

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KATEDRA GEOLOGIE

MINERALOGIE A CHEMISMUS STRUSEK PO
TAVBĚ STŘÍBRNÝCH RUD Z LOKALITY
CVILÍNEK
(PELHŘIMOVSKÝ RUDNÍ REVÍR)

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Radovan Svoboda

Environmentální geologie

Vedoucí práce: RNDr. Zdeněk Dolníček, Ph.D.

Konzultant: RNDr. Karel Malý, Ph.D.

Olomouc 2016

Čestně prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně, a že veškerá použitá literatura je řádně citována.

V Olomouci dne

Podpis

Rád bych poděkoval RNDr. Z. Dolníčkovi, Ph.D. za odborné vedení při psaní diplomové práce a za cenné rady. Dále bych chtěl poděkovat RNDr. K. Malému, Ph.D. z Muzea Vysočiny Jihlava za poskytnutí vzorků k výzkumu. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat svým rodičům za jejich podporu během studia.

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora: Radovan Svoboda

Název práce: Mineralogie a chemismus strusek po tavně stříbrných rud z lokality Cvilínek (pelhřimovský rudní revír)

Typ práce: Diplomová práce

Pracoviště: Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra geologie

Vedoucí práce: RNDr. Zdeněk Dolníček, Ph.D.

Rok obhajoby práce: 2016

Abstrakt: Diplomová práce se zabývá historickými struskami z lokality Cvilínek v pelhřimovském rudním revíru. Cílem práce je popsat variabilitu fázového složení, chemické složení jednotlivých fází, základní fyzikální vlastnosti strusek a přiblížit technologii hutnění. Hlavní fáze strusek jsou olivín a sklo. Oxidy jsou reprezentované magnetitem, wüstitem a neroztaveným křemenem. Sulfidické fáze představují pyrhotin, chalkopyrit, galenit a nestechiometrická Cu-Fe-S fáze. Experimentální zahřívání strusek v elektrické peci prokázalo, že strusky se roztavily při 1050 ° C. Rychlost ochlazování strusek byla stanovena podle morfologie krystalů olivínů na 140-40 ° C/h. Izotopové analýzy síry prokázaly, že používaná ruda pocházela převážně ze Cvilínku. Jako možné environmentální riziko se jeví zvýšené koncentrace Zn ve skelné fázi a As v sulfidických fázích.

Klíčová slova: pelhřimovský rudní revír, Cvilínek, strusky, metalurgie stříbra, fayalit, izotopy síry

Počet stran: 70

Počet příloh: 0

Jazyk: Český jazyk

Bibliographical identification

Author's first name and surname: Radovan Svoboda

Title: Mineralogy and chemistry of slags produced by silver metallurgy from Cvilínek locality in the Pelhřimov Ore District

Type of thesis: master

Department: Palacký University in Olomouc, Faculty of Science, Department of Geology

Supervisor: RNDr. Zdeněk Dolníček, Ph.D.

The year of presentation: 2016

Abstract: This thesis is focused on study of historical slags from Cvilínek in the Pelhřimov Ore District. The aim of thesis is to describe variability of the phase composition, chemical composition of individual phases, basic physical properties of slags and to describe smelting technology. Major phases are olivine and glass. Oxides are represented by magnetite, wüstite and unmelted quartz. The sulphide phases are represented by pyrrhotite, chalcopyrite, galena and non-stoichiometric Cu-Fe-S phases. Experimental heating of slags in an electric oven demonstrated that slags melted at 1050 °C. The cooling rate of slag were determined according to the morphology of olivine crystals at 140-40 ° C/h. Isotopic analyzes of sulphur demonstrated, that used ore came mainly from Cvilínek. Possible potential environmental hazard are relatively high concentration of Zn in the glass and As in sulphide phases.

Key words: Pelhřimov Ore District, Cvilínek, slags, metallurgy of silver, fayalite, sulphur isotope

Number of pages: 70

Number of appendices: 0

Language: Czech

Obsah

1. Úvod	7
2. Geologická charakteristika zájmového území	8
3. Těžba a zpracování rudy	11
4. Charakterizace strusek po zpracování polymetalických rud	13
4.1. Celkový chemismus	13
4.2. Fázové složení strusek	14
4.3. Environmentální rizikovost strusek	16
5. Pelhřimovský rudní revír	18
5.1. Ložisková charakteristika	18
5.2. Tektonická charakteristika	20
5.3. Historie dolování	20
6. Středověký areál Cvilínek	23
7. Metodika	27
8. Výsledky	30
8.1. Makroskopický popis	30
8.1.1. Rudní materiál	30
8.1.2. Strusky	31
8.2. Fyzikální vlastnosti	33
8.2.1. Magnetická susceptibilita	33
8.2.2. Hustota	33
8.2.3. Teplota tání	34
8.3. Fázové složení	35

8.3.1. Kovářské strusky	35
8.3.2. Hutnické strusky	37
8.4. Celkový chemismus	46
8.5. Izotopy síry	50
9. Diskuze	51
9.1. Fyzikální vlastnosti	51
9.2. Fázové složení	52
9.3. Celkový chemismus	56
9.4. Technologie tavení	59
9.4.1. Index viskozity	59
9.4.2. Teplota tavení	60
9.4.3. Rychlost tuhnutí	61
9.5. Stabilní izotopy	62
9.6. Environmentální rizikovost strusek	63
10. Závěr	65
11. Literatura	66

1. Úvod

Těžba a zpracování polymetalických rud v oblasti Českomoravské vrchoviny dosahovala ve 13. století významného rozvoje. Mezi nejdůležitější naleziště patřil jihlavský, havlíčkobrodský a pelhřimovský rudní revír. Následující postupný úpadek českého hornictví nebyl archeology dostatečně podchycen a často tak docházelo k nezdokumentovaným ztrátám řady historických důlních prostor a infrastruktury (Nováček 2001). Analýze a sběru pozůstatků po hutnické činnosti, zejména strusek, nebyla v minulosti věnována dostatečná pozornost. Přitom tyto artefakty mohou být jediným vodítkem k určení technologického procesu, zpracovávané suroviny, funkce jednotlivých objektů (Nováček 2001) a v případě zachování reliktních uhlíků i k datování (Crew 1991).

Nejméně historicky zmapovaným rudním revírem na Českomoravské vrchovině je pelhřimovský rudní revír. Nové informace o těžbě a zpracování polymetalických rud poskytuje mimořádně zachovaný hornický areál, který byl nalezen při stavbě dvou retenčních nádrží u obce Černov na Pelhřimovsku v roce 2009. Lokalita se nachází v údolí horního toku Kameničky, 550 m. sv. od středu obce Černov a nese místní název Cvilínek. V průběhu výzkumu byly odebrány pracovníky ARCHAIA Brno, pracovištěm Jihlava a ARCHAIA Jih o.p.s. vzorky strusek a rudniny (Hrubý et al. 2012b), které jsou v této práci podrobněji analyzovány. Získaná data by měla přispět k pochopení technologie hutnického procesu na lokalitě Cvilínek.

2. Geologická charakteristika zájmového území

Oblast Cvilínku spadá z regionálně geologického hlediska do moldanubika Českého masivu (obr. 1). Moldanubická oblast je nejsilněji metamorfovanou a nejhlouběji obnaženou částí variského horstva (Chlupáč et al. 2002). Na sz. je moldanubikum od středočeské oblasti odděleno středočeským hlubinným zlomem. Za jz. hranici středočeské oblasti lze považovat západočeské zlomové pásmo. V sv. části je vymežováno vůči kutnohorsko-svratecké oblasti na základech odlišných litologických podmínek a od moravskoslezské oblasti je moldanubikum odděleno moravskoslezským zlomovým pásmem, označovaného jako moravský lineament. Jižní část moldanubika pokračuje do Rakouska (Mísař et al. 1983).

