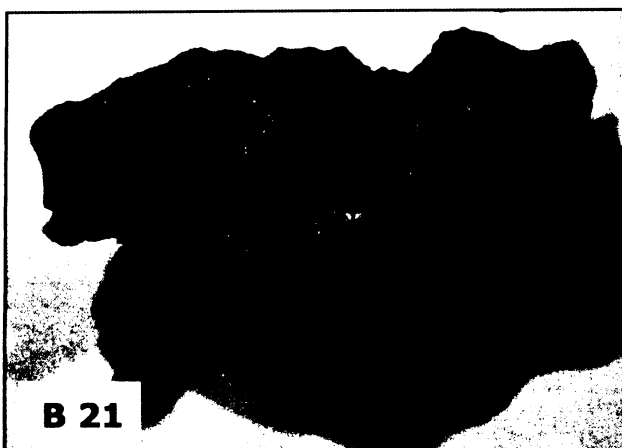
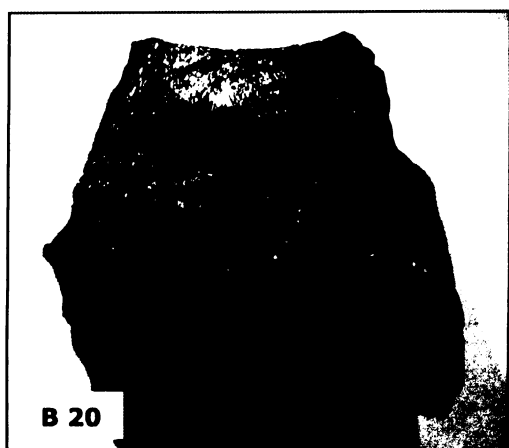
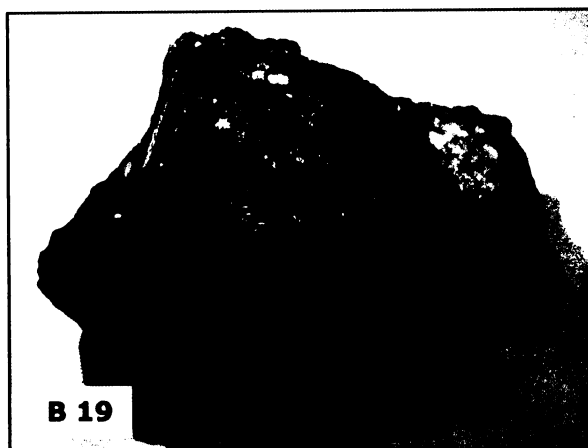
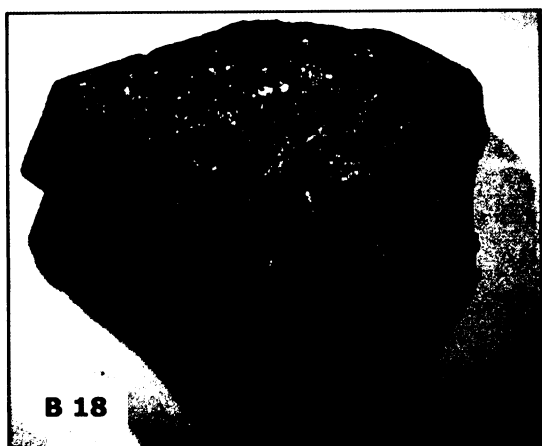
Podle archeologického výzkumu, který proběhl na lokalitě sběru vzorků, lze předpokládat, že všechny strusky pocházejí z podobného období (14. – 15. stol.). Mají tedy podobný čas a zřejmě i totožný proces vzniku. To odpovídá i stejnorodému vzhledu jednotlivých vzorků. Většina strusek vykazuje hladký a lesklý povrch. Ve struskách jsou často patrná zrna hlušiny či vykrystalizovaných fází, která se nacházejí v šedé až šedo zelené skelné hmotě tvořící hlavní složku. Vzorek B23 naopak vykazuje velmi pórovitý povrch, zřejmě důsledkem úniku plynů ze strusky při rychlém zchlazení (obr. 11). U všech vzorků však lze pozorovat tvar a povrch naznačující, že tento materiál prošel vysokou teplotou a posléze byl poměrně rychle zchlazen, podobně jako u lávy či meteoritů. V bohutínských struskách nebyly pozorovány makroskopické zbytky organické hmoty, nejčastěji odpovídající dřevěnému uhlí, které jsou jinak velmi hojné (např. Tumiatì et al., 2005). Fotografie vzorků strusek jsou vidět na obr. 11.

5.2. Celkové chemické složení strusek

Celkové chemické složení bylo provedeno pomocí silikátové analýzy, stopové prvky byly stanoveny pomocí AAS (tab. 6). Některé vzorky, hlavně z předchozího sběru Vojtěcha Ettlera nebyly k dispozici v dostatečném množství na to, aby mohla být provedena silikátová analýza, tudíž v tabulce č. 7 uvedeny nejsou.

Z analýz je zřejmé, že největší zastoupení ve strusce tvoří SiO_2 a to průměrně 43,42 %. Vysoký podíl Si oproti struskám vyrobených současnou technologií je způsoben neroztavením zbytků hlušiny, tvořených především křemenem. Neroztavený a částečně natavený křemen byl pozorován pomocí OM a XRD. Další komponentou je celkové železo s průměrným zastoupením 19,78 % (Fe_2O_3 tot.), přičemž dvojmocné železo je zastoupeno průměrně 16,16 %. Trojmocné Fe vstupuje do struktury oxidů (spinelidů), kterých je však ve struskách poměrně málo, nebo do skla. Hliník vykazuje průměrné koncentrace 5,4 % (Al_2O_3) a menší podíl zaujímají Ca ~ 3,7 % (CaO), Mn ~ 3,4 % (MnO) a Mg ~ 1,1 % (MgO). Nízký obsah CaO oproti současným struskám byl způsoben technologií výroby, kdy se do vsázky nepřidával vápenec (Ettler, 2000). Alkálie (Na_2O a K_2O) tvoří průměrně pouze 1,8 % z celkového složení. Zajímavý je obsah TiO_2 , který dosahuje u vzorku B20 až 5 %. Celkové sumy oxidů nedosahují 100 %, což je dáno tím, že Pb a Zn byly měřeny jako stopové prvky, avšak jejich zastoupení ve strusce je podstatné. Prvky Pb a Zn byly tedy přepočítány na oxidy pro doplnění celkové sumy (tab. 7).

Olovo je ve vzorcích přítomno ve vysokých koncentracích (od 27,8 g/kg do 319,2 g/kg, průměrně 177,1 g/kg). Část olova se vyskytuje v podobě malých sulfidických nebo ryzích kapiček a také ve formě větších inkluzí komplexního složení. Část olova je dispergována ve sklovitém prostředí strusky. K určení odhadu zastoupení olova v jednotlivých částech byla použita metoda analýzy obrazu. Výsledky poukazují na to, že skoro veškerý obsah Pb je soustředěn ve skle strusky, v kapičkách a inkluzích je obsaženo pouhých 0,5 % veškerého Pb ve vzorku. Výjimkou je vzorek č. B10, kde obsahy Pb ve formě kapiček a větších inkluzí dosahují 40 % z celkového Pb ve vzorku. Je možné, že vzhledem k tak vysokému obsahu Pb v této formě, se jedná o strusku vzniklou na rozhraní kamínku a strusky. Obsah Zn ve struskách dosahuje také vysokých koncentrací (od 3,4 g/kg do 49,98 g/kg, průměrně 19,9 g/kg). Vysoké obsahy Pb a Zn v historických struskách jsou samozřejmě způsobeny nedokonalou technologií výroby. Významné je zastoupení Cu s průměrem 2031,7 mg/kg a Sb s průměrem 2836,9 mg/kg. Ba dosahuje průměru 1507,1 mg/kg, As ~ 230,0 mg/kg a Ni ~ 92,0 mg/kg. Podobné je zastoupení Cr ~ 46,9 mg/kg, Co ~ 38,2 mg/kg a Ag ~ 43,3 mg/kg. Obsahy Cd a Bi byly u všech vzorků pod detekčním limitem.



Obr. 11: Fotografie vzorků strusky B18 – B23 z terénního sběru na lokalitě u Pilského potoka u Bohutína. B18 – velmi kompaktní a tvrdý vzorek s hladkým povrchem, B19 – v pravém horním rohu je vidět zbytek neroztaveného materiálu, zřejmě hlušiny, B21 – vzorek se strukturou tečení, B22 – vzorek se sklovitým povrchem, B23 – vzorek porézní, zřejmě po úniku plynů ze struskové taveniny.

Tab.7: Výsledky celkové analýzy strusek, detekční limity v mg/kg (DL) pro uvedené prvky jsou následující: Cr =4,5; Ag=1,5; Cu=2,25; Co=3,75; Ni=7,5; Cd=1,1; Bi=37,5; Sb=30; Pb=7,5; Zn=0,6; Ba=30; As=22,5, * PbO a ZnO jsou dopočítány z analýzy těchto prvků pomocí AAS.

(%)	B7	B9	B10	B14	B15	B18	B19	B20	B21	B22	B23	B24	B25	B26
SiO ₂	40,98	53,18	27,02	45,36	54,60	45,30	44,86	43,42	33,94	47,28	53,74	45,40	36,78	36,02
TiO ₂	0,47	0,34	0,36	0,51	0,63	0,43	0,33	5,00	0,31	0,50	0,36	0,45	0,48	0,44
Al ₂ O ₃	5,89	4,09	4,21	5,93	11,11	5,27	6,05	6,01	3,31	4,32	5,07	5,30	4,76	4,65
Fe ₂ O ₃	4,33	4,62	6,81	3,79	0,57	1,74	3,55	5,06	3,19	3,73	3,17	2,48	4,31	3,32
FeO	15,20	13,23	33,97	13,88	2,65	18,02	13,63	17,24	16,45	13,06	14,17	14,20	18,15	22,37
MnO	2,93	3,49	8,95	2,63	0,09	3,80	2,79	2,68	3,44	2,53	3,53	3,05	2,40	5,68
MgO	1,14	1,02	2,39	1,06	0,41	1,14	0,80	1,02	0,86	1,00	0,86	1,03	0,87	1,67
CaO	4,96	2,69	2,70	4,62	0,45	4,09	3,81	4,08	3,08	4,38	4,53	5,27	3,90	3,57
Na ₂ O	0,41	0,24	0,24	0,37	0,41	0,23	0,09	0,38	0,10	0,20	0,21	0,26	0,17	0,27
K ₂ O	1,90	1,35	1,10	1,94	1,42	1,86	1,08	1,83	1,14	1,32	2,07	1,66	1,44	1,38
P ₂ O ₅	0,42	0,96	0,26	0,40	0,10	0,42	0,35	0,47	0,36	0,46	0,67	0,51	0,62	0,38
Sira _{tot.}	0,16	0,23	0,94	0,13	0,14	0,12	0,22	0,18	0,33	0,21	0,36	0,31	0,20	0,43
PbO *	13,39	22,74	14,74	11,50	28,85	34,38	23,86	22,36	18,76	22,24	18,61	21,07	11,64	3,00
ZnO *	5,90	2,43	6,23	0,46	3,39	2,03	1,25	1,45	0,43	0,65	0,97	1,10	2,83	5,58
mg/kg	B7	B9	B10	B14	B15	B18	B19	B20	B21	B22	B23	B24	B25	B26
Cr	39,7	54,2	47,05	50,3	53,6	33,75	51,35	43,85	49,9	55,95	45,1	49,3	42,5	40
Ag	10,5	17,5	32	85	17	40,5	25,5	65	28	120,5	29,5	16,5	73,5	44,5
Cu	2863	4119	3723	342,2	3848	657,5	1257	1377	1237	88,45	2016	2302	1791	2822
Co	93,7	55,35	19	8,6	59,9	34,8	28,8	11,8	19,2	<3,75	27,95	30,5	25,4	120,3
Ni	115	205,1	106,9	15,05	194,8	61,45	83,55	20,7	44,05	13,75	142,2	159,1	67,3	58,65
Cd	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1
Bi	<37,5	<37,5	<37,5	<37,5	<37,5	<37,5	<37,5	<37,5	<37,5	<37,5	<37,5	<37,5	<37,5	<37,5
Sb	2796	3570	2665	1751	5490	3435	2365	3521	2829	1570	2558	3366	3203	599
Pb	124300	211105	136825	106745	267780	319190	221530	207610	174135	206495	172730	195610	108015	27845
Zn	47320	19496	49976	3655	27173	16293	10018	11658	3441	5226	7814	8801	22725	44773
Ba	1630	2600	1310	920	2470	780	1020	545	505	265	1065	1020	2160	4810
As	335	310	175	160	465	215	130	255	130	355	180	205	305	<22,5

5.2.1. Fázový diagram

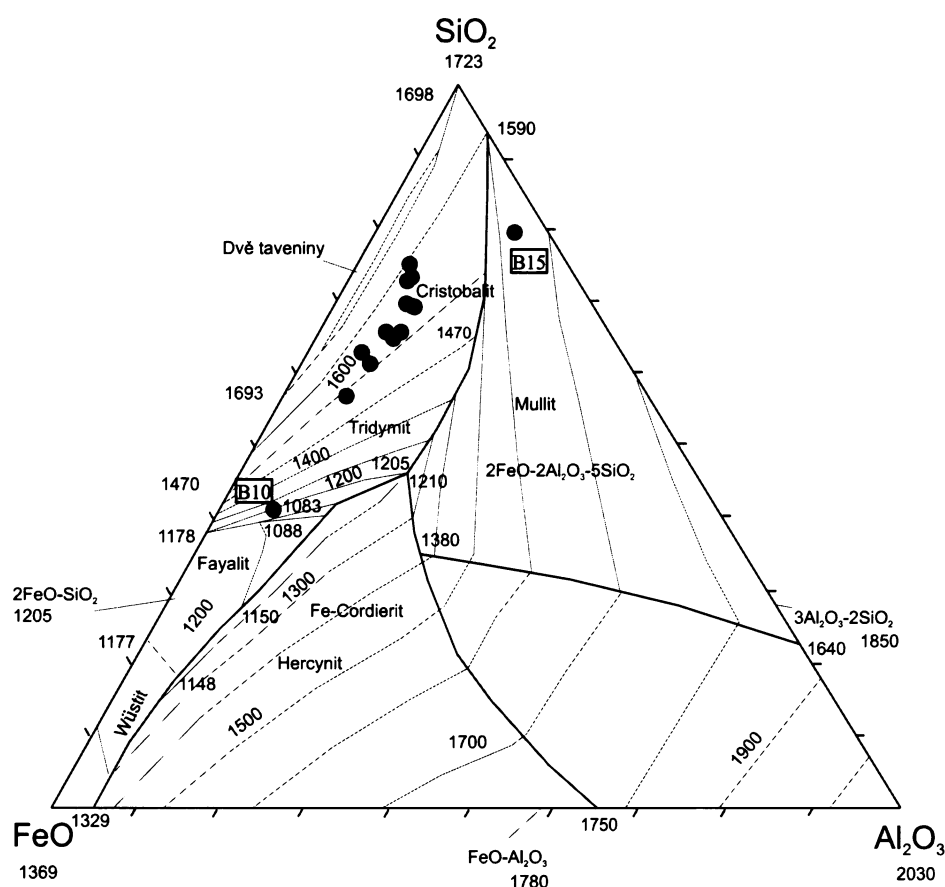
Fázové diagramy se využívají v metalurgii zejména pro stanovení posloupnosti krystalizace taveniny a také pro určení teploty taveniny určité strusky. Pro strusky se používá zejména čtyřsložková soustava (kvaternární diagram) SiO₂-Al₂O₃-FeO-CaO zobrazovaná pomocí tetraedru. Pro zjednodušení grafického znázornění se tato soustava dělí do tří podsystémů, jež tak tvoří stěny tetraedru (Mahé-Le Carlier, 1997):

- SiO₂-Al₂O₃-CaO : tento digram je použitelný pro strusky s vysokými obsahy CaO a nízkým obsahem FeO, což není případ bohatinských strusek
- SiO₂-Al₂O₃-FeO : diagram použitelný pro strusky s malým obsahem CaO, ale naopak s velkým obsahem FeO, tento diagram nejvíce odpovídá složení bohatinských strusek

- $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$: tento diagram je také použitelný pro bohutínské strusky, avšak obsahy CaO jsou v těchto struskách malé

Ternární systém $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$

Z diagramu je zřejmé, že celkové chemické složení strusek ponejvíce odpovídá poli stability cristobalitu. Teploty tavení by se tak pohybovaly od 1500 – 1600°C. Ve středověku však při redukčním tavení v nízké šachtové peci pomocí méně výhřevného dřevěného uhlí nebylo dosahováno takových teplot. To, že neodpovídá chemické složení skutečné teplotě tavení, je způsobeno zbytky neroztaveného křemene (hlušiny) obsaženého ve struskách. Tento jev u historických středověkých strusek uvádějí ve svých pracích Ettler (2000) a Mahé-Le Carlier (1997). Struska B15 je zajímavá velmi nízkým obsahem FeO (2,65 %) a zvýšeným obsahem Al_2O_3 (11,11 %), spadá tak do pole stability mullitu s podobnými teplotami tavení kolem 1600°C. Struska B10 naopak obsahuje velmi podstatné zastoupení FeO (33,97 %) a MnO (8,95 %), což ji posunulo na hranici 1083°C, což již odpovídá reálným dosahovaným teplotám v historických metalurgických pecích.



Obr.12: Grafické znázornění celkového chemického složení bohutínských strusek v ternárním diagramu $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$, body vyznačují jednotlivé strusky.

Z celkového chemické analýzy lze také vypočítat index viskozity K_v (rovnice 7) strusek podle Bachmanna (1982) (tab. 8). Vzhledem k podstatnému obsahu Pb a Zn v bohutínských struskách byly do výpočtu viskozity započteny také tyto oxidy, což podstatně zvýšilo K_v . Pokud se K_v pohybuje mezi 0,5 – 1, jedná se o strusku přiměřeně viskózní, kterou bylo možno dobře hutnicky zpracovat. Tomuto rozmezí odpovídá 5 vzorků strusek. Ostatní strusky mají K_v vyšší než jedna, což představuje strusky více tekuté (málo viskózní). Struska B10 má K_v roven hodnotě 2,47, což odpovídá strusce velmi tekuté. U této strusky je však tento výsledek způsoben zejména nízkým obsahem SiO_2 (27,02 %) a

vysokým obsahem FeO (33,97 %). Naopak struska B15 s K_v odpovídajícím 0,58 je méně tekutá (více viskózní) a bylo ji zřejmě obtížnější zpracovat. Vysoké obsahy SiO_2 (54,6 %) a Al_2O_3 (11,11 %) přispívají ke zvýšení viskozity této strusky.

Tab. 8: Tabulka s vypočítaným indexem viskozity K_v podle Bachmanna (1982) včetně oxidů Pb a Zn.

vzorek	B7	B9	B10	B14	B15	B18	B19	B20	B21	B22	B23	B24	B25	B26
K_v	1,07	0,90	2,47	0,78	0,58	1,33	1,00	1,14	1,27	0,95	0,82	0,99	1,10	1,15

5.3. Fázové složení a petrografie strusek

Fázové složení bylo zkoumáno pomocí optické mikroskopie, rentgenové difrakční analýzy a Ramanovské spektrometrie. Mikrofotografie fází byly vytvořeny skenovacím elektronovým mikroskopem v módu zpětně odražených elektronů (BSE). Obecně lze říci, že fázové složení strusek je především závislé na původním chemicko-mineralogickém složení rudy. Zároveň je však také odrazem podmínek, za kterých strusky vznikaly. Důležitá je zejména rychlost chladnutí strusky, teplota tavení strusky, přísady tavidel do vsázky v peci nebo přívod vzduchu do pece. V neposlední řadě je také důležité zvětrávání strusek a tvorba sekundárních minerálů.

5.3.1. Silikátové, oxidické fáze

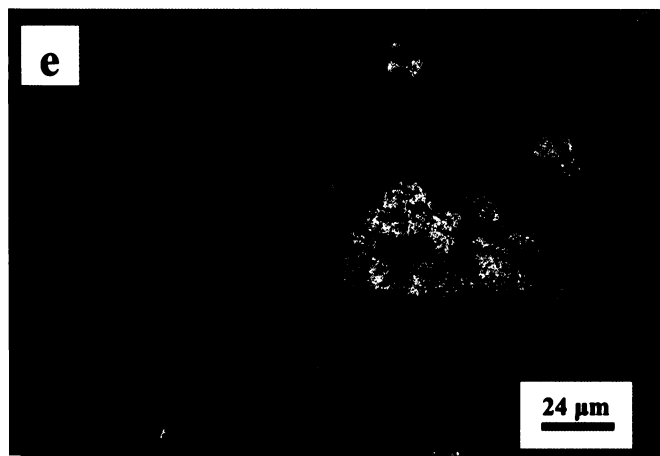
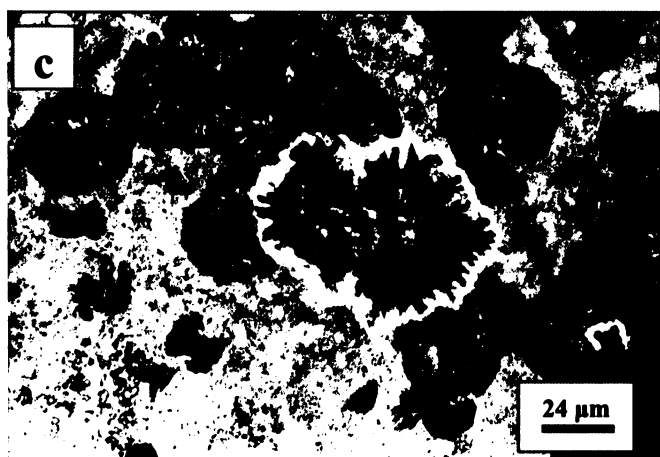
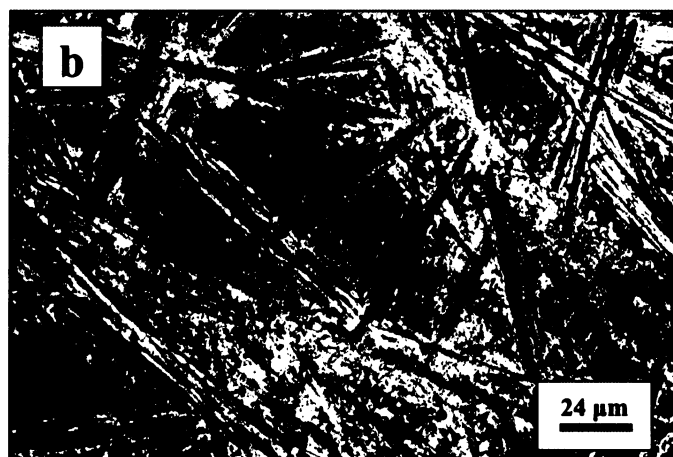
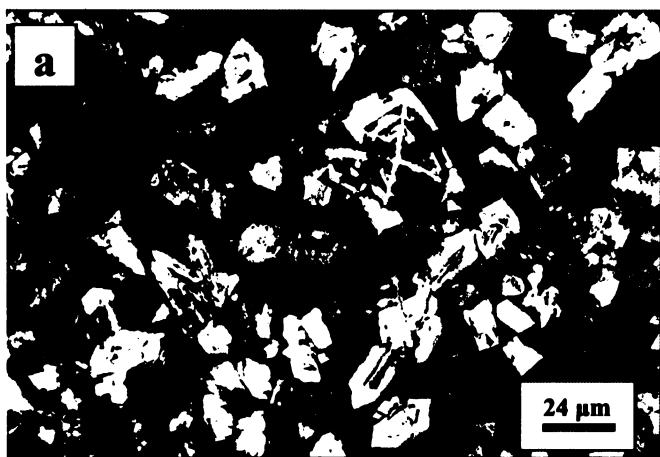
Optickou mikroskopií byly určeny tyto hlavní fáze krystalizující z taveniny: olivín (fayalit), klinopyroxen, spinel (magnetit), z reziduálních fází pak křemen a draselný živec. XRD určila tyto dominantní fáze: fayalit, křemen, magnetit, klinopyroxen, cristobalit, draselný živec (ortoklas) (tab. 9).

Olivín je nejběžnější fází, která se ve struskách vyskytuje. Zrna olivínu se vyskytují v několika podobách. Jednak tvoří dobře omezená automorfni zrna větších rozměrů (obr. 13a), dále se nacházejí v podobě podlouhlých krystalů (obr. 13b) paralelně uspořádaných a častý je výskyt drobných dendritických útvarů. Zastoupení olivínu podle odhadu z optické mikroskopie se v jednotlivých vzorcích pohybuje od 5 – 80 % z celkového objemu vzorku. XRD určila přítomnost železnatého olivínu fayalitu (Fe_2SiO_4) ve většině vzorků, v několika případech se jedná o hořečnato-železnaté olivíny.

Klinopyroxen diopsid ($\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$) se vyskytuje v podobě radiálně orientovaných vláskovitých krystalů (sferolitů) ve sklovité základní hmotě (obr. 13c), hojně tvořících shluky. Jednotlivá zrna takových sferolitů klinopyroxenu jsou pak submikroskopická. Klinopyroxen krystalizuje také v uzavřených prostorách mezi zrny olivínů a tvoří zejména drobné krystaly velikosti prvních desítek μm , na kterých lze pozorovat časté dvojčatění. Výskyt diopsidu byl potvrzen ve vzorcích B21, B22 a B26 bodovou analýzou z mikrosondy. Detekován byl taktéž pomocí XRD, s výjimkou u vzorků B9 a B20, kde se nevyskytuje klinopyroxen, ale ortopyroxen ferrosilit ($\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$).

Křemen (SiO_2) je zachován ve struskách jako reziduální fáze, jenž se nestačila roztavit při nízkých teplotách panujících v peci. Nachází se v podobě velkých, rozrušených a částečně natavených zrn (obr. 13d). Křemen vykazuje specifické ondulozní zhášení, což značí předešlou deformaci (např. mechanické přepracování rudy). Křemen byl určen taktéž pomocí XRD a to téměř ve všech vzorcích. Modifikace hmoty SiO_2 - cristobalit byl určen v šesti vzorcích také pomocí XRD.

Živec (draselný KAlSi_3O_8 , plagioklas řady albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – anortit $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) se vyskytuje ve struskách také jako reziduální fáze. Značí to častý jev rozpouštění živce, který se projevuje jako lem okolo zrna (obr. 13e). Lem je tvořen drobnými jehličkovitými krystaly směřujícími ven od krystalu



Obr. 13: Fotografie z optického mikroskopu (PS – procházející světlo, OS – odražené světlo, XX – zkřížené nikoly). a) krystaly dobře omezeného olivínu ve sklovité matrici (vzorek B5; PSXX), b) podlouhlé krystaly olivínu (vzorek B12; PS), c) sferolity klinopyroxenu tvořící shluky ve sklovité matrici (vzorek B20; PS), d) zrna křemene ve sklovité matrici s rezavým lemem oxyhydroxidů železa (vzorek B14; PS), e) reziduální zrno draselného živce, kolem zrna je vidět lem vznikající jeho rozpouštěním (vzorek B14; PS), f) zbytek dřevěného uhlí s viditelnou strukturou původního dřeva (vzorek B12; OS).

živce do sklovité matrice. Pomocí XRD bylo zjištěno, že strukturně tento živec odpovídá ortoklasu (KAlSi_3O_8).

Magnetit (Fe_3O_4) byl určen pomocí XRD a tvoří drobné paprscité krystaly velikosti prvních desítek μm .

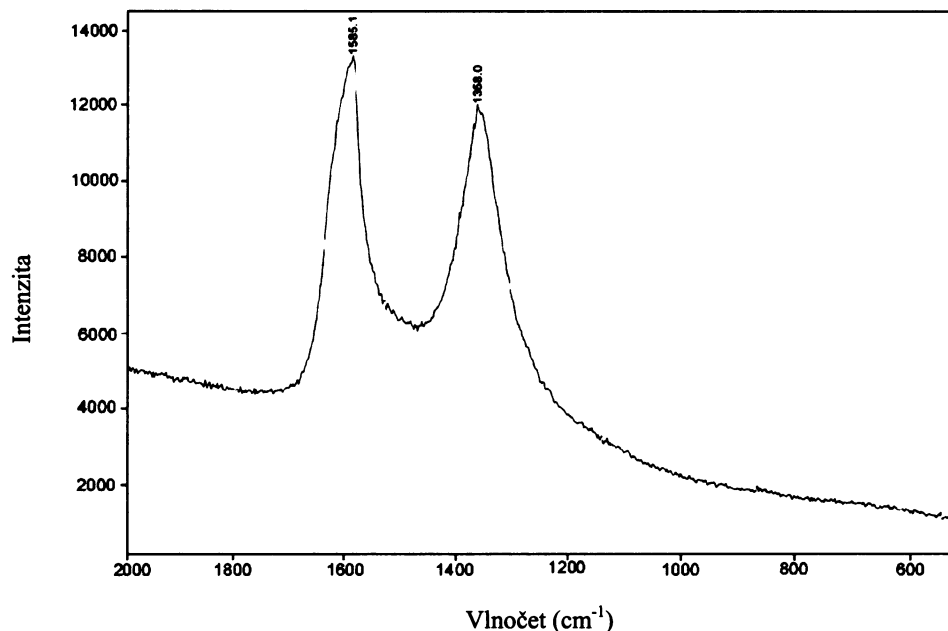
Sklo tvoří základní matici ve všech typech studovaných strusek. Vyskytuje se buď jako sklo povrchové, zabírající téměř veškerý objem vzorku, nebo jako sklo meziprostorové, vyplňující mezery mezi zrny ostatních minerálů a solidifikující jako poslední fáze z taveniny. Povrchové sklo se vyznačuje často barevnými pásy přecházejícími od žluté po hnědou.

5.3.2. Organické příměsi

Zbytek organické hmoty (dřevěného uhlí) byl v OM pozorován pouze u strusky B12 (obr. 13-f). Struktura dřeva je dobře patrná i po spálení původní hmoty dřeva. Vzorek byl podroben studiu pomocí Ramanovské spektrometrie, která určila tento úlomek o velikosti $260 \mu\text{m}$ jako čistý uhlík (obr. 14). Detailní mikrofotografie získaná pomocí SEM v odražených elektronech ukazuje strukturu dřevěného uhlí ve vzorku (obr. 15-b). Kvalitativní EDS analýzou bylo zjištěno, že uhlí obsahuje větší množství Pb a Al, jenž mohou být nasorbovány na jeho povrch (tab. 10). Tumati et al. (2005) na vzorcích italských strusek uvádí, že vzorky uhlí, které se zachovali ve struskách, byly často mineralizovány na oxidy železa.

Tab. 10: Kvalitativní EDS analýza úlomku uhlí ze vzorku strusky B12.

Prvek	Analytická čára	váh. (%)	at. (%)
C	K α	62,59	82,47
O	K α	13,92	13,77
Al	K α	2,48	1,45
Si	K α	0,27	0,15
Fe	K α	3,09	0,88
Pb	M α	16,77	1,28



Obr. 14: Ramanovské spektrum úlomku dřevěného uhlí vzorek B12, spektrum má dva hlavní píky $1585,1 \text{ cm}^{-1}$ a $1358,0 \text{ cm}^{-1}$.

5.3.3. Sloučeniny kovů

Strusky obsahují značné množství sloučenin kovů v různých formách. Jejich výskyt můžeme rozdělit do dvou základních kategorií.

- výskyt v podobě malých mikrometrických kapiček roztroušených v základní sklovité matici (hlavně galenit, čisté olovo) (obr. 15d)
- výskyt větších inkluzí (až X00 μm) s komplexním složením (sulfidy, kovy, intermetalické sloučeniny) (obr. 15c).

Textury větších inkluzí, které byly pozorovány v optickém mikroskopu v odraženém světle, jsou velmi různorodé (obr. 15a). Olovo se vyznačuje měkkým často poškrábaným povrchem od leštění výbrusu. Tvoří spolu s galenitem největší část všech inkluzí. Galenit má v odraženém světle bělavou až šedou barvu a často vytváří myrmekitickou texturu nejčastěji s covellinem (CuS) a chalkozínem (Cu_2S) (obr. 15f). Tyto sulfidy mědi mají v odraženém světle výrazně modré zabarvení. Wurtzit (ZnS) se také často vyskytuje v inkluzích, má šedé zabarvení a tvoří v inkluzích skoro vždy samostatně odmíšenou fázi. Okraje inkluzí jsou tvořeny méně zastoupenými sulfidy (např. bornitem (Cu_5FeS_4), pyrhotinem (Fe_{1-x}S)) a intermetalickými sloučeninami (obr. 15a).

Mezi hlavní sloučeniny kovů a ryzí kovy, které byly identifikovány pomocí XRD patří: galenit, covellin, wurtzit a ryzí olovo (tab. 9).

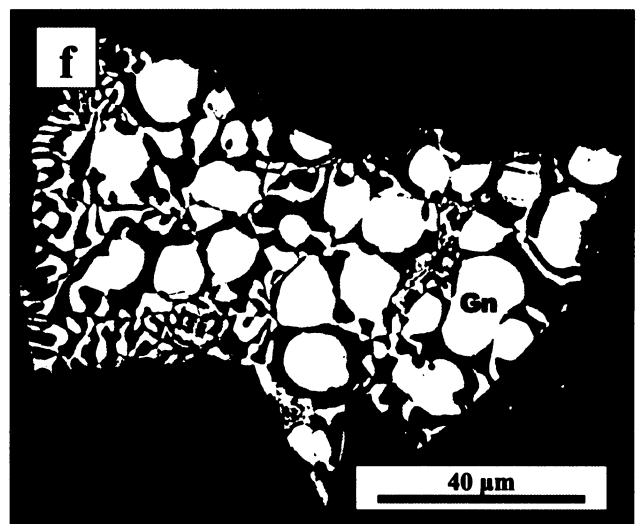
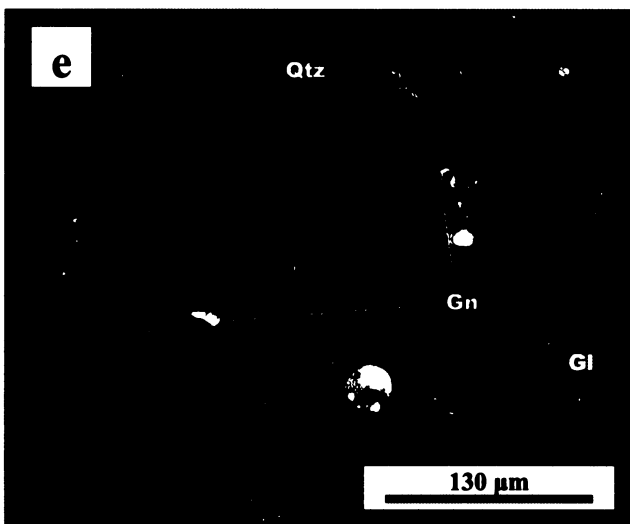
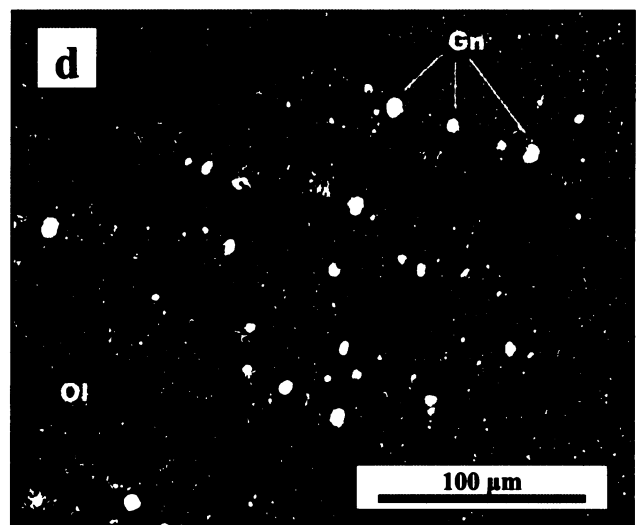
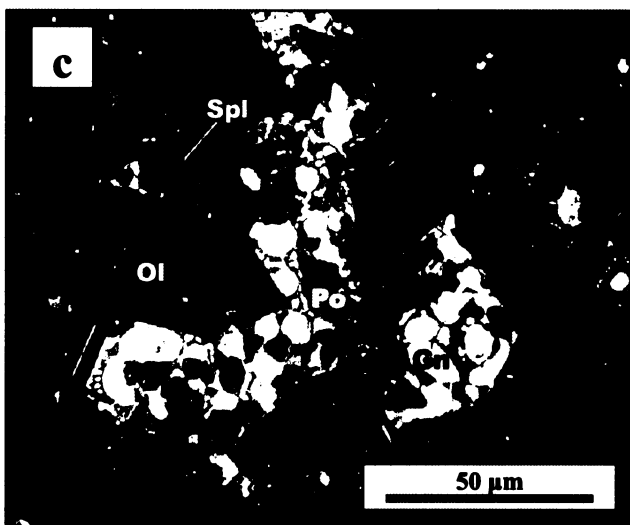
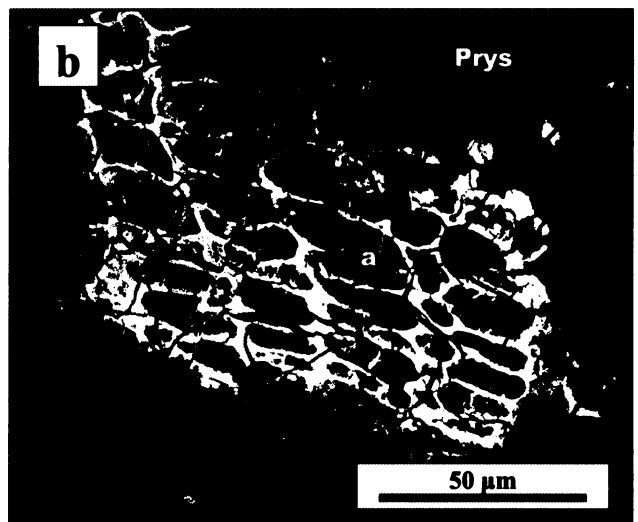
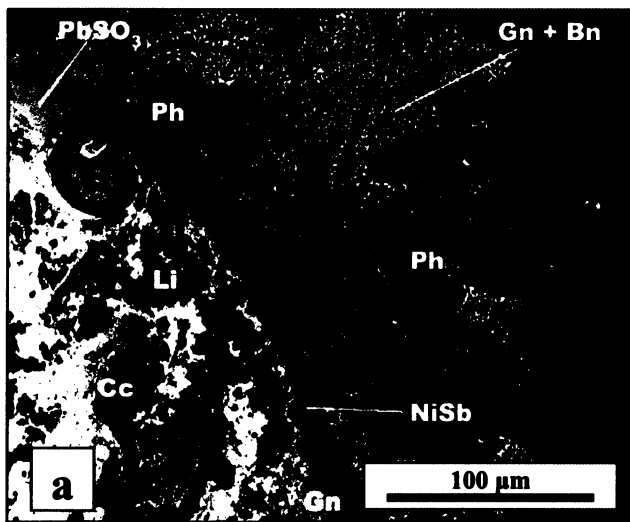
Sulfidy jsou ve struskách zastoupené hlavně galenitem. Galenit je ze sulfidů nejhojnější, tvoří buď samostatné kapičky ve sklovité matici nebo je přítomen v inkluzích, kde vytváří samostatnou fázi nebo myrmekit. V některých reziduálních křemenech je možné pozorovat vlasové žilky galenitu, které se při procesu tavení, začaly postupně oddělovat od křemene a vytvářet masivnější kapičky (obr. 15e). Wurtzit je v odraženém světle tmavší než galenit, nachází se ve struskách v obdobné formě jako galenit, přičemž ve větších inkluzích nevytváří myrmekit. Covellin a chalkozín se nejčastěji vyskytují v myrmekitech nebo méně častěji v malých kapičkách s galenitem. Covellin se občas kromě modré barvy vyskytuje také jako nažloutlý. Bornit se nachází v podobě samostatných malých fází na okrajích inkluzí a nebo, což je častěji, v myrmekitech s galenitem. Pyrhotin má tmavě šedou barvu v odraženém světle, vytváří jak samostatné odmíšeniny v inkluzích, tak se také vyskytuje v kapičkách spolu s galenitem.