Metamorfované horniny moldanubika lze rozčlenit do 3 skupin:

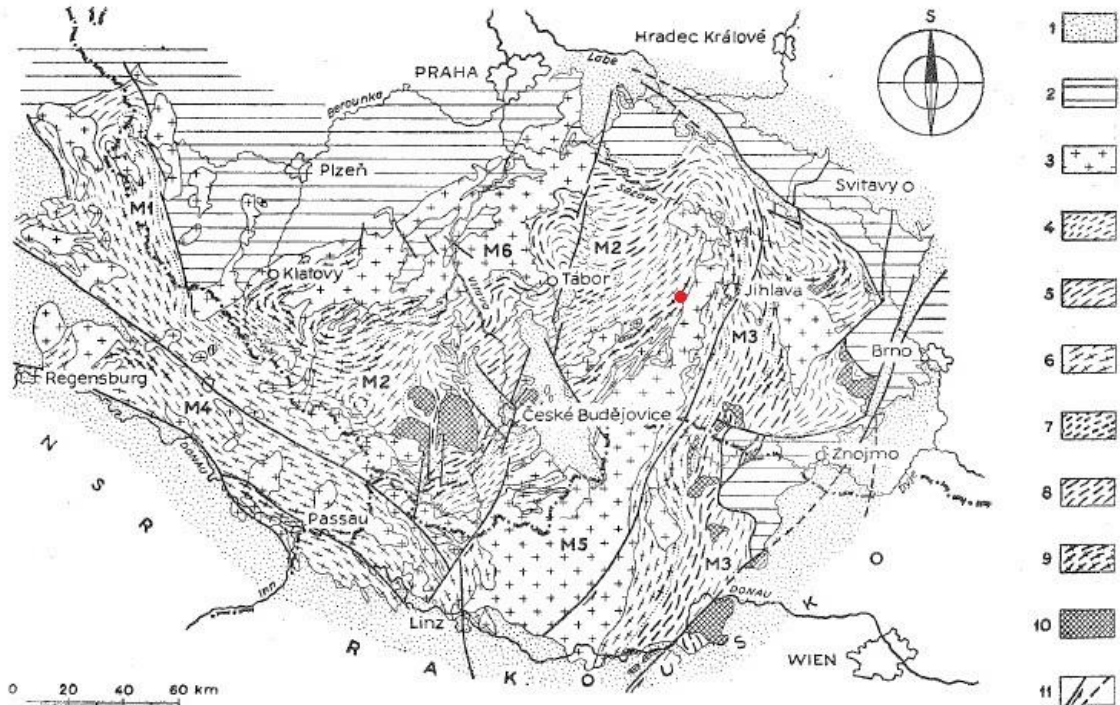
Ostrongská - je tvořena především biotiticko-muskovitickými, silimaniticko-biotitickými a cordieriticko-biotitickými pararulami, které jsou mnohdy migmatitizovány (Mísař et al. 1983). Stupeň metamorfózy odpovídá podmínkám amfibolitové metamorfní facie středních a nízkých tlaků (Chlupáč et al. 2002).

Drosendorfská - kromě převládajících pararul se zde nacházejí i tělesa dalších metasedimentů, jako jsou kvarcity, kvarcitické ruly, grafitické kvarcity, erlany, skarny, mramory, dolomitické vápence, dolomity, grafitické ruly a grafity. Horniny metavulkanického původu zastupují amfibolity, amfiboliticko-erlanové stromatity, amfibolické ruly a granulity. Na oblast pestré skupiny jsou vázána i tělesa metaperidotitů (Mísař et al. 1983, Chlupáč et al. 2002). Odhady rozsahu PT podmínek regionální metamorfózy drosendorfské skupiny se pohybují v intervalu 630 - 720 °C a 3 - 6 kbar (Verner et al. 2006).

Gföhlská - charakteristické jsou pro tuto skupinu granulity, leukokratní migmatity a ortoruly. Místy se nacházejí i menší tělesa ultrabazických hornin (Chlupáč et al. 2002). Odhady PT podmínek regionální metamorfózy odpovídají 950 - 1050 °C a 14 - 20 kbar (Verner et al. 2006).

Na stavbě moldanubické oblasti se podílejí i variské plutonické komplexy, z nichž hlavní je středočeský, moldanubický a třebečský (Chlupáč et al. 2002). Moldanubický pluton zaujímá plochu cca 6000 km² a skládá se ze starší a mladší skupiny intruzí, které se svým věkem částečně překrývají. Ve starší skupině je hlavní horninou I-typový granit typu Weinsberg,

kteřý byl datován metodou U-Pb v rozpětí 332 - 323 Ma. Druhým typem je S-typový granit typu Eisgarn, jenž byl datován v rozmezí 330 - 310 Ma (Cháb et al. 2008).



Obr. 1: Mapa moldanubika Českého masivu; lokalita Cvilínek vyznačena červenou tečkou:

Vysvětlivky: 1. platformní pokryv, 2. proterozoikum, 3. masivy plutonitů, 4. - 6. jednotvárná skupina, 4. dvojslídne pararuly, 5. silimaniticko-biotitické pararuly, 6. cordieriticko-silimanitické pararuly, 7. -9. pestrá skupina, 7. dvojslídne pararuly, 8. silimaniticko-biotitické pararuly, 9. cordieriticko-silimanitické migmatity, 10. granulity, 11. nejvýznamnější zlomy,
 Dílčí úseky: M₁ moldanubikum Českého lesa, M₂ šumavské a české moldanubikum, M₃ strážecké, moravské moldanubikum a moldanubikum Waldviertelu, M₄ moldanubikum Bavorského lesa, M₅ moldanubický pluton, M₆ středočeský pluton a ostrovní zóna (upraveno dle Misaře et al. 1983)

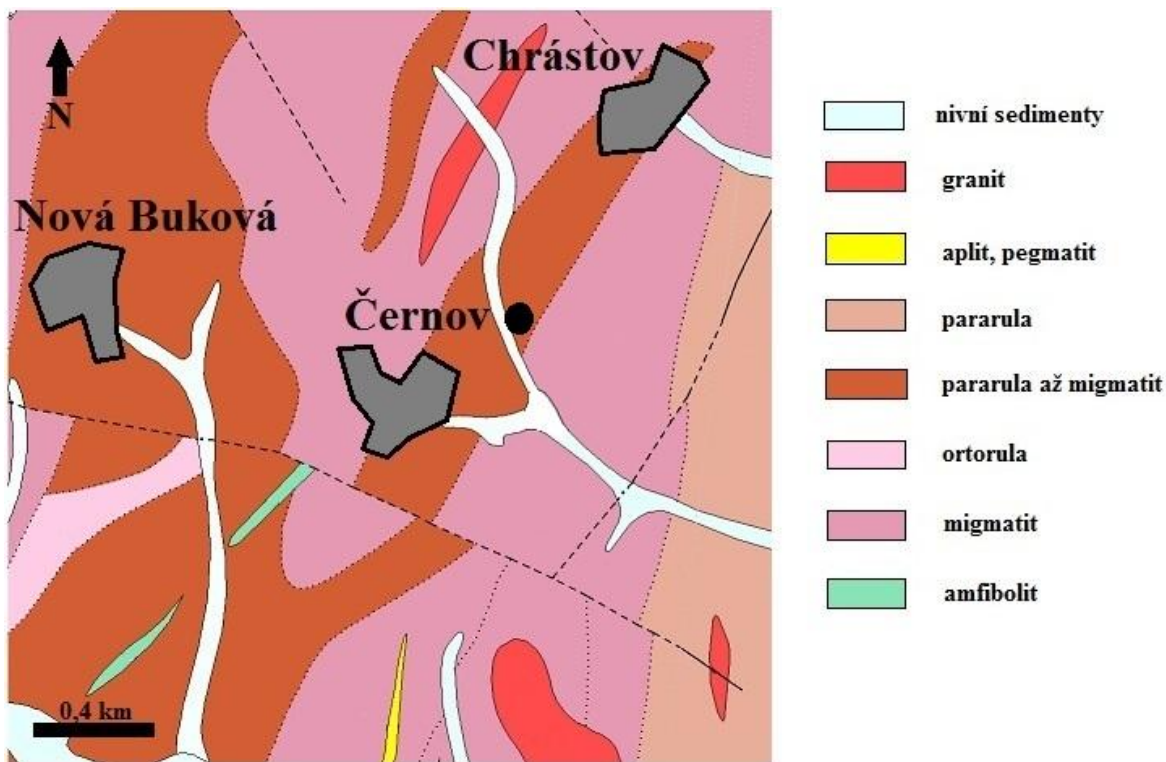
K charakteristickým rysům geologické stavby pelhřimovského revíru patří intenzivní provrásnění hornin, porušení oblasti systémem zlomů a silná variská metamorfóza a migmatitizace v široké zóně kontaktu moldanubického plutonu (Litochleb 2001). Značnou část území pelhřimovského rudního revíru tvoří horniny jednotvárné skupiny. Nejrozšířenější horninou na lokalitě Cvilínek jsou pararuly, jejichž protolit je prekambričského nebo paleozoického stáří (obr. 2). Jedná se především o biotitické pararuly a sillimanit-biotitické

pararuly, které místy obsahující i cordierit. Ruly jsou v různém stupni migmatitizované a často přecházejí až v migmatit (Malý 2001, Hrubý et al. 2012b). Metamorfovaný komplex má v j. části směr SV-JZ až SSV-JJZ s úklonem 20-60° k Z až SZ. Směrem k SV se horninový komplex stáčí do směru V-Z až ZSZ-VJV (Litochleb 2001).

Centrální moldanubický pluton je v drobných ostrůvcích jižně od Pelhřimova reprezentován S-typovými granity typu Eisgarn (Žák et al. 2011). Odhady tlakových a teplotních podmínek z minerální asociace v kombinaci s izotopickým datováním (U-Pb, monazit a $^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$ amfibol, muskovit) v oblasti mrákotínského a klenovského granitu (Verner et. al 2014) ukazují, že metapelitické horniny byly vyzdviženy z cca 21km do méně než 9 km za současného ochlazení ze 730 °C na 500°C, k čemuž došlo v období mezi 329 a 327 Ma. Taková rychlá dekomprese pravděpodobně vyprodukovala velké objemy S-typového granitového magmatu (Žák et al. 2011). Granitoidy moldanubického plutonu jsou porušeny více méně pravidelným puklinovým systémem převážně směru V-Z a S-J (Litochleb 2001).

Žilné diferenciáty moldanubického plutonu jsou litologicky pestré. Kromě aplitických granitů, aplitů a pegmatitů (zejména v sv. okolí Humpolce) byly v blízkosti Pavlova u Pelhřimova zjištěny i žulové porfyry (Litochleb 2001).

Méně časté jsou výskyty kvarcitů (např. větší těleso jv. od Lukavce), amfibolity, ortoruly (např. z. od Pacova, u Křelovic). Sedimentární horniny jsou zastoupeny především terciárními štěrky, štěrkopísky a mezi kvartérní pokryv patří svahové a říční sedimenty (Malý 2001).



Obr. 2: Geologická mapa zájmové oblasti. Pozice lokality Cvilínka je vyznačena černým kroužkem; (upraveno podle mapy.geology.cz)

3. Těžba a zpracování rudy

Metody vyhledávání stříbrnosných ložisek se v podstatě až do 18. století nezměnily. K určitým pokrokům docházelo zřídka a náhle, pravděpodobně díky zvýšené poptávce po kovech nebo vlivem nedostatku surovin používaných k výrobě. Mezi důležité pokroky patřilo zejména využívání vodního pohonu a vylepšení zolovňovacích procesů při výrobě kovů (Nováček 2001).

Standardní metodou vyhledávání rudních ložisek byla orientační a podrobná šlichová prospekce. V případě nadějného nálezu zrudnění se nejprve používaly kutací příkopy a mělké sondy. K dobývání nově lokalizovaného ložiska byly především užívány šachtice a štoly (Vosáhlo 1995).

Obecně lze proces zpracování vytěžených polymetalických rud z historického hlediska rozdělit na čtyři fáze:

1. třídění rudy a další úpravy na vstupní sulfidický koncentrát - Primární způsob úpravy rudy zahrnoval třídění, drcení, plavení, apod.

Během 16. století docházelo k výraznému využívání vodní energie, a tak se objevily rudní mlýny poháněné vodou, pístová dmýchadla pro přívod vzduchu na vodní pohon nebo tzv. mokrý stoup s drticím pohonem za stálého přítoku vody (Majer 1999).

V případě rudy chudé na stříbro se používala metoda tzv. vytavování kamínku, což zahrnovalo tavení sulfidické rudy za přítomnosti pyritu a struskotvorných přísad. V peci tak vznikala tavenina, která obsahovala dvě nemísitelné vrstvy - spodní vrstvu bohatou na cenné kovy a svrchní Fe-silikátovou vrstvu strusky, která byla vypouštěna. Ruda se tímto způsobem zbavovala nežádoucích příměsí a její hmotnost byla zredukována na minimum (Vaněk, Velebil 2007).

2. oxidace sulfidů pražením - usušená ruda se pražila v jámách, aby se odstranily těkavé látky jako síra, bitumen, auripigment, atd. (Sláma 1996).

3. redukce na kovové stříbro v šachtové peci (resp. jeho slitinu s dalšími kovy) - vsázka se skládala z dřevěného uhlí, pražené i nepražené rudy nebo kamínku, klejtu (PbO působil jako oxidační činidlo), křemene (byl důležitý pro vyvázání Fe do strusky), často bývala použita i struska z minulých taveb (Vaněk, Velebil 2007).

4. oddělení a přečišťování stříbra - postup oddělování Ag závisel na složení vstupní suroviny. Nejsložitějším způsobem byly zpracovávány komplexní sulfidické rudy (směs sulfidů s obsahem Ag 0,0X-0,X%). Po pražení následovalo obvykle opakované vytavování kamínku a výroba tzv. černé mědi (slitina černé mědi a olova). Tato slitina byla následně zahřívána tak, aby se z ní vytavilo olovo a měď zůstala v pevném stavu. Olovo bylo poté oxidováno na klejt během tzv. shánění (kupelace). Do pece se vháněl pomocí měchů vzduch a zoxidované olovo se nechalo odtékat, zatímco stříbro se tak postupně v tavenině koncentrovalo (Vaněk, Velebil 2007).

4. Charakterizace strusek po zpracování polymetalických rud

Struska tvoří hlavní hutnický odpad při výrobě stříbra a její největší množství se vytvořilo v počáteční fázi zpracování polymetalických rud. Pokud zůstalo ve struskách po tavně ekonomicky využitelné Ag, byly strusky recyklovány během následujících taveb (Vaněk, Velebil 2007).

Strusky bývají nejčastěji černé až černošedé s matným až skelným leskem. Na lomu jsou černé. Nejčastěji bývají nepravidelných tvarů, povrch je buď členitý anebo hladký. Místa mohou být patrné textury dokládající tečení strusky. Strusky jsou často porézní, jejichž velikost je velmi variabilní (Hrubý et al. 2007).

Polymetalické strusky se často nachází souběžně se struskami kovářskými. Přítomnost kováren byla pro provoz dolů a úpraven naprosto nezbytná, zajišťovaly výrobu a opravy všech železných částí a zařízení nutných k těžbě a kování. Odlišit kovářské strusky lze podle charakteristického miskovitěho tvaru, podle celkového chemismu (kovářské strusky obsahují méně barevných kovů než hutnické), fázového složením (podstatné zastoupení wüstitu) anebo magnetickou susceptibilitou (magnetická susceptibilita kovářských strusek je výrazně vyšší). Některé kovářské strusky mohou být přímo magnetické (Hrubý et al. 2005).

Podle nálezových okolností lze nálezy strusek rozdělit do tří skupin.