Ryzí kovy jsou zastoupeny hlavně olovem. Vyskytuje se buď samostatně v malých kulatých či oválných kapičkách, nebo uprostřed větších inkluzí různého tvaru, nejčastěji však kruhového. Ryzí se ve struskách velmi zřídka vyskytuje Sb, má v odraženém světle tmavě šedou barvu a často se nachází na okrajích větších inkluzí. Ryzí měď se v bohatých struskách až na ojedinělé výjimky téměř nevyskytuje. Ryzí stříbro bylo identifikováno pomocí XRD ve vzorku č. B15, což však může být chybou nesprávné interpretace, vzhledem k tomu, že u žádného jiného vzorku strusky nebylo stříbro pomocí XRD zaznamenáno a obsahy naměřené pomocí AAS jsou u tohoto vzorku podprůměrné. Stříbro však bylo identifikováno pomocí EMPA ve velmi malých fázích uvnitř složitějších inkluzí.

Intermetalické sloučeniny se nacházejí zejména na okrajích větších inkluzí, v odraženém světle mají šedé zabarvení. Tvořeny jsou především prvky Ni, Sb, As a Cu.

Tab. 9: Výsledky rentgenové difrakční analýzy (XRD).

Struska	Fáze	Vzorec	Referenční číslo PDF databáze
B5	fayalit	Fe_2SiO_4	00-034-0178
	galenit	PbS	01-078-1056
	křemen	SiO_2	01-083-2466
	litargit	PbO	01-085-1414
B7	diopsid	$\text{Ca}_{0,8}\text{Mg}_{1,2}(\text{SiO}_3)_2$	01-076-0239
	olovo	Pb	00-004-0686
	galenit	PbS	00-005-0592
B8	křemen	SiO_2	01-078-1254
	olovo	Pb	01-087-0663
B9	crystalit	SiO_2	01-075-0923
	křemen	SiO_2	01-086-1629
	fayalit	$\text{Mg}_{0,347}\text{Fe}_{1,548}\text{Mn}_{0,105}\text{SiO}_4$	01-088-1997
	galenit	PbS	03-065-0132
	ferrosilit	FeSiO_3	00-029-0721
B10	olivín	$\text{Mg}_{0,26}\text{Fe}_{1,74}\text{SiO}_4$	01-079-1208
	galenit	PbS	01-078-1054
	ortoklas	$(\text{K}_{0,931}\text{Na}_{0,055}\text{Ca}_{0,009}\text{Ba}_{0,005})(\text{Al}_{0,97}\text{Si}_{3,03}\text{O}_8)$	01-076-0824
B12	fayalit	Fe_2SiO_4	01-070-1861
	galenit	PbS	01-078-1056
	magnetit	Fe_3O_4	01-089-0691
	křemen	SiO_2	01-082-0511
B14	křemen	SiO_2	01-083-2466
	crystalit	SiO_2	01-082-1405
B15	spinel	$(\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,25})(\text{Al}_{0,875}\text{Mg}_{0,125})_2\text{O}_4$	01-086-0088
	covellin	CuS	03-065-3929
	křemen	SiO_2	01-086-1629
	galenit	PbS	03-065-0307
	stříbro	Ag	01-087-0598
B16	fayalit	Fe_2SiO_4	01-087-0315
	galenit	PbS	01-078-1056
	wurtzit	ZnS	01-089-2942
B18	křemen	SiO_2	01-078-1254
	crystalit	SiO_2	01-082-1233
B19	křemen	SiO_2	01-083-2466
	crystalit	SiO_2	01-082-1233
B20	olovo	Pb	01-087-0663
	křemen	SiO_2	01-083-2466
	hematit	Fe_2O_3	01-073-0603
	ferrosilit	FeSiO_3	00-029-0721
	galenit	PbS	03-065-0135
	diopsid	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	01-071-1495
B21	fayalit	Fe_2SiO_4	00-034-0178
	galenit	PbS	01-078-1056
B22	křemen	SiO_2	01-083-2466
	galenit	PbS	01-078-1054
B23	crystalit	SiO_2	01-082-1233
	křemen	SiO_2	01-083-2466
	klinopyroxen	$\text{Fe}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}(\text{SiO}_3)_2$	01-071-1398
	galenit	PbS	01-078-1055
B24	galenit	PbS	01-078-1055
	křemen	SiO_2	01-083-2466
	crystalit	SiO_2	01-082-1233
B25	fayalit	$\text{Mg}_{0,347}\text{Fe}_{1,548}\text{Mn}_{0,105}\text{SiO}_4$	01-088-1997
	křemen	SiO_2	01-083-2466
B26	fayalit	Fe_2SiO_4	01-070-1861
	galenit	PbS	01-078-1056
	křemen	SiO_2	01-083-2466
	magnetit	Fe_3O_4	01-089-0691
	diopsid	$\text{Ca}_{0,991}\text{Mg}_{0,641}\text{Fe}_{0,342}\text{Si}_{1,6}\text{Fe}_{0,417}\text{O}_6$	01-089-0837



Obr. 15: Mikrofotografie strusek ze SEM (SE – sekundární elektrony, BE – odražené elektrony). a) složitá sulfidická fáze, pyrotin (Ph), chalkozín (Cc), galenit (Gn), bornit (Bn), litargit (Li) (vzorek B10; BE), b) struktura zbytku dřevěného uhlí, pryskyfice (prys), a – buňka pův. dřeva mineralizovaná Pb (vzorek B12; SE), c) sulfidická inkluze obklopená krystaly olivínu (Ol), spinel (Spl) (vzorek B11; BE), d) kapičky galenitu ve skle s kostrovitými krystalky olivínu (šedé) (vzorek B16; BE), e) reziduální křemen s žilkami galenitu, na snímku je zřetelné částečné natavení křemene a Gn (vzorek B19; BE), f) myrmekit galenitu a chalkozínu v mechanicky narušené sulfidické inkluzi (vzorek B26; BE).

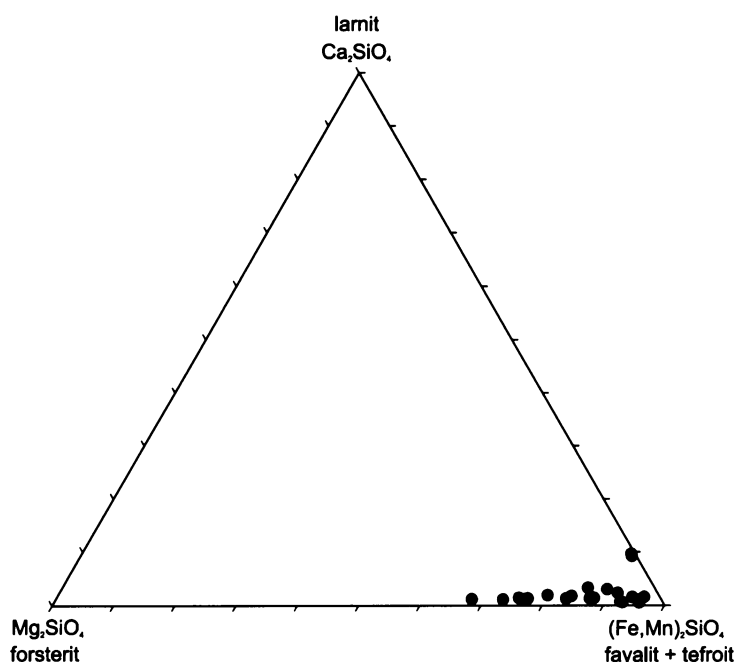
5.4. Chemismus jednotlivých fází

Předchozí analýza pomocí optické mikroskopie a XRD určila základní fáze, které se vyskytují v bohutínských struskách. Pro přesnou identifikaci chemismu jednotlivých fází byla použita analýza pomocí elektronové mikrosondy (EPMA). Chemické složení některých fází (např. pyroxenů) je poměrně variabilní, vzhledem k tomu, že existují složité procesy izomorfního zastupování jednotlivých prvků, substituce ve strukturách apod. Mikrosondové analýzy byly uskutečněny u všech základních fází, které se v bohutínských struskách vyskytují. U vzorku B10 byla pomocí SEM provedena distribuce (rentgenová mapa) vybraných prvků (Mg, Mn, Al, Fe, Pb, Zn a Ca) (příl. I).

5.4.1. Silikáty

Olivíny

Olivíny jsou nejčastějšími silikáty, které byly ve vzorcích bohutínských strusek pozorovány. Chemické složení vybraných fází skupiny olivínu je uvedeno v tabulce 11. Strukturální vzorec byl vypočítán na základ čtyř kyslíků s kationty, které mohou vstupovat do struktury olivínu: Si, Fe, Mn, Mg, Ca, Zn. Celkové chemické složení bylo přepočítáno na jednotlivé komponenty a vyneseno do ternárního diagramu larnit (Ca_2SiO_4), forsterit (Fe_2SiO_4) a fayalit (Mg_2SiO_4) + tefroit (Mn_2SiO_4) (obr. 16). Chemické složení vykazuje poměrně různorodé zastoupení jednotlivých prvků, které určují koncové členy minerálů skupiny olivínu (váž. %): FeO (36,44-61,12), MnO (5,36-15,20), MgO (0,22-12,90), CaO (0,30-4,88), ZnO (2,48-7,79). Nejvíce kolísají obsahy zejména u MgO a CaO. Obsahy Zn jsou poměrně vysoké a průměrně se pohybují kolem 4,41 váh. % ZnO podobně jako obsahy Mg. Z ternárního diagramu vyplývá, že olivíny bohutínských strusek jsou tvořeny především tefroitovou a fayalitovou komponentou s proměnlivým zastoupením koncového členu forsteritu. Zastoupení larnitové složky je minimální (max. 10 mol. %), což souvisí s nízkým obsahem vápníku v původní struskové tavenině.



Obr. 16: Mikrosondové analýzy olivínu promítnuté do ternárního diagramu larnit, forsterit, fayalit + tefroit.

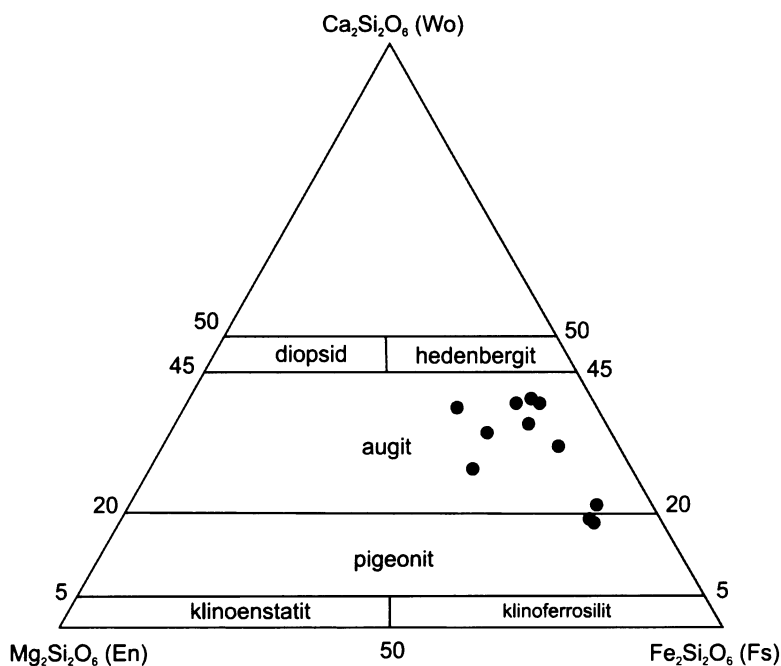
Tab. 11: Vybrané mikrosondové analýzy olivínu v bohutínských struskách přepočítané na strukturální vzorce, (La - larnit (Ca₂SiO₄), Fo - forsterit (Fe₂SiO₄), Fa - fayalit (Mg₂SiO₄), Te - tefroit (Mn₂SiO₄).

Váh. %	OLIVÍN - vybrané analýzy									
struska	B6	B13	B14	B22	B12	B12	B25	B26	B21	B21
Na ₂ O	0,10	0,19	0,24	0,12	0,05	0,09	0,09	0,12	0,06	0,07
MgO	2,41	0,27	0,22	8,65	1,25	2,65	4,43	5,82	4,48	4,19
SiO ₂	29,78	29,59	29,83	31,91	30,66	30,34	30,35	30,67	29,92	30,43
Al ₂ O ₃	0,15	0,42	0,75	0,00	0,06	0,03	0,03	0,04	0,00	0,02
K ₂ O	0,04	0,17	0,28	0,00	0,03	0,00	0,00	0,03	0,07	0,03
CaO	1,23	4,74	4,88	0,73	0,62	0,40	0,72	0,67	0,63	0,76
TiO ₂	0,06	0,17	0,05	0,00	0,03	0,03	0,03	0,01	0,00	0,00
FeO	46,18	45,21	44,89	45,51	58,56	57,37	49,27	44,76	50,71	49,00
Cr ₂ O ₃	0,10	0,09	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,09	0,29	0,00
MnO	14,00	13,21	12,39	9,10	5,85	6,25	10,15	11,01	10,89	11,40
BaO	0,00	0,39	0,68	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P ₂ O ₅	0,07	0,22	0,24	0,11	0,14	0,21	0,31	0,03	0,26	0,22
SO ₂	0,03	0,04	0,06	0,03	0,03	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
ZnO	5,19	5,25	5,29	4,70	3,07	2,81	5,10	6,18	2,83	3,44
As ₂ O ₅	0,00	0,00	0,12	0,00	0,15	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00
PbO	0,14	0,16	0,02	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,12	0,14
CuO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00
Suma	99,46	100,12	99,94	100,87	100,65	100,26	100,65	99,49	100,28	99,72
apfu	strukturální vzorec na základ 4 kyslíků									
Si	0,996	0,990	0,995	1,004	1,014	1,002	0,990	1,002	0,981	1,000
Fe	1,292	1,264	1,252	1,198	1,620	1,584	1,345	1,222	1,391	1,347
Mn	0,397	0,374	0,350	0,243	0,164	0,175	0,281	0,304	0,303	0,317
Mg	0,120	0,013	0,011	0,406	0,061	0,130	0,216	0,284	0,219	0,205
Ca	0,043	0,168	0,172	0,024	0,022	0,014	0,025	0,023	0,022	0,026
Zn	0,128	0,130	0,130	0,109	0,075	0,069	0,123	0,149	0,069	0,083
mol %										
La	2	9	10	1	1	1	1	1	1	1
Fo	6	1	1	22	3	7	12	15	11	11
Fa + Te	91	90	90	77	96	92	87	83	88	88

apfu = atoms per formula unit.