1. strusky centrálního hutniště - nacházejí se blízko hornických sídlišť na rozsáhlé ploše a od těžebních areálů jsou vzdálené řádově stovky metrů
2. strusky lokálního hutniště - rozloha je měřitelná v desítkách metrů a nachází se v souvislosti s izolovanými komplexy obvalů a stol nejčastěji na březích vodního toku
3. strusky příležitostného hutniště - jednalo se o krátkodobá nebo jednorázová hutniště, která byla provozována buď v bezprostřední blízkosti těžby nebo daleko, až v nehornickém prostředí volné krajiny (Rous, Malý 2004)

4.1. Celkový chemismus

V rámci jednotlivých lokalit je složení strusek často nehomogenní, i když jsou strusky makroskopicky stejné. Chemické analýzy ukazují, že strusky jsou převážně složeny z SiO_2

(27,02 - 54,6 hmot. %), FeO (2,65 - 33,97 hmot. %) a Al₂O₃ (3,31 - 11,11 hmot. %). Hojně zastoupený bývá i CaO (0,45 až 5,27 hmot. %) nebo MgO (0,09 až 8,95 hmot. %). Vysokých hodnot CaO (max. 29 hmot. %) dosahují strusky z oblasti Arialla (Manasse, Melini 2002). Typicky nízká koncentrace Ca odráží nedostatek přidáním CaCO₃ jako tavidlo ve středověku. Neobvyklé jsou u příbramských strusek vysoké obsahy PbO, dosahující až 34,38 hmot. % (Ettler et al. 2009).

V polymetalických struskách jsou hojně zastoupeny i těžké kovy. Především se jedná o Pb, Zn, Cu, Ag. Stránský et al. (2012) uvádějí v havlíčkobrodských struskách obsahy Pb 6,4 - 0,65 hmot. %, Zn 7,74 - 0,45 hmot. %, Cu 1,23 - 0,11 hmot. % a Ag 0,26 - 0,09 hmot. %.

4. 2. Fázové složení strusek

Chemické a fázové složení strusek odráží chemické složení rud a přísad, společně s teplotou a chlazením taveniny. Struska se skládá z vysokoteplotních Ca-Fe silikátů a aluminosilikátů (olivín, melilit, pyroxen), oxidů (spinely), sulfidů, arsenidů, kovových fází a skla (Ettler et al. 2001), obr. 6.

Olivín - Je jednou z nejběžnějších složek ve strusce. Zrna olivínu mohou nabývat různých tvarů v závislosti na rychlosti tuhnutí. Při rychlém ochlazení (např. při odpichu strusky) se vytvářejí dendrity nebo lišty, při pomalejším chladnutí pak automorfně omezené tvary (Ettler et al. 2009). Složení olivínu závisí na složení počáteční taveniny, rychlosti ochlazování a na velikosti dříve krystalizujících fází (pyroxen, melilit). Nejčastěji jde o směs fayalitu, larnitu a forsteritu, v menší míře se obvykle vyskytuje i tefroitová složka (Manasse, Mellini 2002, Piatak et al. 2004, Ettler et al. 2009, 2011). Janíčková (2013) uvádí olivíny z havlíčkobrodská s obsahem až 14 mol. % Te. Přítomnost CaO v olivínech poukazuje na zastoupení karbonátů ve vsázce a na rychlost ochlazování. Pomalejší ochlazování umožňuje tvorbu větších krystalů pyroxenu a melilitu, ale vede k tvorbě menších zrn Ca-olivínu (Ettler et al. (2001).

Sklo - Skelná fáze vzniká ve strusce při rychlém ochlazení. Pokud je ve strusce obsaženo malé množství skla, lze soudit na dobré krystalizační podmínky s dostatkem času na tvorbu krystalických fází (Ettler et al. 2009). Skelná fáze je zpravidla bohatá na FeO, CaO a Al₂O₃ (Piatak et al. 2004). Častý je i zvýšený obsah ZnO, Ettler et al. (2001) udávají naměřenou průměrnou hodnotu 5 hmot. % ZnO.

Pyroxeny - Nejčastěji se jedná o hedenbergit s příměsí Al. Ve strusce z Claytonu, kde byly zpracovávány Ag-Pb rudy pyroxen tvoří až 40 obj. % (Piatak et al. 2004). Vápenaté pyroxeny se vyskytují pouze u strusek velmi bohatých na SiO₂, při nižším obsahu SiO₂ se tvoří melilit nebo kirschsteinit (Manasse, Mellini 2002). Pyroxeny při pomalém ochlazování taveniny hromadí do své struktury Ca a mohou obsahovat až 15 hmot. % CaO (Ettler et al. 2009). Od přírodních pyroxenů se liší zpravidla vyššími obsahy Zn nebo K (Manasse, Mellini 2002).

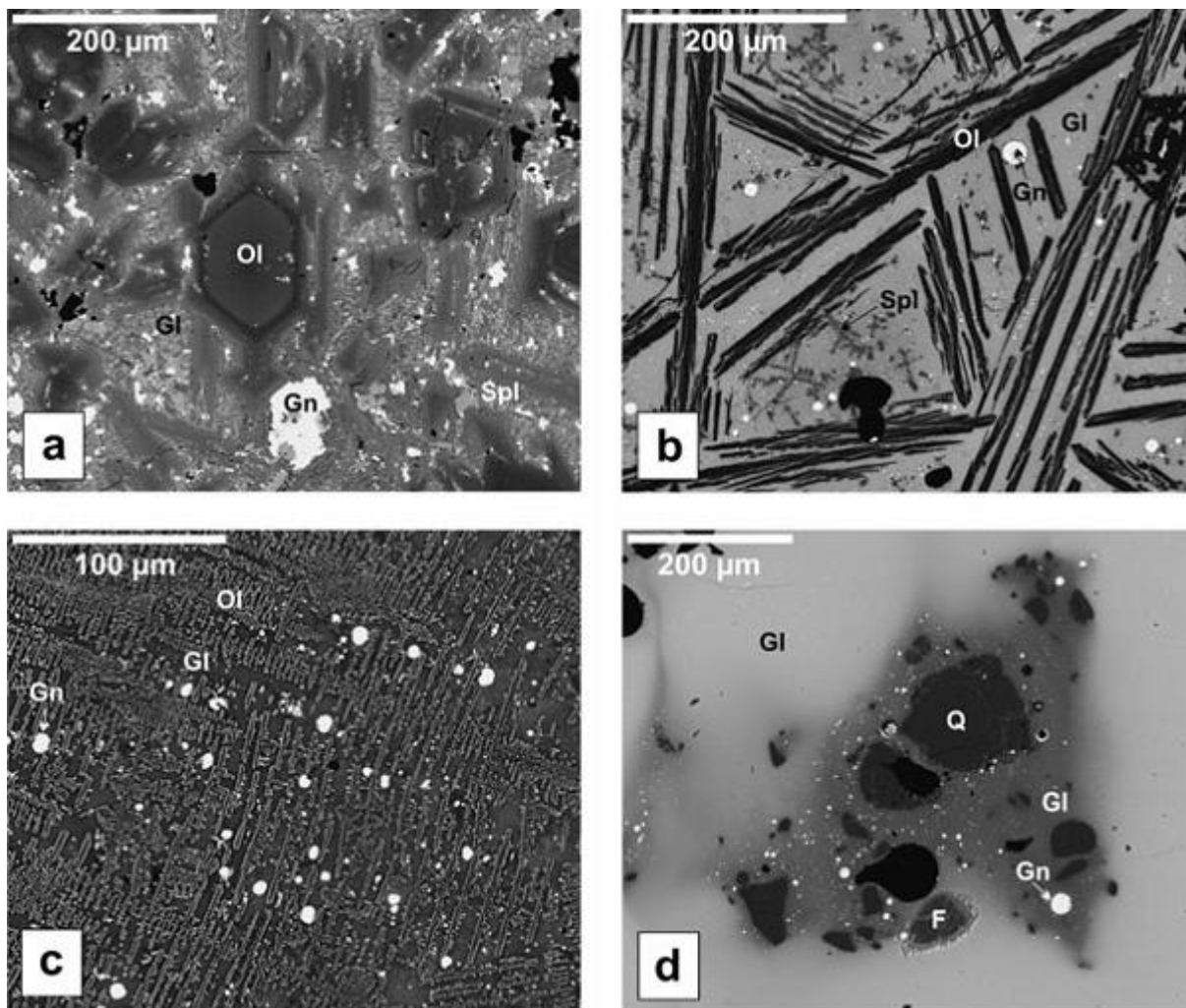
Melilit - Melilit je vysokoteplotní křemičitan vápenatý, který vytváří buď dendritické nepravidelné krystaly nebo izometrická zrna. Krystalizuje z tavenin chudých na SiO₂ a bohatých na CaO (Manasse, Mellini 2002). Složení melilitu je značně variabilní, Ettler et al. (2001) uvádějí hodnoty 34,11 - 37,28 hmot. % CaO, 0,32 - 2,36 hmot. % Na₂O, 7,51 - 9,00 hmot. % FeO, 3,32 - 5,09 hmot. % Al₂O₃ a 1,82 - 4,45 hmot. % MgO.

Wüstit - nejčastěji tvoří drobné dendrity nebo izometrická zrna. Často obsahuje příměsí Al₂O₃ nebo ZnO (Ströbele et al. 2010). Ve struskách po tavně stříbra není běžnou záležitostí a často chybí (Ettler et al. 2009).

Spinelid - spinel je většinou první fáze, která vykryštovala při pomalejším ochlazování taveniny a bývá tak zárodkem pro vznik dendritů iscoritu nebo wüstitu (Strobele et al. 2010). Nejběžnějším spinelidem je magnetit, ale vyššího zastoupení dosahují i gahnitové a spinelové složky, jež se mohou pohybovat až kolem 20 mol. % (Ettler et al. 2009, Janíčková 2013). Během procesu ochlazování dochází k výměnné reakci mezi spinely a olivínem za vzniku zonálnosti, jenž je na okraji bohatší o Zn, Mg, Cr, Al a ve středu obohacená o Fe (Ettler et al. 2001).

Křemen - Korodovaná a rozpraskaná zrna křemene často pochází z částečně roztavené hlušiny nebo ze záměrného přidávání křemene do vsázky. Reliktní zrna křemene dokládají, že teplota v peci nebyla dostatečně vysoká (Ettler et al. 2009).

Sulfidy a kovy - Sulfidy se ve struskách objevují v případě použití sulfidických rud a tvoří nepravidelné nebo zaoblené sulfidické kapky o velikosti několika mm (Janíčková 2013). V případě dendritických zrn různých sulfidů došlo k rychlému ochlazení sulfidické taveniny. Zatímco pyrhotin a sfalerit tvoří nejčastěji izometrická zrna, galenit se obvykle prorůstá s Cu-Fe sulfidy (Ettler et al. 2009). Z ryzích kovů je nejčastější olovo, které se nachází ve formě velmi malých inkluzí, Ströbele et al. (2010) uvádějí téměř čisté inkluze s 99,2 hmot. % Pb.



Obr. 6: Fázové složení strusek z příbramského rudního revíru na snímcích v odražených elektronech (Ettler et al. 2009).

a) velká automorfní zrna olivínu a malé krystaly spinelu ve skle s inkluzemi galenitu; b) lištovité tvary olivínu a malé dendrity spinelu ve skelné fázi obsahující kovové kapky galenitu; c) kostrovité krystaly olivínu ve skelné fázi s inkluzemi galenitu; d) částečně roztavená hlušina (křemen, živec).

Použité zkratky: F – živec, Gl – skelná fáze, Gn – galenit, Ol – olivín, Q – křemen, Spl – spinelid

4.3. Environmentální rizikovost strusek

Hornictví a hutnictví barevných kovů byly již v antické a středověké společnosti činnostmi, které mohly vyvolat negativní dopad na lidský organismus a ekologickou rovnováhu. Prostřednictvím studia antropologického a demografického rozboru pohřebišť lze

sledovat degenerativní změny na kostře, úrazy a abnormálně zvýšený obsah těžkých kovů v kostech, svědčící o profesní intoxikaci (Nováček 2001). Na mobilitu těžkých kovů v půdě má vliv pH (při nižších hodnotách je sorpce těžkých kovů nižší), kvalita organické hmoty, minerální složení půdy i mikroorganismy (Makovníková et al. 2006).

Na základě výzkumů prováděných v Namibii bylo zjištěno, že množství biologicky přístupných kovů v půdách postižených prašným spadem z těžby a úpravy rud určuje řada faktorů. Mezi hlavní faktory lze zařadit například mineralogickou formu spadu a jeho granulometrické složení, klimatické podmínky, vzdálenost od zdroje spadu i dobu zvětrávání prašného spadu na povrchu půdy (Majer et al. 2008).

Na lokalitě Cvilínek byly plošnou půdní metalometrií v areálu prádla zjištěné zvýšené obsahy u Pb, Ag, Zn, Cu a As. Nejvyšších hodnot vykazoval As (3700 ppm), obsahy Pb, Zn dosahovaly maximálně na 3000 ppm, u Ag 300 ppm a Cu 270 ppm (Hrubý et al. 2012b).

Kontaminací a vývojem půd na polymetalických haldách se zabývala Brádlová (2014), která na středověké haldě Utín-Poperek zjistila vysoké obsahy Fe, Pb, As, Cu i Ag. Obsahy Fe postupně s hloubkou klesaly od 45000 ppm na 15000 ppm. Olovo se koncentrovalo hlavně při povrchu v A horizontu, kde dosahovalo zhruba 3000 až 4700 ppm, v hloubce 30-70 cm dosahovaly hodnoty do 200 ppm. Nejvyšší obsahy As pocházely z hloubek 10-60 cm a pohybovaly se až kolem 3000 ppm. U Cu a Ag se naměřené hodnoty pohybovaly do 85 ppm a koncentrovaly se při povrchu v hloubce do 40 cm.

Studovány byly i polymetalické strusky pocházející z Kutnohorského rudního revíru, které se nacházely na struskových haldách v blízkosti vodního toku řeky Vrchlice. Zde dosahovaly obsahy toxických prvků v půdě (horizont A-B) extrémních hodnot. Maximálních koncentrací dosahovaly především Cu (3500 ppm) a Zn (11000 ppm). Nadlimitních hodnot dosahovaly i koncentrace Cd, Mn, Cu, Ag, Zn říčních sedimentů a vysoké obsahy Zn (max. 14,5 mg/l) byly naměřeny i ve vodě řeky Vrchlice. Rozpouštění toxických kovů ve vodě tak vede k jejich ukládání i v nivních sedimentech (Ash et al. 2014).

Horák a Hejtman (2013) dokonce v kutnohorském revíru prokázali, že lze koncentraci toxických prvků v aluviálních sedimentech použít k datování historických záznamů těžby Ag - Cu rud a porovnat je s historickými prameny.

Ochrana zemědělského půdního fondu se řídí zákonem č. 334/92 Sb. a maximální přípustné obsahy rizikových prvků v půdách jsou stanovené podle vyhlášky č.13/94 Sb. Za použití výluhu lučavkou jsou hodnoty As stanovené na 30 mg/kg, Cu 60-100 mg/kg, Pb 100-140 mg/kg a Zn 130-220 mg/kg
([http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/43B5A6E50D46EB69C12564EA003DE8B0/\\$file/V%2013_1994.pdf](http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/43B5A6E50D46EB69C12564EA003DE8B0/$file/V%2013_1994.pdf)).

5. Pelhřimovský rudní revír

Českomoravská vrchovina je bohatým regionem na rudní výskyt a ložiska polymetalických rud s převládajícími směry žil S-J, SZ-JV až V-Z (Beneš 1963). K nejvýznamnějším rudním revírům patří jihlavský, havlíčkobrodský a pelhřimovský (Malý 2010).

5.1. Ložisková charakteristika

Pelhřimovský rudní revír o rozloze 200 km² se nachází mezi Horní Cerekví, Pelhřimovem, Humpolcem a Herálcem (obr. 3). V sv. úseku u Herálce přechází pelhřimovský revír na žilný systém havlíčkobrodského revíru a v j. části navazuje pelhřimovský revír na systém žil jezdovického žilného uzlu, který představuje okrajovou část jihlavského rudního revíru. K nejlépe zachovalým pozůstatkům po středověké těžbě patří šachetní pásma a štoly u Rohozné a povrchové tvary u Vyskytné, Putinova nebo Branišova. Od roku 2009 se mezi nejvýznamnější středověké lokality řadí i lokalita Cvilínek (Hrubý et al. 2012a).