Pyroxeny

Pyroxeny se řadí do skupiny inosilikátů se složitými izomorfními poměry mezi jednotlivými koncovými členy. Lze je vyjádřit obecným vzorcem $ABSi_2O_6$, kde $A = (Ca, Mg, Fe^{2+}, Mn, Na, Li, \dots)$, $B = (Mg, Fe^{2+}, Mn, Al, Fe^{3+}, Ti, Zn, Cr^{3+}, V^{3+}, Sc^{3+}, \dots)$ (Chvátal, 2005). Základem struktury pyroxenů jsou jednoduché řetězce tetraedrů $[SiO_4]$, kde může Al zastupovat za Si, ostatní kationty se nacházejí mezi řetězci tetraedrů (Morimoto, 1989). Chemické složení vybraných pyroxenů ze vzorků bohatínských strusek je uvedeno v tabulce 12. Strukturální vzorec byl vypočítán na základě šesti kyslíků s kationty, které mohou vstupovat do struktury pyroxenu: Si, Al, Fe, Ca, Mg, Mn, Zn. Celkové chemické složení bylo přepočítáno na jednotlivé komponenty a vyneseno do ternárního diagramu wollastonit ($Ca_2Si_2O_6$), enstatit ($Mg_2Si_2O_6$) a ferrosilit ($Fe_2Si_2O_6$) (obr. 17). Ternární diagram poukazuje na to, že pyroxeny spadají do pole augitu $(Ca, Mg, Fe^{2+})(Mg, Fe^{2+}, Al, Fe^{3+})(Si, Al)_2O_6$ s převahou železa nad hořčíkem. Celkové obsahy prvků se pohybují v rozmezích (váh. %): Al_2O_3 (1,33-6,25), FeO (20,98-26,50), CaO (4,97-15,46), MgO (1,51-6,61), MnO (3,41-7,97), ZnO (0,76-4,41). Pyroxeny jsou bohaté na železo a vápník, což potvrdila i XRD analýza, která určila ve dvou případech vápenaté pyroxeny (diopsidy) a ve dvou případech železité pyroxeny (ferrosility). Podstatné je i zastoupení hořčíku a manganu, kdy průměrné obsahy manganu jsou vyšší, než hořčíku. Hliník v pyroxenech zastupuje křemík a to až (6,25 váh. % Al_2O_3). Obsahy zinku průměrně odpovídají hodnotě 2,37 váh. % ZnO.



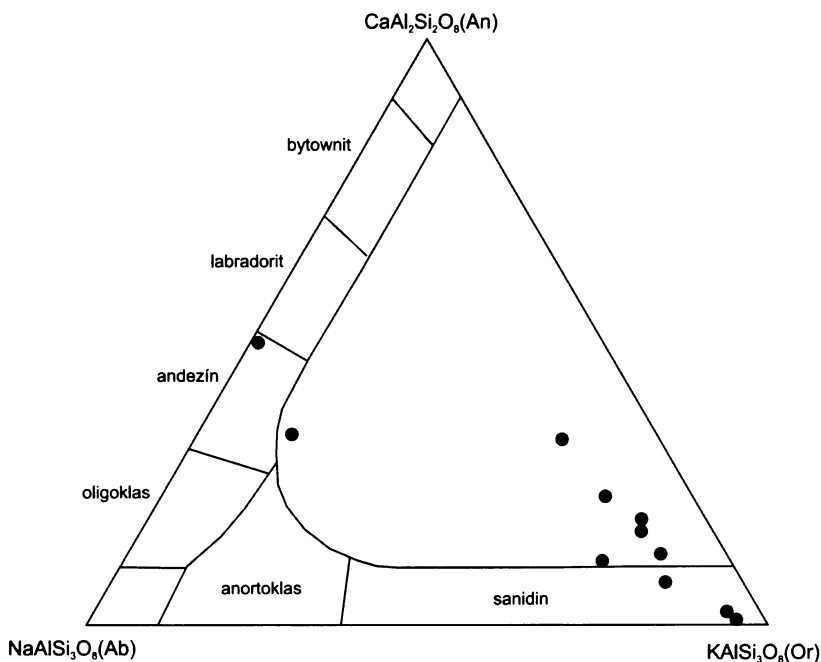
Obr. 17: Mikrosondové analýzy fází pyroxenu promítnuté do ternárního diagramu wollastonit, enstatit, ferrosilit (podle Morimota, 1989).

Tab. 12: Vybrané mikrosondové analýzy pyroxenu v bohutínských struskách přepočítané na strukturální vzorec, (Wo - wollastonit ($\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), En -enstatit ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), Fs - ferrosilit ($\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$).

Váh. %	PYROXENY - vybrané analýzy						
struska	B22	B22	B26	B21	B20	B20	B20
Na ₂ O	0,14	0,16	0,21	0,07	0,44	0,39	0,51
MgO	5,96	5,27	2,10	2,49	1,97	2,09	1,51
SiO ₂	47,70	46,32	43,11	41,74	46,54	46,32	46,14
Al ₂ O ₃	1,72	2,11	2,91	2,56	5,96	5,82	6,25
K ₂ O	0,03	0,02	0,00	0,08	2,20	2,15	2,51
CaO	15,33	13,58	14,28	15,46	4,97	5,28	5,54
TiO ₂	0,64	0,88	0,56	0,68	0,58	0,52	0,42
FeO	20,98	24,35	24,79	25,47	24,81	25,00	23,18
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,13	0,17	0,00	0,00	0,10
MnO	4,07	4,23	6,90	5,52	3,48	3,61	3,41
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00
P ₂ O ₅	0,66	0,73	0,56	0,68	0,57	0,64	0,51
SO ₂	0,03	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,08
ZnO	2,34	2,74	4,41	1,58	0,86	0,76	1,02
As ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PbO	0,53	0,58	0,84	2,70	7,35	7,33	8,81
CuO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Suma	100,13	100,98	100,81	99,18	99,89	100,07	99,99
apfu	strukturální vzorec na základ 6 kyslíků						
Si	1,921	1,881	1,821	1,805	1,962	1,956	1,964
Al	0,082	0,101	0,145	0,131	0,296	0,290	0,314
Fe	0,707	0,827	0,876	0,921	0,875	0,883	0,826
Ca	0,653	0,583	0,638	0,708	0,222	0,236	0,250
Mg	0,358	0,319	0,132	0,160	0,124	0,131	0,096
Mn	0,139	0,146	0,247	0,202	0,124	0,129	0,123
Zn	0,070	0,082	0,137	0,050	0,027	0,024	0,032
mol %							
Wo	38	34	39	40	18	19	21
En	21	18	8	9	10	11	8
Fs	41	48	53	51	72	71	70

Živce

Obecným vzorcem se dají živce vyjádřit jako MT_4O_8 , kde $M = [Na^+, K^+, Ca^{2+}, (Ba^{2+}, Sr^{2+}, Cs^+, Pb^{2+})]$ a $T = [Si^{4+}, Al^{3+}, (Fe^{2+}, Fe^{3+}, P^{5+}, Ti^{4+})]$. Základem krystalové struktury jsou tetraedry $[TO_4]$, kde T jsou Si^{4+} a Al^{3+} , obklopené kyslíky O^{2-} (Chvátal, 2005). Živce tvoří v bohutínských struskách reziduální fázi, která nebyla kompletně přetavena při hutnickém zpracování rudy. Dokladem toho je časté rozpouštění živce, které se projevuje lemem složeným z drobných krystalků, směřujících od krystalu živce do sklovité matrice (obr. 13e). Potvrzuje to i celkové chemické složení, které bylo přepočítáno na jednotlivé komponenty a vyneseno do ternárního diagramu anortit ($CaAl_2Si_2O_8$), albit ($NaAlSi_3O_8$) a ortoklas ($KAlSi_3O_8$) (obr. 18). Z fázového diagramu je patrné, že některé živce se vyskytují v poli nemísivosti, což značí, že jejich složení není v rovnováze s taveninou. Při tavení rudy byly živce částečně nataveny a rozpuštěny, pak následovalo rychlé zchlazení strusky a již se nestačila vytvořit rovnováha mezi živcem a okolní taveninou. Ze skupiny živců se ve struskách vyskytují převážně draselné živce, menší část tvoří plagioklas. Chemické složení vybraných živců je uvedeno v tabulce 13. Strukturální vzorec byl vypočítán na základě osmi kyslíků. Kationty, které vstupují do struktury živců v bohutínských struskách jsou následující: Al, Ca, Na, K, Pb. Celkové obsahy prvků se pohybují v rozmezích (váž. %): SiO_2 (47,90-63,15), Al_2O_3 (15,75-36,49), CaO (0,11-10,19), Na_2O (0,38-6,22), K_2O (0,25-15,83), PbO (0,00-15,35). Zajímavé jsou obsahy olova, které dosahují u vzorku B22 vysokých hodnot až 15,35 váh. % PbO . Tyto naměřené hodnoty byly pozorovány u živců, které vykazovaly známky částečného přetavení (krystalizační lemy obr. 13e). Je tedy možné, že při deformaci krystalové mřížky v živci došlo ke vstupu iontů Pb z okolní sklovité matrice bohaté na Pb do struktury živce. Benna et al. (1996) ve své práci o olovnatých živcích uvádějí, že uspořádanost struktury živce závisí na rychlosti ochlazení taveniny a samotná struktura živce je deformovaná (disordered) právě kvůli přítomnosti Pb a rychlé krystalizaci.



Obr. 18: Mikrosondové analýzy fáze živce promítnuté do ternárního diagramu anortit, albit, ortoklas (podle Deer et al., 2001).

Tab. 13: Vybrané mikrosondové analýzy živců v bohutínských struskách přepočítané na strukturální vzorec, (An - anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Ab - albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Or - ortoklas (KAlSi_3O_8).

Váh. %	ŽIVCE - vybrané analýzy							
struska	B14	B14	B22	B22	B25	B25	B26	B26
Na_2O	6,22	0,80	0,72	0,60	0,39	0,38	5,88	1,24
MgO	0,00	0,02	0,21	0,28	0,03	0,03	0,01	0,03
SiO_2	59,09	56,02	52,37	52,87	63,15	60,72	55,83	51,13
Al_2O_3	25,19	20,44	17,05	15,75	18,74	18,65	27,47	23,45
K_2O	2,51	10,47	8,09	7,45	15,83	12,78	0,25	7,37
CaO	6,88	1,89	2,06	2,19	0,11	0,32	10,19	5,11
TiO_2	0,02	0,00	0,09	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00
FeO	0,13	0,69	2,78	3,49	0,10	0,92	0,26	0,98
Cr_2O_3	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00
MnO	0,00	0,44	0,25	0,68	0,00	0,00	0,00	0,22
BaO	0,14	1,09	0,28	0,28	0,00	1,77	0,06	0,39
P_2O_5	0,03	0,02	0,24	0,21	0,08	0,06	0,00	0,00
SO_2	0,07	0,00	0,03	0,06	0,00	0,00	0,02	0,00
ZnO	0,00	0,03	0,65	0,91	0,12	0,00	0,00	0,12
As_2O_5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00
PbO	0,29	9,02	14,61	15,35	0,72	4,54	0,00	9,66
CuO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Suma	100,57	100,92	99,63	100,15	99,33	100,22	100,06	99,71
apfu	strukturální vzorec na základ 8 kyslíků							
Si	2,655	2,774	2,770	2,807	2,960	2,924	2,520	2,574
Al	1,334	1,193	1,063	0,986	1,035	1,059	1,462	1,392
Ca	0,327	0,099	0,116	0,123	0,005	0,016	0,486	0,272
Na	0,542	0,077	0,074	0,062	0,035	0,036	0,514	0,121
K	0,144	0,662	0,546	0,504	0,947	0,785	0,014	0,473
Pb	0,004	0,120	0,208	0,219	0,009	0,059	0,000	0,131
mol %								
An	32	12	16	18	1	2	48	31
Ab	54	9	10	9	4	4	51	14
Or	14	79	74	73	96	94	1	55

5.4.2. Oxidy spinelového typu

Spinelidy jsou podvojně oxidy obecného složení $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}_2\text{O}_4$, kde složku A = (Fe^{2+} , Mg, Zn, Ti, Co, Cu, Mn, Ni, ...), B = (Al, Cr, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn, V, ...). Pro struktury spinelidů je charakteristická široká, někdy i neomezená izomorfie kationtů (Chváta, 2005). Struktura je tvořena ionty kyslíku v nejtěsnějším kubickém uspořádání, v tetraedrických a oktaedrických dutinách mezi kyslíky se vyskytují kationty A^{2+} a B^{3+} . Rozlišují se normální spinelidy $\text{A}^{[4]}\text{B}^{[6]}_2\text{O}_4$ a inverzní spinelidy $\text{A}^{[6]}\text{B}^{[4]}\text{B}^{[6]}\text{O}_4$ (kde [4] znamená tetraedrickou a [6] oktaedrickou koordinaci iontů) (Chváta, 2005). Spinelidy tvoří obsahově méně významnou fázi ve středověkých bohutínských struskách, jiné práce však ukazují jejich významnou pozici v moderních metalurgických struskách (Ettler et al., 2001). Chemické složení měřených spinelidů se nachází v tabulce 14. Strukturální vzorec byl vypočítán na základ čtyř kyslíků s kationty: Mg, Ti, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr, Mn, Zn a Al. Spinelidy naměřené ve vzorku B26 obsahovaly SiO_2 (až 4,11 váh. %). Celkové obsahy prvků se pohybují v rozmezích (váh. %): Al_2O_3 (0,06-2,13), MgO (0,37-5,95), TiO_2 (0,01-2,93), FeO (5,02-30,02), Fe_2O_3 (49,89-73,55), Cr_2O_3 (0,000-0,32), MnO (2,16-15,06), ZnO (3,15-6,63). Naměřené dvojmocné železo bylo přepočítáno na trojmocné železo podle postupu uvedeného na stránkách Steve Barnes (Steve Barnes, spinalc_dec04.xls). Jelikož celkové obsahy hliníku jsou velmi nízké, lze předpokládat, že se jedná

zejména o spinelidy skupiny magnetitu (Fe_3O_4), kde je železo zastoupeno ve dvojmocné i trojmocné formě. Přítomnost magnetitu byla potvrzena i pomocí XRD u dvou vzorků strusek (B12, B26). Vysoké sumy mohou být způsobeny chybou měření či nedokonalým přepočtem dvojmocného železa na trojmocné.

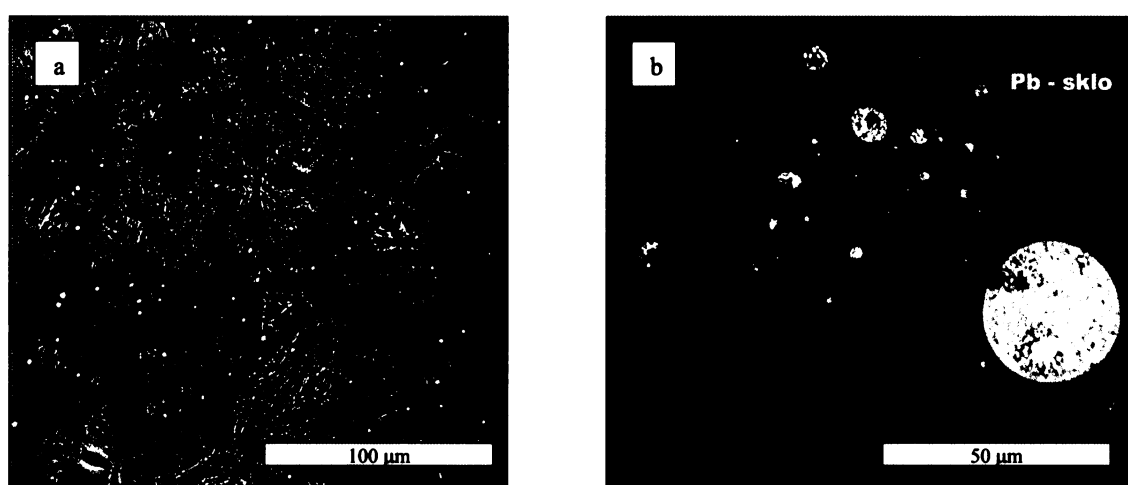
Tab. 14: Mikrosondové analýzy vybraných spinelidů z bohutínských strusek a jejich přepočty na strukturální vzorce.

Váh. %	SPINELIDY - vybrané analýzy		
struska	B5	B26	B26
Na ₂ O	0,044	0,182	0,241
MgO	5,950	0,386	0,564
SiO ₂	0,235	3,878	4,110
Al ₂ O ₃	0,059	2,058	2,134
K ₂ O	0,000	0,139	0,190
CaO	0,023	0,230	0,333
TiO ₂	0,005	2,930	2,512
Fe ₂ O ₃	5,022	29,544	30,021
FeO	73,550	49,887	52,412
Cr ₂ O ₃	0,000	0,324	0,054
MnO	15,062	2,191	2,160
BaO	0,000	0,000	0,000
P ₂ O ₅	0,013	0,000	0,000
SO ₂	0,000	0,041	0,000
ZnO	3,150	6,625	6,591
As ₂ O ₅	0,000	0,000	0,000
PbO	0,000	1,015	0,457
CuO	0,000	0,000	0,066
Suma	103,113	99,430	101,845
apfu	strukturální vzorec na základ 4 kyslíků		
Mg	0,317	0,022	0,031
Ti	0,000	0,084	0,070
Fe ²⁺	0,150	0,938	0,925
Fe ³⁺	1,979	1,425	1,454
Cr	0,000	0,010	0,002
Mn	0,456	0,070	0,067
Zn	0,083	0,186	0,179
Al	0,002	0,092	0,093
Si	0,008	0,147	0,151

5.4.3. Sklo

Sklo je typickou fází vyskytující se v tomto typu materiálu. Ve struskách tvoří sklo dvě základní formy: sklo meziprostorové (reziduální, intersticiální) a sklo povrchové. Meziprostorové sklo solidifikuje jako poslední z taveniny, má světlou barvu na snímcích ve zpětně odražených elektronech (nabohacené o Pb) a tvoří matici mezi zrnými již vykrystalizovanými fázemi. V reziduálním skle často krystalizují drobná mikroskopická zrna olivínů a dalších fází. Sklo povrchové se naopak vyznačuje tmavším zbarvením přecházejícím od žluté po hnědou s často viditelnými páskováním odpovídajícím tečení struskové taveniny (obr. 8b). Povrchové sklo tvoří matici, ve které se nacházejí pouze mikroskopické kapičky sulfidických fází, které jsou roztroušené po celém objemu strusky. Chemické

složení skla je velmi různorodé, tabulka 15 ukazuje vybrané mikrosondové analýzy skla. Jednotlivé prvky jsou zastoupeny v těchto rozmezích (váh. %): Na₂O (0,15-2,18), MgO (0,01-3,14), SiO₂ (30,96-67,00), Al₂O₃ (3,13-13,99), K₂O (0,87-6,45), CaO (1,01-10,70), TiO₂ (0,00-0,85), FeO (4,36-41,07), Cr₂O₃ (0,00-0,37), MnO (0,44-6,31), BaO (0-13,18), P₂O₅ (0,14-0,89), SO₂ (0,00-1,47), ZnO (0,71-7,33), As₂O₅ (0,00-0,42), PbO (1,09-48,92), CuO (0,00-0,15). Ze zastoupení jednotlivých prvků vyplývá, že sklo je tvořeno zejména Si a Fe, průměrné obsahy Pb ve skle jsou také velmi významné, často vykazuje vyšší zastoupení než železo (22,16 váh. % PbO a 16,54 váh. % FeO). Sklo je také významným koncentrátorem zinku, který dosahuje průměrných hodnot 2,83 váh. % ZnO. Nejvyšší koncentrace Pb se nacházejí v takovém intersticiálním skle, které vyplňuje velmi malé prostory mezi zrnky již vykrytalizovaných fází (obr. 19b). Vysoké koncentrace Pb se také nacházejí ve specifických hvězdicovitých dendritech, které sice nevykazují krystalickou strukturu, ale odlišují se barvou a strukturou (obr. 19a). V těchto dendritech malých rozměrů je Pb přítomno v podobě mikrometrických kapiček a zároveň rozpuštěné ve skle. Tyto dendrity mohly vznikat částečnou devitrifikací skla a následnou rekrystalizací v průběhu doby, kdy byly strusky uloženy v půdě.