Z metalogenetického hlediska je pro Pelhřimovsko především charakteristické polymetalické zrudnění (Pb-Zn-Ag) a křemenné zlatonosné žíly soustředěné zejména v okolí Humpolce (Malý 2001). Polymetalické zrudnění je vázané na pravé žíly o mocnosti cm-dm a žilně impregnační pásma s drcením okolních hornin a jejich hydrotermální přeměnou. Lze je zařadit k mladovariské kyzové asociaci k-pol. Tektonické pohyby se na žilných strukturách několikrát opakovaly, což potvrzuje drcení žilné výplně, mylonitizace, vznik rudních brekcí a uplatnění mladší minerální asociace (např. fluorit, kalcit). Průběh rudních pásem i jednotlivých žil je tak často porušen dislokacemi a jednotlivé úseky mohou být posunuty o 2 až 80 m (Litochleb 2001).

Zrudnění je tvořeno převážně vtroušeninami, závalky, drobnými žilkami nebo čóčkami o různé mocnosti a kovnatosti v křemenných žilách (Hrubý et al. 2012b, Litochleb 1979). Křemenná žilovina obsahuje z rudních minerálů nejčastěji pyrit, galenit, sfalerit, pyrhotin, chalkopyrit, tetraedrit a arzenopyrit (Litochleb 2001).

Pyrit je velmi častým minerálem rudní asociace. Vyskytuje se ve formě jemnozrnných agregátů nebo v podobě drobných nepravidelných vtroušenin či krystalků do 0,5 až 1 cm. Na lokalitě v lomu Nemojov tvoří i několik decimetrů velké masivní agregáty brekciovité textury, proniknuté žilkami mladšího křemene (Litochleb 2001).

Galenit, jenž je nejčastěji hlavní užitkovou složkou, vykazuje obsahy Ag v 0,X% a obsahuje zvýšené množství Bi nebo Sb. Většinou je drobně zrnitý nebo se vyskytuje ve formě různoměrně vyvinutých krystalů do velikosti 2 cm (Litochleb, Pletánek 1976).

Sfalerit nejčastěji tvoří zrna, žilky nebo drobné agregáty. Je zastoupen ve více generacích, ale převládá tmavý, černohnědý sfalerit s vysokým obsahem železa, nízkým obsahem Mn a nepřítomností Sn. Sfalerit z Horní Cerekve obsahuje až 11 hmot. % Fe (Litochleb, Pletánek 1976).

Pyrhotin je většinou jen mikroskopický a tvoří inkluze ve sfaleritu. Vzácně tvoří masivní agregáty společně s pyritem (Litochleb 2001).

Chalkopyrit je méně častým sulfidem polymetalického zrudnění. Vytváří zrnité agregáty o velikosti do 1 cm, které pronikají do pyritu nebo srůstají s tetraedritem. Na lokalitě Rohozná - Nový Hamr byly nalezeny i krystalky v drůzovitých dutinách křemenné žiloviny (Litochleb 2001).

Tetraedrit je zastoupen ve formě šedých, velmi drobných jemnozrnných agregátů, srůstajících s chalkopyritem a galenitem nebo je v galenitu obsažen ve formě inkluzí o velikosti 10 až 15 μm (Litochleb, Pavlíček 1981).

Arsenopyrit vytváří nejčastěji společně s pyritem zrnité agregáty v masivním křemenu a místy s pyritem dochází k jejich vzájemnému prorůstání (Litochleb, Pavlíček 1981). Arsenopyrit dále tvoří různoměrně vyvinuté rýhované krystaly do 1 cm nebo shluky krystalů do 2 cm, které byly nalezeny ve štole Prokop u Rohozné nebo v lomu Pavlov u Horní Cerekve (Litochleb 2001).

Na lokalitách Horní Cerekev, Proseč pod Křemešníkem, Rohozná a Těšenov byl zjištěn i akantit. Akantit tvoří drobné kovově lesklé agregáty o velikosti 1 až 2 mm na puklinách křemenné žiloviny (Litochleb 1979).

Z hlušinových minerálů výrazně převládá křemen. Karbonáty, zastoupené ankerit-sideritem až sideritem a kalcitem se vyskytují jen vzácně (Malý 2001, Litochleb 2001).

5.2. Tektonická charakteristika

Území pelhřimovského revíru je geologicky situované v z. křídle rozsáhlé brachyantiklinální struktury s moldanubickým plutonem ve svém jádru. Průběh mineralizovaných struktur je do značné míry ovlivněn antiklinoriální stavbou oblasti. Na geologické stavbě oblasti se uplatňuje několik zlomových systémů, které jsou často spojené s průběhem apofýz a průniků granitoidů moldanubického plutonu. Rudní žíly pelhřimovského revíru probíhají ve formě obloukovitého žilného roje oblasti z. kontaktní zóny centrálního masívu moldanubického plutonu s krystalinikem. Na tektonické stavbě oblasti se nejvíce podílejí směry S-J až SSV-JJZ. Tyto struktury mají charakter dlouhých poruch s celkovou mocností do 5-10 m. Dislokace probíhající ve směru SZ-JV až ZSZ-VJV jsou zastoupeny převážně v okrajové části revíru v okolí Humpolce a Herálce. Mezi nejstarší poruchy patří zlomové struktury SV-JZ až VSV-ZJZ se sklonem 55-75°, na něž je vázána většina výskytů polymetalického zrudnění (Litochleb 2001).

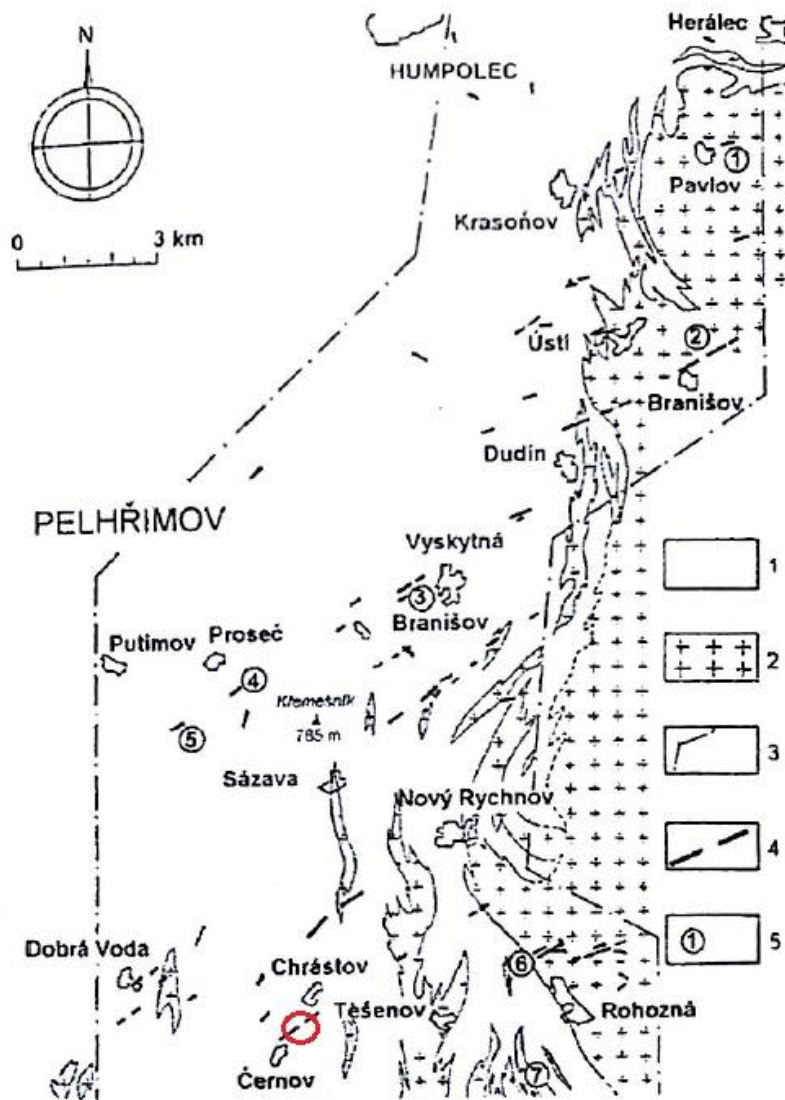
5. 3. Historie dolování

Rozkvět v pelhřimovském revíru ve 13. - 14. století souvisel s vývojem dolování v sousedních revírech jihlavském a havlíčkobrodském. Nejvýznamnější doly na stříbro se patrně nacházely mezi Pelhřimovem a Novým Rychnovem, kde stará pinková a obvalová pásma poukazují na velká hornická díla. Dolování v pelhřimovském revíru nemělo příliš dlouhého charakteru a příčiny úpadku od poloviny 14. století lze hledat ve snížení kvality kovnatosti rud po vydobytí bohatších zásob a ve vzrůstajícím významu kutnohorského revíru. Definitivní konec dolování způsobily husitské války ve 20. letech 15. století (Litochleb 1996, 2001).

V 16. století byly prováděny pokusy o obnovení dolování mezi Pelhřimovem a Novým Rychnovem v okolí Křemešníku, Rohozné a Pavlova. Vertikální rozsah dolování nebyl příliš hluboký (maximální hloubka 68 m byla dosažena u Pavlova) a roční výtěžky byly díky

chudším rudám nízké. Vytěžená ruda byla zpracována v okolních hutích nebo byla prodávána do královských hutí v Kutné Hoře (Litochleb 1996).

Další pokus o otevření starých důlních děl probíhal v 1. polovině 20. století soukromou plzeňskou společností. Zájem společnosti se zaměřil na rudní žíly v lesích u obcí Vyskytné, Rohozné a mezi Prosečí, Putimovem a Nemojovem. V letech 1910 - 1912 byly u obce Rohozná raženy dvě průzkumné štoly Barbora a Prokop, ale pro nízký obsah rudních minerálů se od těžby brzo opustilo. Největší význam měly práce v katastru obcí Putimov a Proseč, kde byl vyhlouben průzkumný důl Václav do hloubky 31,2 m a vyraženy krátké chodby pro sledování 15-35 cm mocné žíly. Vzhledem k malé mocnosti, délce žíly a nízkým obsahům rudních složek byly další práce r. 1950 zastaveny. Stejněho výsledku dosáhly i poslední geologicko-průzkumné práce, které byly provedeny na konci 50. let u obce Branišov (Litochleb 1996).



Obr. 3: Pelhřimovský rudní revír s červeně vyznačenou lokalitou Cvilínky (upraveno dle Litochleba 2001)

Vysvětlivky: 1 - české moldanubikum, 2 - centrální masiv moldanubického plutonu, 3 - kontura pelhřimovského revíru, 4 - pásma Pb-Zn-Ag mineralizace, 5 - rudní pásma ověřovaná od konce 19. století: 1. Pavlov, 2. Branišov, 3. Vyskytná, 4. Proseč pod Křemešником, 5. Putimov (šachta Václav), 6. Rohozná (štola Prokop a Barbora), 7. Těšenov - Zadní pole

6. Středověký areál Cvilínek

V letech 2009-2010 proběhl při stavbě dvou retenčních nádrží archeologický výzkum lokality Cvilínek, která se nachází mezi obcemi Chrástov a Černov (obr. 4). Objevený areál dle dendrochronologických dat a nálezů keramiky pochází ze 13. století a sloužil ke zpracování stříbrné rudy. Na ploše přes 1,28 ha byly nalezeny pozůstatky po zpracování polymetalických rud s výjimečně zachovalým areálem prádla, zahloubených staveb, pecí, výhni a ohnišť. Zpracovatelský areál souvisel s nepřiliš mocnou polymetalicky zrudněnou žilnou strukturou, která měla směr SV-JZ o délce do 1000 m a byla vzdálená asi 40–100 m od lokality. Zrudnění bylo vtroušeninové a žilkové struktury, kde hlavním žilným minerálem byl křemen spolu s hydrotermálně alterovanými horninami. Z rudních minerálů zde byly zjištěny v křemeni vtroušené sulfidy, ve kterých převažují pyrit, arzenopyrit, sfalerit, galenit a ostatní sulfidy (např. tetraedrit, chalkopyrit, pyrhotin a pravděpodobně i pyrargyrit) (Hrubý et al. 2012a, b).



Obr. 4: Lokalita Cvilínek na leteckém snímku s grafickým vyobrazením areálu (Hrubý et al 2012b).

V severovýchodní části areálu (obr. 5) se nacházela hlušina bez užitkových rud a dále i vytřídněná ruda. Hlušina je tvořena převážně křemenem, který tvoří dvě generace - starší křemen bílého až bílošedého zbarvení a mladší křemen, který tvoří mléčně bílé žilky ve starším. V křemeni se nacházely nepravidelné vtroušeniny sulfidů o velikosti několika mm až cm. Nejčastěji se jednalo o pyrit, arzenopyrit nebo sfalerit. Galenit byl poměrně vzácný, protože byl pravděpodobně pečlivě vyseparován. Galenit obsahuje téměř 1,4 % Ag. Součástí nálezů byly i fragmenty žulových mlecích kamenů, na nichž jsou místy patrné i rýhy od rotačního pohybu (Hrubý et al. 2012b).

Mezi zvláště dobře zachovalé pozůstatky se nacházel areál prádla, který sloužil ke gravitačnímu oddělování hlušiny od užitkové rudy. Výsledkem byl čistý rudní koncentrát, který putoval do pražicích pecí a do hutí. Hlavní součástí prádla byla soustava koryt a žlabů, kterými se do prádelny přiváděla voda do obdélných dřevěných nádrží. Nádrže byly vyplněny sedimenty s podstatným podílem sulfidů. Jednalo se především o zrna pyritu nebo arzenopyritu o velikosti do 5 mm.

Na různých místech v areálu byly zjištěny pozůstatky pyrotechnologických zařízení, mezi něž patřilo pět pecí o délce až 2 m a šířky asi 1 m, s kamennými podezdívkami a pravidelným půdorysem. Další skupinou byly pece s oválným tvarem s kamennou konstrukcí a třetí typ oválných jam bez kamenných konstrukcí. Na dně pecí se místy nacházely vrstvy popela a uhlíky (Hrubý et al. 2012b). Na základě tvaru, rozměrů a lokálních koncentrací těžkých kovů v půdě lze stanovit k jakému účelu pec mohla sloužit. Vysoké obsahy olova a stříbra naměřené u mělké kruhové pece indikují, že zde mohlo probíhat zolovňování nebo shánění (Hrubý et al. 2012a).

Na východním břehu potoka ve svahu se sklonem k jihozápadu se nacházely pozůstatky obytného areálu, který byl dokola ohraničen příkopem. Jednalo se o pravoúhlé zahloubené objekty, do nichž se vstupovalo šijí se schody. Uvnitř jednoho z objektů se zachovala i kamenná destrukce pece.

Během archeologických výzkumů v roce 2009 se nacházely strusky pouze jednotlivě, až při výzkumů tůní následujícího roku bylo odkryto několik struskovišť s různými typy strusek. Strusky byly podle vzhledu rozlišeny na kovářské a hutnické.

Kovářské strusky obsahovaly uzavřené uhlíky, byly silně porézní a na povrchu rezavě hnědé, bez lesku. Velikost se pohybovala nejčastěji mezi 4 až 7 cm, největší kolem 15 cm. Od hutnických strusek se odlišovaly svým nepravidelným a plankonvexním tvarem.

Hutnické strusky byly na lomu tmavší, místy se skelným leskem, s lasturnatým lomem a méně porézní. Tvar byl nejčastěji nístějovitý, nepravidelný nebo plochý. U některých nálezů se jednalo o kapkovité, tyčinkovité nebo tenké ploché kousky, vzniklé odkápnutím či tečením. Velikost byla proměnlivá od několika cm až po kusy 15 cm. Na povrchu některé vykazovaly stopy tečení. Analýzou uzavřených uhlíků ve struskách bylo zjištěno, že jako palivo se používal především buk a bříza (Hrubý et al. 2012b).