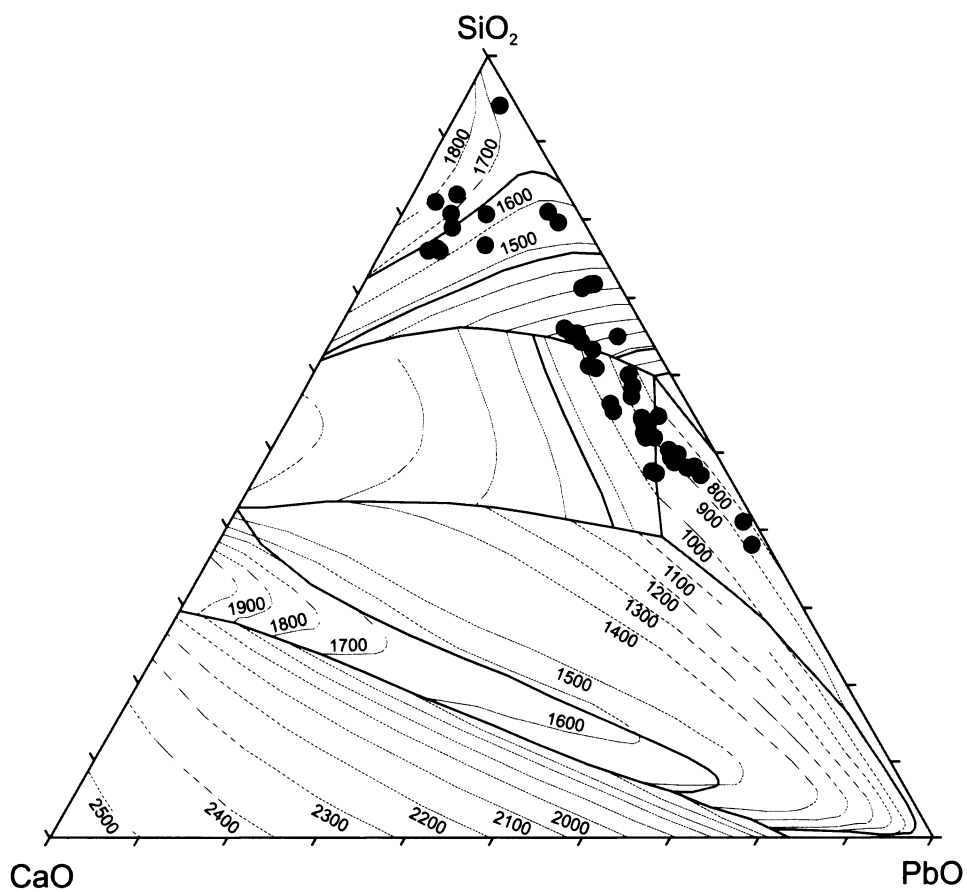


Obr. 19: Mikrofotografie strusek ze SEM (BE – odražené elektrony). a) hvězdicovité dendrity s vysokým obsahem Pb vznikající zřejmě jako produkt devitrifikace skla, (vzorek B14; BE), b) intersticiální sklo s vysokým obsahem Pb, (vzorek B25; BE).

Celkové chemické složení skla lze vyjádřit několika různými diagramy podle obsahů hlavních složek.

- diagram zastoupení alkálií oproti SiO₂ (Eusden et al., 1999)
- ternární diagram FeO-CaO-SiO₂ (je jen částečně použitelný pro studované strusky, jelikož obsahy vápníku jsou nízké, průměrný obsah Ca je roven hodnotě (4,65 váh. % CaO)
- ternární diagram SiO₂-CaO-Al₂O₃ (je pro studované strusky nepoužitelný, protože obsahy Al jsou také nízké (průměrně 5,81 váh. % Al₂O₃))
- ternární diagram SiO₂-CaO-PbO (je nejvhodnější pro bohutínské strusky vzhledem k vysokému obsahu olova, které je v průměru vyšší než u železa) (obr. 20)

Nejvhodnějším diagramem, který by nejlépe popisoval celkové chemické složení a teploty bohutínských strusek, by byl diagram SiO₂-PbO-FeO. Ten se však v dostupných odborných materiálech nepodařilo najít.



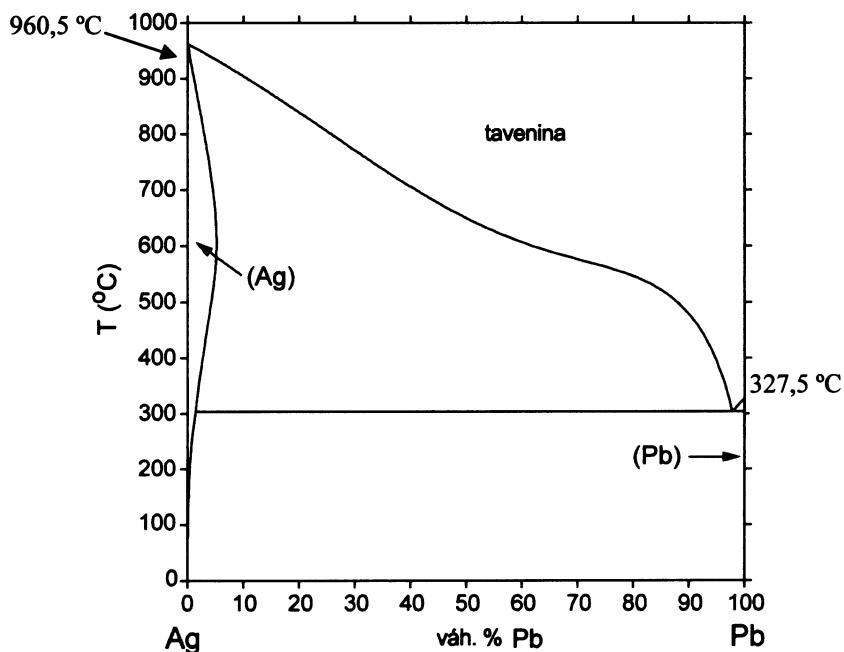
Obr.20: Chemické složení a teploty tavení v ternárním diagramu $\text{SiO}_2\text{-CaO-PbO}$, body vyznačují jednotlivé analýzy skla (podle Jak et al., 1998).

Tab. 15: Vybrané mikrosondové analýzy skla v bohotinských struskách (ve váh. %).

struska	B21	B20	B20	B26	B25	B25	B25	B12	B22	B22	B22	B22	B22	B22	B22	B22	B22	B22	B14	B14	B14	B14	B10	B5
Na ₂ O	0,24	0,15	0,46	0,40	0,60	0,22	0,26	0,19	0,18	0,29	0,31	0,33	0,44	0,32	0,40	0,41	0,39	0,46	0,47	0,87	0,46	1,85	1,34	
MgO	0,08	0,08	0,39	0,06	0,28	0,37	2,03	2,59	0,01	0,69	0,84	0,90	0,88	0,91	0,86	0,80	0,70	1,18	1,06	1,06	1,09	0,10	0,04	
SiO ₂	39,09	30,98	36,05	33,13	39,66	36,03	41,65	44,72	37,18	37,64	37,21	37,62	38,61	38,04	37,01	42,12	43,13	43,69	44,03	67,00	41,75	32,78	42,81	
Al ₂ O ₃	5,46	3,13	4,54	4,31	6,64	4,04	4,31	4,64	4,84	4,26	3,81	4,28	3,82	4,16	3,93	4,52	5,76	5,78	5,33	13,99	5,36	9,11	10,83	
K ₂ O	2,28	0,87	1,31	1,22	2,04	0,91	2,14	1,65	1,60	1,47	1,54	1,64	1,78	1,53	1,57	2,45	3,18	1,93	2,02	6,45	1,82	4,38	4,01	
CaO	3,37	1,44	2,97	1,01	5,58	6,06	1,43	5,73	2,39	4,98	4,80	4,24	4,33	4,21	4,20	3,59	3,38	5,64	5,38	1,17	5,44	4,86	10,12	
TiO ₂	0,33	0,14	0,34	0,27	0,53	0,34	0,30	0,57	0,23	0,45	0,44	0,43	0,28	0,45	0,47	0,44	0,33	0,43	0,41	0,75	0,36	0,00	0,10	
FeO	7,47	9,42	14,07	9,46	13,76	13,89	31,85	28,21	11,37	13,97	14,84	15,63	14,32	14,47	14,88	13,29	11,23	18,74	18,32	4,36	17,44	24,64	14,02	
Cr ₂ O ₃	0,00	0,13	0,00	0,00	0,10	0,30	0,00	0,00	0,00	0,27	0,10	0,10	0,10	0,13	0,00	0,00	0,00	0,03	0,24	0,07	0,03	0,10	0,17	
MnO	1,01	1,74	1,52	1,11	2,98	1,35	3,05	3,86	0,60	2,67	2,52	1,92	2,39	2,94	2,46	2,18	2,22	2,94	2,26	0,62	3,90	6,31	3,63	
BaO	0,00	0,13	0,08	0,34	1,32	0,25	0,09	0,18	0,19	0,34	0,35	0,26	0,37	0,27	0,41	0,22	0,07	0,16	0,12	0,00	0,00	6,52	1,87	
P ₂ O ₅	0,38	0,45	0,44	0,33	0,62	0,57	0,63	0,56	0,42	0,65	0,55	0,47	0,54	0,61	0,57	0,50	0,55	0,55	0,53	0,14	0,46	0,42	0,64	
SO ₂	0,20	0,22	0,07	0,15	0,17	0,00	0,01	0,00	0,09	0,01	0,02	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,08	0,08	0,07	0,10	0,03	1,34	1,00	
ZnO	1,58	2,49	2,03	1,77	5,36	2,61	2,21	1,85	1,16	3,16	3,39	3,45	3,28	3,58	3,56	2,97	2,63	0,99	1,02	0,71	0,92	6,57	6,43	
As ₂ O ₅	0,08	0,22	0,00	0,00	0,33	0,00	0,00	0,00	0,32	0,00	0,00	0,00	0,09	0,12	0,06	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,06	0,27	
PbO	38,88	48,92	36,01	46,57	19,61	34,02	9,25	5,00	39,40	29,87	28,81	28,33	28,13	27,52	30,02	26,22	25,38	17,44	19,06	2,64	21,39	1,75	3,43	
CuO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,12	0,00	
Suma	100,47	100,50	100,27	100,16	99,57	100,99	99,24	99,77	99,97	100,71	99,54	99,60	99,36	99,29	100,39	99,71	99,03	100,20	100,34	99,94	100,59	100,91	100,69	

5.4.4. Sulfidy

Galenit (PbS) je nejčastěji se vyskytujícím sulfidem v bohutínských struskách. Mikrosondové analýzy byly provedeny na obou formách galenitu, které lze pozorovat ve struskách: na mikrometrických kapičkách rozptýlených ve skle a v krystalech větších rozměrů v komplexních inkluzích. Celkem bylo provedeno 17 analýz galenitu pomocí mikrosondy, vybrané analýzy sulfidických sloučenin jsou uvedeny v tabulce 16. Mikrosondové analýzy odpovídají strukturnímu vzorci: $(\text{Pb}_{0,963}\text{Cu}_{0,101})_{1,064}\text{S}_1$. Z analýz je patrné, že galenit kromě Pb obsahuje i Cu (průměrně 4,78 at. %). Z ostatních prvků obsahuje galenit Fe (prům. 1,15 at. %), Zn (prům. 0,45 at. %) a Ag (0,13 at. %). Největším koncentrátorem Ag ze sulfidů je právě galenit. Mísitelnost Ag a Pb při metalurgickém procesu tavení je zřejmá z obr. 21. Dále se ve struskách hojně vyskytuje vysokoteplotní wurtzit (ZnS), který je dimorfní s kubickým sfaleritem. Mikrosondové analýzy odpovídají strukturnímu vzorci: $(\text{Zn}_{0,664}\text{Fe}_{0,293}\text{Cu}_{0,022})_{0,979}\text{S}_1$. Wurtzitu tedy obsahuje Fe (prům. 14,79 at. %) a Cu (prům. 1,09 at. %). Pyrrhotin (Fe_{1-x}S) je v bohutínských struskách zastoupen o něco méně než předchozí dvě fáze. Strukturní vzorec byl vypočítán na základě analýz z mikrosondy takto: $(\text{Fe}_{0,953}\text{Cu}_{0,018})_{0,971}\text{S}_1$. Ve struktuře pyrrhotinu je obsažena Cu (prům. 0,91 at. %). Covellin (CuS) a chalkozín (Cu_2S) byly pozorovány jen ve větších inkluzích v asociaci s galenitem. Strukturní vzorce těchto fází jsou následující: $(\text{Cu}_{0,860}\text{Fe}_{0,127}\text{Zn}_{0,005})_{0,992}\text{S}_1$, $(\text{Cu}_{1,878}\text{Fe}_{0,021}\text{As}_{0,002})_{1,900}\text{S}_1$. V obou fázích je Fe zastupováno Cu, v covellinu jsou výraznější obsahy Zn, naopak v chalkozínu převládá mezi minoritními prvky As zastupující síru. Dále byla zjištěna přítomnost chalkopyritu (CuFeS_2). Naměřené mikrosondové analýzy odpovídají strukturnímu vzorci: $(\text{Cu}_{0,811}\text{Fe}_{1,102}\text{Zn}_{0,086})_{1,999}\text{S}_2$. Ostatní naměřené sulfidické fáze tvaru $\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{S}_z$ neodpovídají svým chemickým složením stechiometrickým koeficientům žádného sulfidu, který se běžně vyskytuje ve struskách. Jedná se pravděpodobně o Cu-Fe-S sloučeninu, která solidifikuje v tomto ternárním systému a je v literatuře nazývána jako „intermediate solid solution“ (iss) (Cabri, 1969).



Obr. 21: Binární diagram Ag a Pb, eutektikum nastává při teplotě 303,7 °C a složení 2,27 % Ag a 97,73 % Pb (Lee et al., 1994).

Tab. 16: Mikrosondové analýzy vybraných sulfidů, galenit (PbS), pyrrhotin (Fe_{1-x}S), wurtzit (ZnS), covellin (CuS), chalkozin (Cu_2S), chalkopyrit (CuFeS_2), fáze odpovídající pevnému roztoku systému Cu-Fe-S (tzv. iss – intermediate solid solution) ($\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{S}_z$).

SULFIDY										
struska	B23	B24	B10	B10	B16	B16	B26	B22	B5	B10
fáze	PbS	PbS	Fe_{1-x}S	Fe_{1-x}S	ZnS	ZnS	CuS	Cu_2S	CuFeS_2	$\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{S}_z$
váh. %										
Cu	2,28	3,34	1,43	1,28	0,38	0,25	58,60	78,85	32,98	53,04
Fe	0,04	0,10	61,37	61,39	8,64	15,02	1,21	0,31	27,85	16,64
As	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00
S	13,46	13,37	36,39	36,69	33,00	33,37	29,99	20,86	33,30	30,32
Zn	0,00	0,20	0,00	0,00	56,30	49,58	0,24	0,00	0,49	0,00
Sb	0,02	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,02	0,00	0,05
Ni	0,00	0,00	0,00	0,48	0,00	0,00	0,00	0,18	0,42	0,00
Sn	0,15	0,05	0,05	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,09	0,10
Ag	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00	0,20	0,11	0,00	0,10
Pb	84,70	83,71	0,00	0,00	0,00	0,00	5,83	0,00	3,42	0,00
Suma	100,65	100,82	99,24	99,93	98,53	98,29	96,21	100,34	98,55	100,25
at. %										
Cu	4,15	5,98	1,00	0,89	0,29	0,19	48,18	65,27	24,85	40,12
Fe	0,09	0,21	48,69	48,36	7,53	12,97	1,13	0,29	23,88	14,32
As	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
S	48,43	47,42	50,30	50,35	50,14	50,21	48,87	34,21	49,74	45,46
Zn	0,00	0,34	0,00	0,00	41,94	36,59	0,19	0,00	0,36	0,00
Sb	0,02	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01	0,00	0,02
Ni	0,00	0,00	0,00	0,36	0,00	0,00	0,00	0,16	0,34	0,00
Sn	0,14	0,05	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,04	0,04
Ag	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,10	0,05	0,00	0,04
Pb	47,17	45,95	0,00	0,00	0,00	0,00	1,47	0,00	0,79	0,00
apfu										
Cu	0,09	0,13	0,02	0,02	0,01	0,00	0,99	1,91	1,00	3,53
Fe	0,00	0,00	0,97	0,96	0,15	0,26	0,02	0,01	0,96	1,26
As	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	2,00	4,00
Zn	0,00	0,01	0,00	0,00	0,84	0,73	0,00	0,00	0,01	0,00
Sb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ni	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Sn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ag	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	0,97	0,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00

5.4.5. Intermetalické sloučeniny

V bohutínských struskách byly běžně pozorovány arsenidy a intermetalické sloučeniny antimonu. Vybrané mikrosondové analýzy jsou uvedeny v tabulce 17. Z arsenidů byl pozorován zejména koutekit (Cu_5As_2). Chemické složení vybraného koutekitu odpovídá strukturnímu složení: $(\text{Cu}_{4,974}\text{Fe}_{0,027})_{5,001}(\text{Sb}_{0,316}\text{As}_{1,68}\text{Sn}_{0,004})_2$. Na strukturním vzorci je patrné, že As je zastupován Sb a v menší míře také Sn. Antimon tvoří intermetalické sloučeniny zejména s Ni a Cu. Chemické složení Breithauptitu (NiSb) odpovídá strukturnímu vzorci: $(\text{Ni}_{0,931}\text{Cu}_{0,085}\text{Pb}_{0,017})_{1,034}(\text{Sb}_{0,823}\text{As}_{0,172}\text{Sn}_{0,172})_1$. Opět je zde zřejmá substituce prvku $\text{Sb} \leftrightarrow \text{As}$. Tato substituce může být vysvětlena tím, že NiSb je izostrukturní s FeSb a NiAs (Ettler a Johan, 2003). Další studovanou intermetalickou sloučeninou byla

fáze Cu_2Sb odpovídající strukturnímu vzorci: $(\text{Cu}_{1,925}\text{Ni}_{0,084}\text{Fe}_{0,009})_{2,018}(\text{Sb}_{0,956}\text{As}_{0,038}\text{Sn}_{0,005})_1$. Vzácnou sloučeninou byl dyskrasit (Ag_3Sb).

Tab. 17: Mikrosondové analýzy vybraných intermetalických sloučenin, breithauptit (NiSb), Cu_2Sb , koutekit (Cu_5As_2), dyskrasit (Ag_3Sb).

INTERMETALICKÉ SLOUČENINY								
struska	B20	B10	B23	B24	B20	B20	B23	B23
fáze	NiSb	NiSb	Cu_2Sb	Cu_2Sb	Cu_5As_2	Cu_5As_2	Ag_3Sb	Ag_3Sb
váh. %								
Cu	1,42	3,14	47,11	49,94	66,73	66,68	0,37	0,62
Fe	0,00	1,47	0,07	0,05	0,32	0,18	0,18	0,10
As	5,95	7,92	1,10	0,96	26,58	26,98	0,00	0,00
S	0,01	0,05	0,03	0,00	0,06	0,03	0,03	0,00
Zn	0,00	0,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sb	59,93	57,03	48,23	46,86	8,12	7,97	25,08	24,93
Ni	31,23	29,76	1,62	2,58	0,00	0,00	0,00	0,06
Sn	0,40	0,58	0,20	0,14	0,10	0,07	0,00	0,00
Ag	0,07	0,00	0,35	0,16	0,00	0,00	76,50	74,85
Pb	1,85	0,56	0,42	0,27	0,26	0,19	0,38	0,42
Suma	100,86	100,99	99,13	100,95	102,17	102,11	102,54	100,98
at. %								
Cu	1,96	4,21	62,36	63,78	70,89	70,87	0,63	1,07
Fe	0,00	2,25	0,10	0,07	0,39	0,22	0,35	0,20
As	6,97	9,01	1,23	1,04	23,95	24,32	0,00	0,00
S	0,03	0,14	0,08	0,00	0,13	0,07	0,09	0,00
Zn	0,00	0,62	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sb	43,20	39,92	33,32	31,23	4,50	4,42	22,22	22,42
Ni	46,70	43,21	2,32	3,56	0,00	0,00	0,00	0,11
Sn	0,30	0,42	0,14	0,10	0,06	0,04	0,00	0,00
Ag	0,05	0,00	0,28	0,12	0,00	0,00	76,51	75,98
Pb	0,78	0,23	0,17	0,10	0,09	0,06	0,20	0,22
apfu								
Cu	0,04	0,09	1,80	1,97	4,97	4,92	0,03	0,05
Fe	0,00	0,05	0,00	0,00	0,03	0,02	0,02	0,01
As	0,14	0,18	0,04	0,03	1,68	1,69	0,00	0,00
S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sb	0,86	0,81	0,96	0,97	0,32	0,31	1,00	1,00
Ni	0,93	0,88	0,07	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00
Sn	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ag	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	3,44	3,39
Pb	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01

6. DISKUSE

6.1. Složení strusek

Chemické analýzy ukazují, že bohutínské strusky odpovídají reziduálním materiálům po tavně stříbro-olovených rud. Kromě několika předešlých analýz provedených na této lokalitě to dokládají obsahy Pb naměřené v odebraných vzorcích. Obsahy Pb jsou značně vysoké, průměrně 177 000 mg/kg. Mimo tavně Pb se na lokalitě také předpokládalo hutnické zpracování Ag. Obsahy Ag však byly v odebraných vzorcích poměrně nízké, průměrně 43 mg/kg. Analýzy provedené v rámci archeologického výzkumu v roce 1980 ukázaly mnohem vyšší obsahy Ag v odebraných struskách a to až 2950 mg/kg. Tento rozdíl je dán faktem, že při archeologickém výzkumu byly strusky odebrány přímo z kopaných sond hlubokých 1,5 m, kdežto odběr vzorků pro tuto diplomovou práci byl proveden řádově v prvních desítkách cm pod povrchem a může se jednat o strusku z jiného časového období. Obsahy Ag v jednotlivých vzorcích vykazují velké rozdíly i mezi sebou a proto zřejmě velmi záleží, kde přesně byla struska odebrána. Dokladem hutnického zpracování Ag je i analýza z roku 1999, kdy pracovníci Kovohutí Příbram a.s. odebrali z této lokality strusky deskovitého tvaru s poměrně vysokou koncentrací Ag dosahující 375 mg/kg. Předpokládá se tedy, že v oblasti Pílského potoka byla zpracovávána olovnatá ruda s podstatným obsahem stříbra.

Bohutínské středověké strusky obsahují zejména olivín, který je zastoupen fayalitovou, tefroitovou a částečně pak forsteritovou komponentou. Jelikož ve strusce není dostatečný obsah vápníku (průměrně 3,72 váh. % CaO), vzniká při krystalizaci ze struskové taveniny železitý fayalit (Fe_2SiO_4) na úkor kirschstenitu (CaFeSiO_4) (Manasse a Mellini, 2001), což potvrzují i výsledky XRD analýzy.

Některé fáze jako křemen a živec lze na základě mikroskopického pozorování považovat za reziduum z původní hlušiny. Svědčí o tom pozorovatelné rozpouštění těchto fází, které se projevuje přetavenými lemy okolo ostrohranných úlomků těchto fází. Křemenná zrna jsou často narušená, rozpukaná. U strusky B14 dochází k viditelnému rozpouštění živce. Původní živec o složení $(\text{Na}_{0,542}\text{Ca}_{0,327}\text{K}_{0,144})_{1,013}(\text{Al}_{1,334}\text{Si}_{2,655})_{3,988}\text{O}_8$ se rozpouští a vytváří dendritický lem kolem celého živce o složení $(\text{Na}_{0,077}\text{Ca}_{0,099}\text{K}_{0,662}\text{Pb}_{0,12}\text{Ba}_{0,021})_{0,979}(\text{Al}_{1,193}\text{Si}_{2,774})_{3,967}\text{O}_8$ odpovídající K-Pb živci. Při rozpouštění a deformaci struktury živce dochází ke vstupu iontu Pb^{2+} do struktury živce (Benna et al., 1996). Některé živce vykazují až 15,35 váh. % PbO.

Silikátové sklo se vyskytuje v bohutínských struskách ve dvou odlišných formách, jako sklo povrchové a meziprostorové. V mnoha pracích se uvádí odlišný chemismus obou skel. Piatak et al. (2004) uvádějí, že meziprostorové sklo (intersticiální) je obohacené o Na, K a Ca oproti sklu povrchovému (surface, bulk). Obdobně je tomu i u dalších autorů zabývajících se skly z jiných typů vysokoteplotních odpadů (škvár) (Eusden et al., 1999). Chemismus obou druhů silikátových skel je však u bohutínských strusek v průměru velmi podobný (meziprostorové/povrchové): 0,58/0,40 váh. % Na_2O , 2,18/1,93 váh. % K_2O , 5,06/4,65 váh. % CaO, 3,32/2,44 váh. % ZnO. Velmi olovem obohacené je však meziprostorové sklo 32,20/25,55 váh. % PbO. Ettler et al. (2001) uvádějí u modernějších strusek nižší hodnoty s vyšším poměrem 2,35/0,57 váh. % PbO. Vysoké hodnoty Pb ve skle jsou tak způsobeny málo efektivním metalurgickým postupem, kdy Pb zůstává v silikátové tavenině.

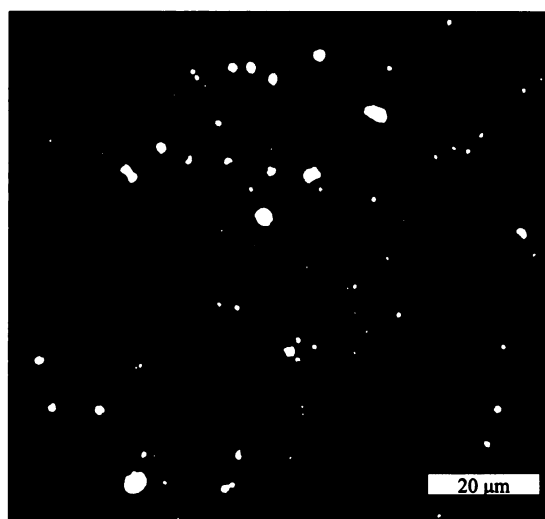
6.2. Krystalizace a solidifikace

Strusky jsou antropogenního původu a od podobných přírodních materiálů (např. bazaltických láv) se liší také tím, že proces ochlazování a solidifikace probíhal velmi rychle. Navíc je tavenina obohacena o celou řadu kovů a polokovů. Struska byla často po tavně rovnou vyjmuta z pece a ochlazování probíhalo na vzduchu velmi rychle. Na povrchových částech strusky často vůbec nedocházelo ke krystalizaci nových fází, ale uprostřed masivnějších kusů strusky nebo strusky zanechané v peci, která měla možnost chladnout pomaleji docházelo již k tvorbě krystalických fází. Pomocí optické

mikroskopie a výsledovaných vztahů mezi fázemi byla určena posloupnost krystalizace pro jednotlivé fáze bohutinských strusek v závislosti na rychlosti ochlazování taveniny.

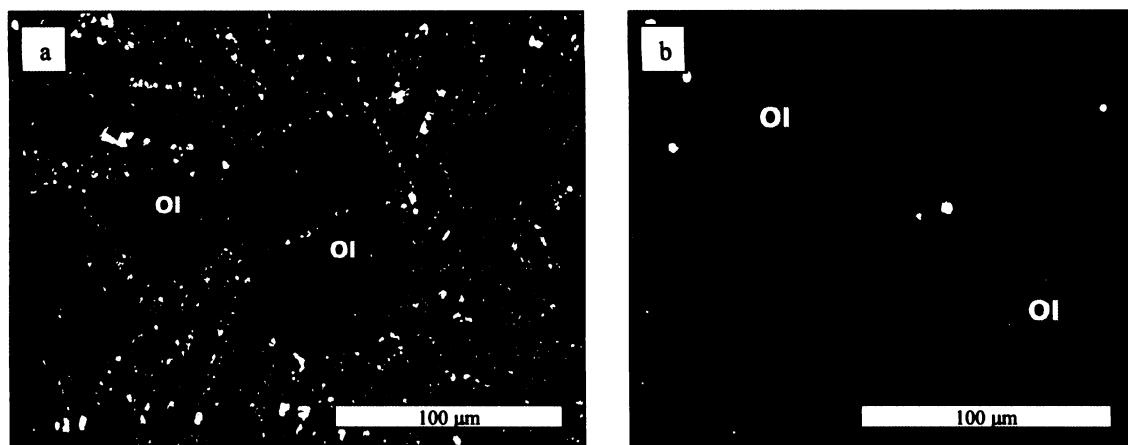
- (±) olivín → sklo (velmi rychlé ochlazování taveniny)
- spinel → olivín → pyroxen → sklo (pomalé ochlazování taveniny)

Přítomnost jednotlivých fází závisí zejména na rychlosti chladnutí taveniny. Pokud bylo chladnutí rychlé, tvoří strusku především velmi drobně vykrystalizovaný olivín (podlouhlé, mřížkovité krystaly, dendritická textura připomínající tvarem peříčko) a sklo. Při pomalejším ochlazování taveniny dochází ke krystalizaci dalších fází, nejdříve z vysokoteplotní taveniny krystalizuje spinel v menších krystalech často čtvercového průřezu, posléze olivín, který tvoří primární dobře omezená či sekundární menší drobná lištovitá zrna, pyroxen, který tvoří drobné hvězdčovitě krystaly (obr. 22) a sklo vyplňující zbylé prostory. Je tedy možné usuzovat, že složení primární taveniny je pro tvorbu a výskyt nových fází ve struskách méně důležité než rychlost ochlazování taveniny.



Obr. 22: Mikrofotografie strusky ze SEM, klinopyroxen diopsid (černý) tvoří hvězdčovitě krystaly ve sklovité matrici pomalu chlazené strusky, (vzorek B26; odražené elektrony).

Podle tvarů jednotlivých krystalů olivínu lze usoudit jak rychle probíhal proces chladnutí taveniny (Donaldson, 1976). Některé vzorky strusky nevykazují žádné krystaly olivínu, je tedy zřejmé, že zde došlo opravdu k velmi rychlému ochlazení, řádově v desítkách minut. Donaldson (1976) uvádí, že drobné mřížkovité olivíny se tvořili již při velmi rychlém ochlazování taveniny okolo 1450 °C/h. Jelikož v některých vzorcích strusky se olivíny ani jiné fáze nevyskytují, je možné, že struska byla ochlazována vodou (quench), či z nějakého jiného důvodu nedošlo ke krystalizaci dalších fází. U vzorků B16, B21, B22 a B23 kde se olivín vyskytuje v podlouhlých krystalech, řetězovitých nebo v mřížkovitých strukturách došlo k zchlazení o něco pomaleji 80-300 °C/h (obr. 23b). Vzorky B5, B10 a B26 naopak vykazují zrna primárních olivínů dobře omezená, doplněná lištovitými zrny sekundárních olivínů, což poukazuje na pomalé chladnutí taveniny kolem 5 – 15 °C/h (obr. 23a). U pomaleji chladnoucích strusek se pak často také vyskytují pyroxeny a spinelidy.



Obr. 23: Mikrofotografie strusek ze SEM, a) dobře omezené krystaly olivínu (Ol) vznikající při pomalém chladnutí taveniny (vzorek B5; odražené elektrony), b) podlouhlé a mřížkovité krystaly olivínu (Ol) poukazující na rychlé ochlazování taveniny (vzorek B25; odražené elektrony).

6.3. Technologie tavení

Již ve středověku bylo získávání olova a stříbra z rud relativně efektivní vzhledem k technickým možnostem středověké metalurgie. V bohutínských středověkých struskách však zůstávalo průměrně 19,08 váh. % PbO. Analýzy strusek z archeologického výzkumu z této lokality ukazují v průměru o něco nižší hodnoty a to 9,40 váh. % PbO (Huml, 1984). Oproti tomu strusky staré okolo 100 -200 let zpracované v Příbrami obsahují pouze 2,69 váh. % PbO (Ettler, 2000). Účinnost středověkého metalurgického postupu byla tedy na této lokalitě přibližně sedmkrát nižší.

Stříbro rozpuštěné v olovu ve středověkých struskách dosahovalo kolem 0,6 % (Vurm, 2001). Obdobné jsou výsledky z analýz provedených v rámci archeologického výzkumu v okolí Bohutína, kde poměr dosahuje 0,7 % (Huml, 1984). Velmi se však liší od hodnoty 0,02 % získané z našich analýz bohutínských strusek. Tento nepoměr je způsoben hlavně vysokým obsahem olova a nízkým obsahem stříbra ve vzorcích odebraných pro tuto diplomovou práci oproti vzorkům z průzkumu v roce 1984. Tato skutečnost by nasvědčovala tomu, že zdrojová ruda těchto strusek měla nižší obsahy Ag a byla celkově hůře zpracována, tudíž do strusky se vázalo více Pb. V roce 1726 se podle dochované zprávy o pokusné tavbě v nízké šachtové peci získalo ze vsázky 504 kg pražené rudy 192,14 kg olova a 1,0871 kg stříbra (Vurm, 2001). Znamená to, že z celkového objemu obou kovů bylo 99,44 % Pb a 0,56 % Ag, tedy rozpuštěné stříbro vůči olovu dosahovalo podobného poměru jako v historických středověkých struskách. Následný proces kupelace a oddělení olova od stříbra ve sháněcích pecích byl již velmi efektivní a dosahovala se vysoká čistota stříbra.

6.3.1. Teploty

Obecně lze říci, že teploty tavení jsou závislé na používané technologii. Ve středověku bylo jako topivo využíváno hlavně dřevěné uhlí či dřevo a vzduch byl vháněn ručními koženými měchy. Maximální teploty dosažitelné touto technologií se pohybovaly kolem 1400 °C (Bachmann, 1982). I při redukci železných rud nebylo ve středověku dosahováno takové teploty, aby se železo přímo roztavilo (teplota tání železa 1535 °C). Galenit má teplotu tání okolo 1114 °C. Středověká technologie zpracování galenitu ale umožňovala dosahovat mnohem nižších teplot pro získání olova z rudy. Oxidace galenitu probíhala za teplot 200 – 450 °C a následná redukce PbO na Pb probíhala za teplot 500 – 1000 °C.

Konkrétní teploty pro bohutínské strusky lze s určitou chybou odvodit z ternárních diagramů jednotlivých fází. Jak již bylo řečeno ternární diagram pro celkové chemické složení ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}$

FeO) neodpovídá reálným teplotám tavení, jelikož ve strusce se nacházejí rezidua křemene, které tak narušují rovnováhu a správné určení teplot tavení. Ternární diagram pro chemické složení skla (SiO_2 -CaO-PbO) již přináší uspokojivější výsledky. Většina bodových analýz skla spadá do teplot do $1300\text{ }^\circ\text{C}$, což je velice reálné. Některé bodové analýzy se však nacházejí vysoko nad touto hranicí až kolem $1800\text{ }^\circ\text{C}$, což je způsobeno nízkou sumou všech tří komponent (< 60 váh. %), která pak nemůže správně reprezentovat složení a teploty v diagramu. Z velké části se jedná o malý obsah PbO, který je nahrazen zvýšeným obsahem FeO a Al_2O_3 . Teploty tavení se tedy mohli pohybovat od $900 - 1400\text{ }^\circ\text{C}$, přičemž nejvíce bodových analýz odpovídá teplotám od $900 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$.

Ve struskách, kde se nachází reziduální křemen (neroztavený) můžeme počítat s teplotami tavení do $1200\text{ }^\circ\text{C}$, po této teplotě již dochází k tavení všech fází přítomných ve strusce (hornině). Rentgenovská difrakce určila přítomnost nižšího křemene a cristobalitu skoro ve všech vzorcích. Nižší křemen (β -křemen) je stabilní do teplot $573\text{ }^\circ\text{C}$, kdežto cristobalit vzniká za teplot okolo $1470\text{ }^\circ\text{C}$ a nízkých tlaků. Polymorfni přeměny u křemene jsou obousměrné, ale v poměrně dlouhém čase. Pokud byla struska rychle zchlazena, nemuselo dojít k přeměně cristobalitu zpět na křemen. Je pravděpodobné, že cristobalit byl přítomen již v rudě, přísadách nebo ve vyzdívice pece a zřejmě tedy nevznikl při hutnickém procesu za takto vysokých teplot. Jelikož předpokládané teploty tavení byly vyšší než pole stability nižšího křemene, proběhla zřejmě přeměna přes vyšší křemen zpět na nižší křemen (Chvátal, 2005).

Pro odhad teplot tavení v systému lze využít i fázový diagram forsterit – fayalit. Vynesením zastoupení obou složek u jednotlivých bodových analýz olivínů byly odhadnuty teploty tavení v rozmezí $1210 - 1360\text{ }^\circ\text{C}$. Jelikož jsou v systému přítomny i další složky olivínu (larnit a tefroit), bude teplota tavení ve skutečnosti o něco nižší (Tumiati et al., 2005).

6.3.2. Tavidla

První rozbory historických strusek od Bohutína ukázaly na velmi nízké obsahy CaO ve struskách a tudíž přidávání vápence do hutnického procesu nebylo prokázáno (Ettler, 2000). Obsahy CaO v odebraných vzorcích strusek jsou poměrně nízké (průměrně $3,72$ váh. %), současné strusky obsahují kolem 20 váh. % CaO (Ettler, 2000). Přidávání vápence do vsázky lze tedy vyloučit. Pravděpodobnými tavidly, které byly přidávány do vsázky byla stará struska, která se tak opět přetavila, železo a samotná olověná ruda. Přidávání strusky, která byla často dosti bohatá na olovo, sloužilo k částečné recyklaci olova, ale zároveň docházelo ke zvýšení viskozity strusky v peci. Ke snížení viskozity strusky byla do vsázky přidávána železná ruda či železo, čemuž nasvědčují i poměrně vysoké obsahy železa (průměrně 20 váh. % Fe_2O_3). Olověná ruda či čisté olovo bylo přidáváno do rud s malým obsahem galenitu, kde stříbro nemělo možnost přecházet do olova a unikalo do strusky a kamínku. Tato technologie zvaná „zolvňování stříbra“ byla doložena na Bohutínsku až od 1. poloviny 16. století (Vurm, 2001). Avšak znalost této metody je doložena mnohem dříve. Již koncem 12. století je v německém Glosaru předpokládáno využití zolvňovací tavby (Brockner et al., 1995) a je tedy pravděpodobné, že podobné postupy byly využívány i při hutnění studovaných bohutínských strusek.

7. ZÁVĚR

Z archeologického výzkumu a provedených analýz vyplývá, že již v polovině 13. století byla v oblasti u Pílského potoka jedna z nejstarších hutí na Příbramsku, která zpracovávala olovené stříbrnosné rudy. Celkové chemické i mineralogické složení historických strusek je ovlivněno mnoha faktory, zejména složením zdrojové rudy, přidávanými tavidly, druhem topiva, podmínkami metalurgického procesu, rychlostí ochlazování strusky, stavebním materiálem pece a také zvětrávacími procesy.

Z mineralogického hlediska jsou bohutínské strusky složeny zejména ze silikátů řady olivínu (fayalit, tefroit a méně forsterit), klinopyroxenů (diopsid, ferrosilit) a vzácněji z oxidů typu spinelidů (magnetit). Nedílnou součástí je silikátové sklo obohacené o olovo (až 49 váh. % PbO). Zrna křemene a živce (draselné a méně sodno-vápenaté s obsahem Pb) tvoří ve struskách reziduální fázi, která se při hutnickém procesu neroztavila a pochází pravděpodobně z hlušiny.

Kovy tvoří ve strusce drobné inkluze v podobě mikrometrických kapiček (zejména galenit, čisté Pb) roztroušených ve sklovité matici nebo větší inkluze (až X00 μm) s komplexním složením (sulfidy, kovy, intermetalické sloučeniny). Sulfidy jsou zastoupeny zejména: galenitem (PbS), wurtzitem (ZnS), pyrotinem (FeS), covellinem (CuS), chalkozínem (Cu₂S), chalkopyritem (CuFeS₂) a dalšími Cu-Fe sulfidickými fázemi. Ve struskách se vyskytují hlavně tyto intermetalické sloučeniny: koutekit (Cu₅As₂), breithauptit (NiSb), Cu₂Sb a vzácný dyskrasit (Ag₃Sb).

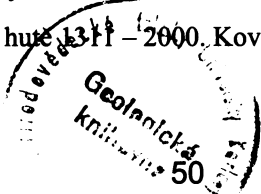
Proces krystalizace a solidifikace probíhal u strusek velmi rychle. Svědčí o tom nejen středověká hutnická technologie ale také textura skla, kde jsou zachovány pásy po tečení taveniny. V mikroskopickém měřítku lze pozorovat strukturu a tvary krystalů olivínu, které jsou závislé právě na rychlosti ochlazování taveniny. Menší část vzorků obsahovala velké a dobře omezené krystaly olivínu (až 100 μm), což svědčí o pomalém ochlazování řádově v X0 °C/h. U větší části vzorků docházelo k velmi rychlému ochlazování („super-cooling“), které mohlo dosahovat až 1450 °C/h. Krystalizační posloupnost je také závislá na podmínkách ochlazování. Pokud bylo ochlazování taveniny velmi rychlé, obsahují strusky (\pm) olivín \rightarrow sklo, při pomalejším procesu chladnutí již strusky vykazují komplikovanější krystalizační sekvenci spinel \rightarrow olivín \rightarrow pyroxen \rightarrow sklo. Jelikož složením hlavních komponent se strusky mezi sebou liší jen mírně, lze usuzovat, že krystalizace jednotlivých fází bohutínských strusek je závislá především na rychlosti ochlazování taveniny.

Samotná tavba rudy probíhala pravděpodobně za teplot 900 – 1200 °C. Dokládají to zejména rezidua křemene a živců, která nebyla během metalurgického procesu roztavena, a také bodové analýzy skla vynesené do ternárního systému SiO₂-CaO-PbO. Nebylo potvrzeno přidávání vápence jako tavidla do vsázky, jelikož celkové chemické složení strusek poukazuje na poměrně chudé zastoupení Ca průměrně 3,7 váh. % CaO. Naopak poměrně vysoké obsahy Fe (průměrně 20 váh. % Fe₂O₃) jsou možným důsledkem přidávání železné rudy či oxidů železa jako tavidel do hutnického procesu. Vysoké koncentrace olova až 34,4 váh. % PbO dokládají nízkou efektivitu středověké metalurgie.

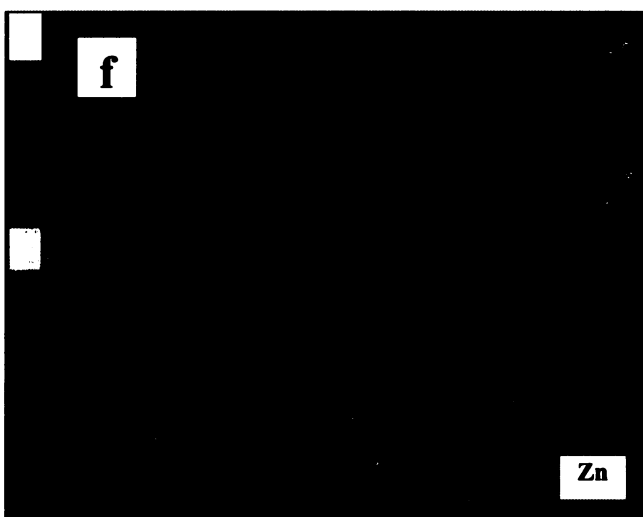
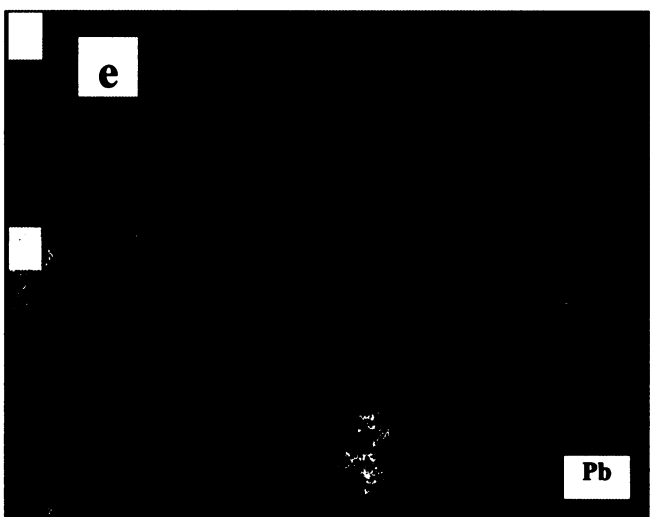
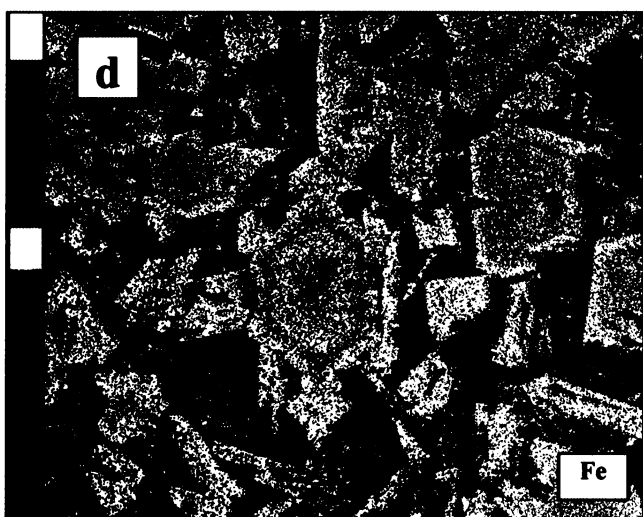
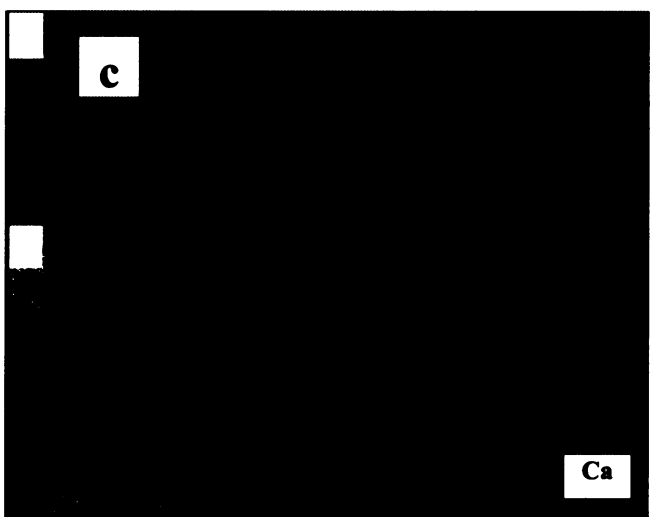
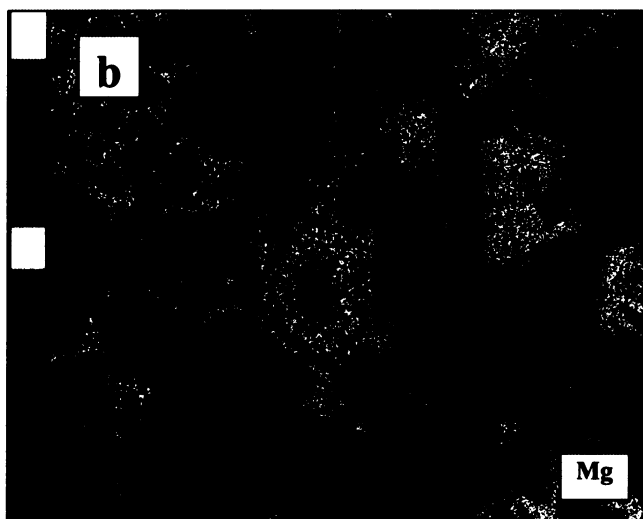
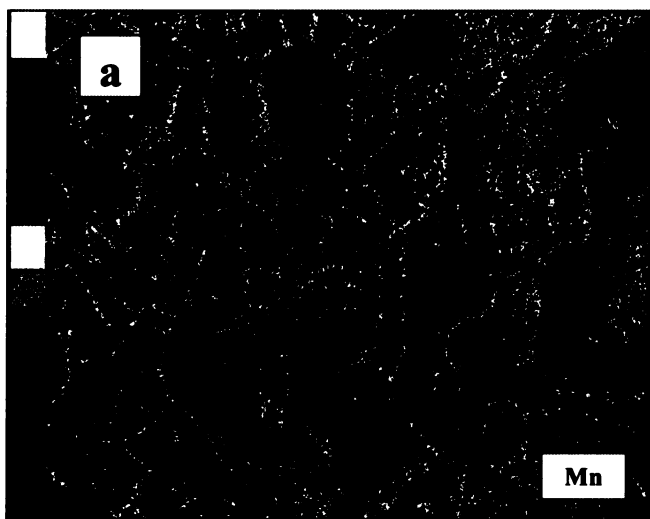
8. POUŽITÁ LITERATURA

- Agricola J. 1556: Dvanáct knih o hornictví a hutnictví, překlad B. Ježka a J. Hummela, Praha 1933.
- Bachmann H. G. 1982: The identification of slags from archaeological sites. University of London – Institute of Archeology, Occasional Publication No. 6. London.
- Bambas J. 1990: Březohorský rudní revír. Komitét symposia Hornická Příbram ve vědě a technice, Příbram, 198 str., 33 tb., 17 příl.
- Benna P., Tribaudino M., Bruno E. 1996: The structure of ordered and disordered lead feldspar $PbAl_2Si_2O_8$. *Am. Mineral.*, 81, 1337-1343.
- Beránek M., Šebková J., Pendlík M. 1984: Technologie kovových materiálů. SNTL Praha, 330 str.
- Brockner W., Griebel C., Koerfer S. 1995: Archäometrische Untersuchungen von Erz- und Schlackenfunden der Notgrabung 1981 in Goslar im Bereich des ehemaligen Brüdernklosters, *Nachrichten aus Niedersachsens Urgeschichte* 64 (1), 141-147.
- Cabri L. J. 1969: New data on phase relations in the Cu-Fe-S system. *Econ. Geol.*, 64, 443-454.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. 2001: Framework silicates: Feldspars. Volume 4A, second edition, The Geological Society, London.
- Donaldson C. H. 1976: An experimental investigation of olivine morphology. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 57, 187-195.
- Eckstein, K., Rehren T., Hauptmann A. 1994: Die Gewinnung von Blei und Silber, *Der Anschnitt* 46, 122-132.
- Ettler V. 2000: Etude du potential polluant de rejets anciens et actuels de la métallurgie du plomb dans le district de Příbram. *Doktorská práce, Orléans*, 304 str., 20 příl.
- 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. *Can. Mineral.*, 38, 873-888.
- Ettler V., Johan Z. 2003: Mineralogy of metallic phases in sulphide mattes from primary lead smelting. *C. R. Geosci.*, 335, 1005-1020.
- Ettler V., Johan Z. 2006: Mineralogical investigations of crystallisation sequences in mattes and speiss from primary Pb metallurgy. *Eur. J. Mineral.*, předloženo.
- Eusden D. J., Eighmy T. T., Hockert K., Holland E., Marsella K. (1999): Petrogenesis of municipal solid waste combustion bottom ash. *Appl. Geochem.*, 14, 1073-1091.
- Huml V., Studničná B. 1984: Výzkumy hornické archeologie v okolí Bohutína. *Vlastivědný sborník Podbrdská* 26., Příbram, 253-263.
- Chaudhuri J. N. B., Newesely H. 1993: Mineralogical characterization of old Harz Mountain slags. *Can. Metal. Q.*, 32, 1-12.
- Chvátal M. 2005: Úvod do systematické mineralogie. *Silikátový svaz*, Praha, 171 str.
- International Center for Diffraction Data ICDD, databáze PDF-2 2002.
- Jak E., Liu N., Hayes P.C. 1998: Experimental study of phase equilibria in the systems PbO_x -CaO and PbO_x -CaO-SiO₂. *Metal. & Mat. Trans.*, vol. 29B, 541.
- Kudrnáč J. 1987: Archeologické výzkumy hornických stařin v povodí Litavky a středověkých zlatodolů u Čeliny. *Vlastivědný sborník Podbrdská* 38-39., Příbram, 221-245.

- Kucha H., Martens A., Ottenburgs R., De Vos W., Viaene W. 1996: Primary minerals of Zn-Pb mining and metallurgical dumps and their environmental behavior at Plombières, Belgium. *Environ. Geol.*, 27, 1-15.
- Lee B. Z., Oh Ch. S., Lee D.N. 1994: A thermodynamic evaluation of the Ag-Pb-Sb system. *J. Alloys & Compds.*, 215, 293-301.
- Lottermoser B. G. 2002: Mobilization of heavy metals from historical smelting slag dumps, north Queensland, Australia. *Min. Mag.*, 66, 475-490.
- Mahé-Le Carlier C. 1997 : Caractérisation pétrographique et chimique d'analogues de déchets vitrifiés actuels : les scories de la métallurgie ancienne. Etude de l'altération naturelle et expérimentale. *Doktorská práce, Nancy*, 337 str., 53 příl.
- Mahé-Le Carlier C., Le Carlier de Veslud C., Ploquin A., Royer J.J. 2000: L'altération naturelle des scories de la métallurgie ancienne: un analogue de déchets vitrifiés. *C. R. Acad. Sci. Paris* 330, 179-184.
- Manasse A., Mellini M., Viti C. 2001: The copper slags of the Capattoli Valley, Campiglia Marittima, Italy. *Eur. J. Mineral.*, 13, 949-960.
- Manasse A., Mellini M. 2002a: Archeometallurgic slags from Kutná Hora. *N. Jb. Miner. Mh.*, 8, 369-384.
- Manasse A., Mellini M. 2002b: Chemical and textural characterisation of medieval slags from the Massa Marittima smelting sites Tuscany, Italy. *J. Cult. Herit.*, 3, 187-198.
- Morimoto N. 1989: Nomenclature of pyroxenes. *Can. Mineral.*, 27, 143-156.
- Mukhopadhyay K. D., Lindsley H. D. 1983: Phase relations in the join kirschsteinite CaFeSiO_4 – fayalite Fe_2SiO_4 . *Am. Mineral.*, 68, 1089-1094.
- Nováček K. 2001: Nerostné suroviny středověkých Čech jako archeologický problém Balance a perspektivy výzkumu se zaměřením na výrobu a zpracování kovů. *Archeol. Rozhl.*, 53, 279-309.
- Parsons M. B., Bird D. K., Einaudi M. T., Alpers N. CH. 2001: Geochemical and mineralogical controls on trace element release from the Penn Mine base-metal slag dump, California. *Appl. Geochem.*, 16, 1567-1593.
- Piatak M. N., Seal R. R., Hammarstrom M. J. 2004: Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and precious-metal smelting at abandoned mine sites. *Appl. Geochem.*, 19, 1039-1064.
- Ravitz S.F., Fisher K.E. 1936 Equilibrium in lead smelting. *Trans. AIME* 121, 119-126.
- Sáez R., Nocete F., Nieto M. J., Capitán A. M., Rovira S. 2003: The extractive metallurgy of copper from Cabezo Juré, Huelva, Spain: Chemical and mineralogical study of slags dated to the third millenium B.C. *Can. Mineral.*, 41, 627-638.
- Segnit E. R., Holland A. E. 1965: The system MgO-ZnO-SiO_2 . *J. Am. Ceramic. Soc.*, 48, 409-413.
- Steve Barnes: www.em.csiro.au/terrain_studies/aboutus/people/stephen_barnes/spincalc_dec04.xls, z dne 27.8.2006.
- Tumiati S., Casartelli P., Mambretti A., Martin S. 2005: The ancient mine of Servette Saint-Marcel, Val d'Aosta, Western Italian alps: A mineralogical, metallurgical and charcoal analysis of furnace slags. *Archaeometry*, 47, 2, 317-340.
- Vurm K. 2001: Dějiny příbramské huti 1311 – 2000. *Kovohutě Příbram, a.s.*, 200 str.

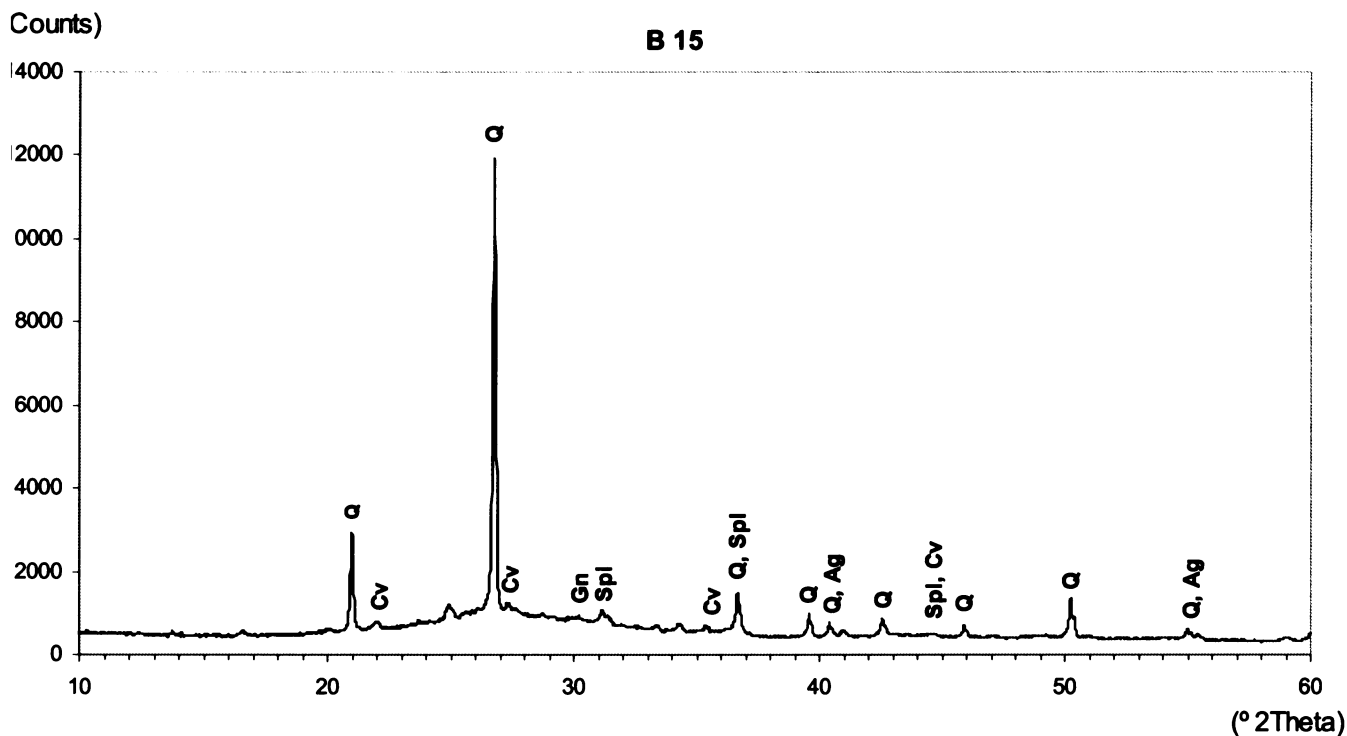


ÚLOHA I - PLOŠNÁ DISTRIBUCE VYBRANÝCH PRVKŮ VE STRUSCE B10 (RENTGENOVÉ MAPY)

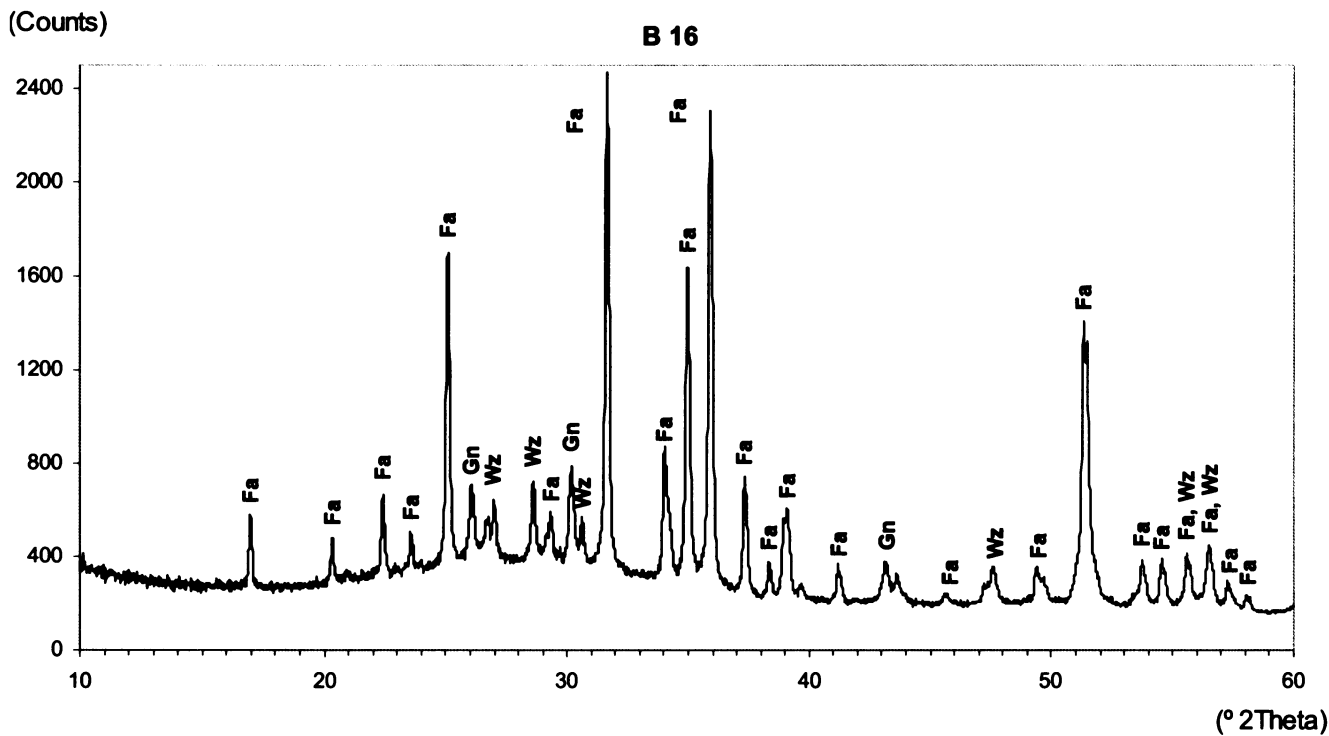


Distribuce vybraných prvků Mg, Mn, Al, Fe, Pb, Zn a Ca u strusky B10. a Mn je koncentrováno hlavně do olivínů do okrajové tmavší části, b Mg je nakoncentrováno blízko okraje v tmavším lemu olivínů, c Ca je obsažen hlavně ve sklovité matrici a méně v olivínech, což je zajímavé, d Fe je převážně nahromaděno opět v olivínech, nejvyšší koncentrace však vykazují drobné krystalky magnetitu, e Pb je koncentrováno zejména v drobných inkluzích galenitu, roztroušených ve sklovité matrici, f Zn je možné pozorovat to s polu s galenitem, kde tvoří nejčastěji wurtzit.

ÚLOHA II – REPREZENTATIVNÍ RENTGENOVÉ DIFRAKTOGRAMY (STRUSKY B15, B16, B20, B23, B26)



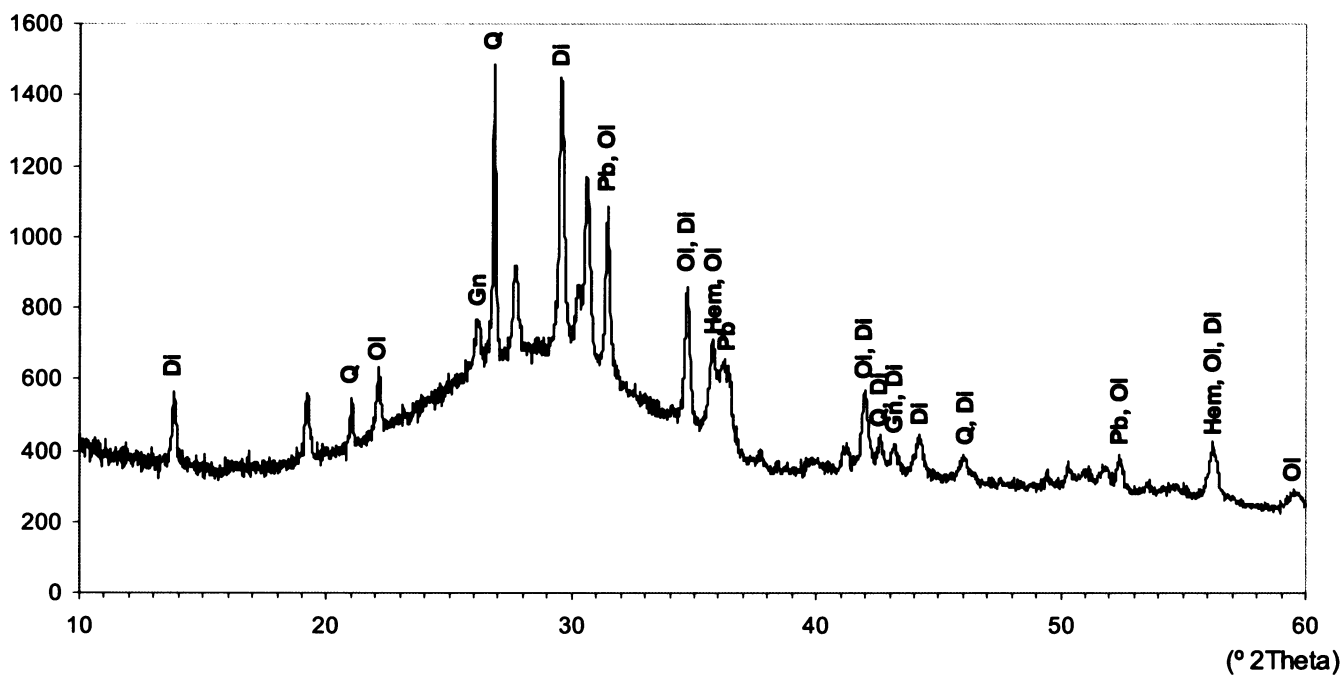
Rentgenový difraktogram, struska B15, Q - křemen, Cv - kovelín, Gn - galenit, Spl - spinel, Ag - stříbro.



Rentgenový difraktogram, struska B16, Fa - fayalit, Gn - galenit, Wz - wurtzit.

(Counts)

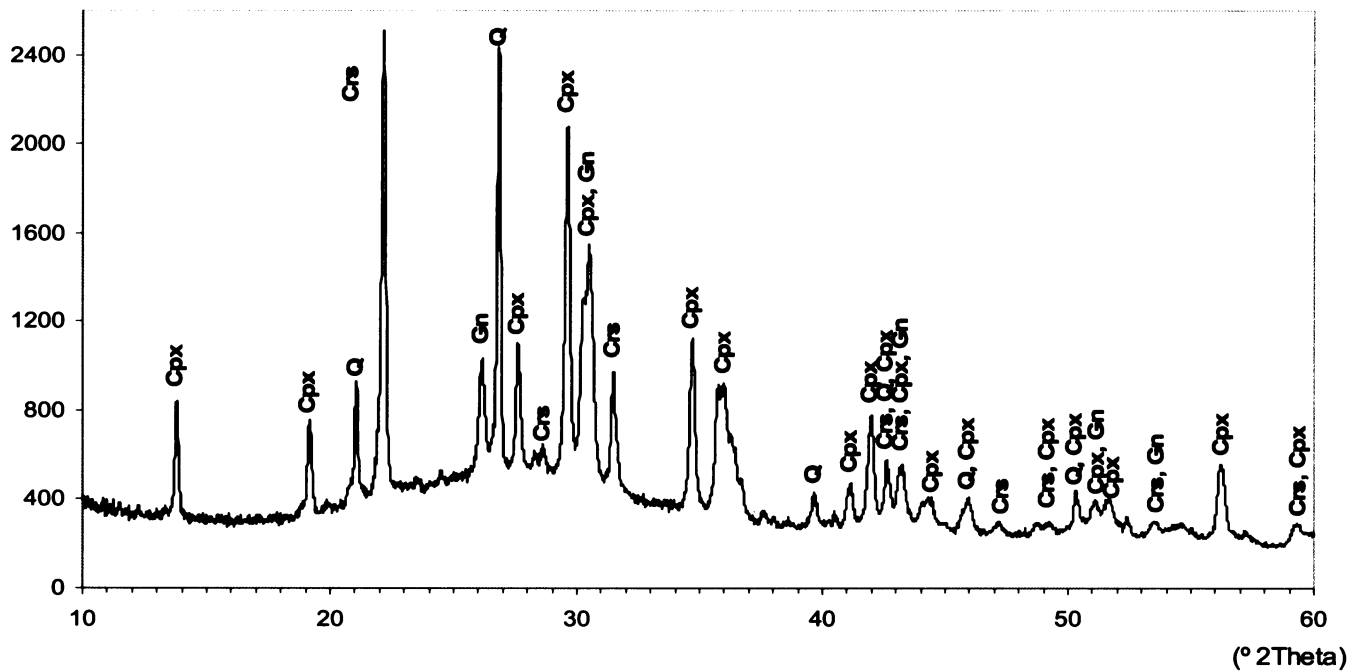
B 20



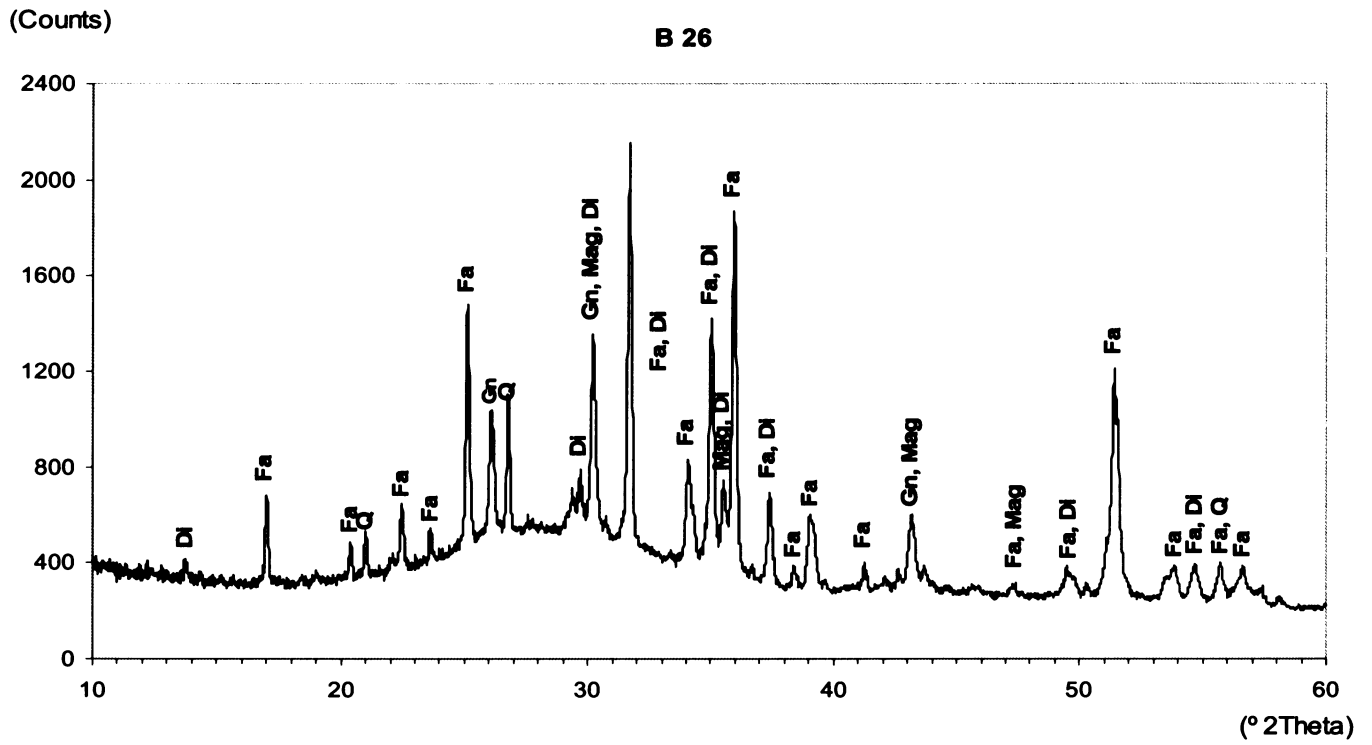
Rentgenový difraktogram, struska B20, Di – diopsid, Q – křemen, Ol – olivín, Gn – galenit, Pb – olovo, Hem – hematit.

(Counts)

B 23



Rentgenový difraktogram, struska B23, Cpx – klinopyroxen, Q – křemen, Crs – cristobalit, Gn – galenit.



Rentgenový difraktogram, struska B23, Di – železitý diopsid, Fa – fayalit, Q – křemen, Gn – galenit, Mag – magnetit.