Důležité jsou i nálezy klejtu a úkapky olova, které mohou vypovídat o hutnické praxi. Nízké obsahy stříbra v klejtu naznačují, že vznikl pravděpodobně během zolovňování a následně oxidací taveniny Pb bohaté stříbrem metodou shánění. Za nechtěný únik při shánění lze považovat i hutnické úkapky olova. Mohly být vstupní surovinou pro zolovňování, kdy se chudé olovo roztavilo a v něm se následně rozpouštěly rudy stříbra, které se tak zbavovaly nežádoucích prvků (Hrubý et al. 2012a).



Obr. 5: Grafický nákres areálu Cvilínek, upraveno dle Hrubého et al. (2012b)

7. Metodika

Vzorky strusek a rudnin poskytl RNDr. Karel Malý, Ph.D. z Muzea Vysočiny Jihlava. K následující laboratorní práci byly použity následující metody:

Magnetická susceptibilita byla měřena na kapamůstku KLY- 4S (fa. AGICO). Pro měření bylo ze strusek odebráno několik drobných úlomků, tak aby se jejich celková hmotnost pohybovala okolo 10 g.

Hustota byla stanovena pomocí pyknometru. Z každého vzorku byly zváženy drobné úlomky do velikosti cca 8 mm (velikost byla omezena průměrem hrdla pyknometru), se kterými se měření dvakrát opakovalo.

Zhotovení leštěných výbrusů a následná mikroskopie v procházejícím i odraženém světle pod polarizačním mikroskopem Olympus BX 50.

Z vybraných strusek se nejdříve vyřízla na diamantové pile tenká destička, odpovídající svým rozměrům podložnímu sklíčku. Před nalepením na podložní sklíčko se plocha destičky vybrousila pomocí brusných prášků od nejhrubšího k nejjemnějšímu. Hladce vybroušený povrch se nalepil na podložní sklíčko, seřízl a zbrousil se na brusných prášcích k požadované tloušťce. Nakonec byly výbrusy leštěny na leštičce Struers RotoPol-35 za použití diamantových suspenzí o zrnitosti 3 a 0,25 μm .

Stanovení teploty tání bylo provedeno v muflové peci LM 312.11/2 na Katedře geologie Univerzity Palackého. K tabbám bylo vybráno 5 vzorků, které se též analyzovaly na celkový chemismus. Ze strusek byly vyříznuty destičky o šířce cca 1 cm a délce 2 cm, které se vložily na žáruvzdornou dinasovou cihlu a zakryly krabičkou z nerezového plechu. Prostor kolem strusek byl vyplněn dřevěným uhlím pro zachování redukční atmosféry v peci. Nejprve se strusky tavily 1 h při 1000 °C, potom se vyjmuly z pece a pořídila se fotodokumentace. Druhá tavba probíhala 1 h při 1050 °C. Další zvyšování teploty již nebylo nutné.

Chemismus jednotlivých fází byl stanoven na elektronové mikrosondě JEOL JXA 8600 v energiově disperzním modu (EDX) na Katedře geologie Univerzity Palackého v Olomouci (analyzoval Mgr. J. Kapusta) a na elektronové mikrosondě Cameca SX-100 ve vlnově disperzním modu (WDX) v Ústavu geologických věd PřF MU v Brně (analyzoval Dr. P. Gadas). Leštěné výbrusy a zalévané preparáty byly nejprve potaženy grafitem a následně

analyzovány při napětí 15 kV a proudu 10 nA. Šířka elektronového svazku byla u WDX analýz 5 μm a u EDX analýz $<1 \mu\text{m}$.

Pro skelné fáze a olivíny byly použity na mikrosondě na MU v Brně tyto standardy: lammerit (As, Cu), albit (Na), sanidin (Al, Si, K), Mg_2SiO_4 (Mg), fluorapatit (P, Ca), vanadinit (Cl, Pb), almandin (Fe), spessartin (Mn), gahnit (Zn), topaz (F), baryt (Ba), SrSO_4 (S).

Pro analýzu oxidů, sulfidických fází a olivínů byly na mikrosondě na UP v Olomouci použity tyto standardy: sfalerit (S), magnetit (Fe), elementární Cu (Cu), elementární Ag (Ag), diopsid (Ca, Mg), mikroklin (Al, K, Si), albit (Na), apatit (P), elementární Zn (Zn).

Pro stanovení chemického složení byly nejprve strusky orientačně proměřeny na energiově disperzním rentgen-fluorescenčním analyzátoru Innov-X DELTA na Katedře geologie Univerzity Palackého. Strusky, které vykazovaly nejvyšší hodnoty Ag a Pb byly poté vybrány pro analýzu celkového chemismu v laboratoři ACME ve Vancouveru. Hlavní oxidy a část stopových prvků (vyjma těžkých kovů) byly analyzovány metodami ICP-ES a ICP-MS po tavení strusek s metaboritanem lithným a následném rozpuštění ve zředěné HNO_3 . Těžké kovy byly analyzovány metodou ICP-MS po vyloužení v horké lučavce královské. Celkový uhlík a síra byly stanoveny na analyzátoru Leco, hodnoty LOI (ztráta žiháním) se zjišťovaly žiháním vzorku při 1000 $^\circ\text{C}$. Nadlimitní obsahy Zn, Pb ($>10000 \text{ ppm}$) a Ag ($>100 \text{ ppm}$) byly dodatečně analyzovány po rozkladu vzorku směsí kyselin fluorovodíkové a chloristé metodou AAS v chemické laboratoři Ústavu geologických věd PřF MU v Brně (analytik P. Kadlec).

Prvky vzácných zemin byly normalizovány na C1-chondrit (McDonough, Sun 1995). Pro výpočet Eu anomálie byl použit vzorec dle Moneckeho et al. (2002)

$$\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}_N / \sqrt{(\text{Sm}_N \cdot \text{Gd}_N)}$$

Indexy viskozity (v_i) byly vypočteny pro každou strusku podle vzorce navrženého Bachmannem (1982):

$$v.i. = (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{MnO} + \text{FeO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$$

Pro stanovení izotopového složení síry rudního materiálu byl z rudniny ručně vyseparován pyrit, arzenopyrit a sfalerit. Pro odstranění nečistot byl arzenopyrit následně

povařen ještě v HF a jednotlivé minerály byly poté rozetřeny v achátové misce na analytickou jemnost.

K analýze stabilních izotopů síry strusek byly jednotlivé strusky rozemlety na analytickou jemnost v planetovém mlýnku a rozpouštěny v obrácené lučavce královské. Po filtraci a odpaření filtrátu byl odparek následně rozpuštěn v koncentrované HCl. Síranové ionty přítomné v takto získaném roztoku se za horka srážely roztokem $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ a po odfiltrování se sraženina BaSO_4 spálila v porcelánovém kelímku. Analýza izotopového složení síry v sulfidech i sráženém BaSO_4 byla provedena v laboratoři ČGS v Praze na hmotnostním spektrometru Finnigan MAT 251 (analýzu provedla Ing. Z. Lněničková). Sulfidy byly oxidovány na SO_2 za pomoci CuO při 800 °C, z BaSO_4 bylo uvolněno SO_2 termálním rozkladem s SiO_2 a V_2O_5 při 1000 °C. Výsledná hodnota je vztažena ke standardu CDT. Chyba měření je $\pm 0,2$ ‰ CDT.

8. Výsledky

8.1 Makroskopický popis

8.1.1 Rudní materiál

Křemenná žilovina pocházející ze Cvilínku obsahuje rudní mineralizaci žilkovité nebo vtroušeninové textury. Velikost nalezených vzorků se pohybuje od 5 do 20 cm s hmotností od 60 g do 2,6 kg. Některé vzorky jsou zčásti na povrchu limonitizované. Polymetalické zrudnění je tvořeno sfaleritem, pyritem a arzenopyritem. V malém množství se vyskytuje i galenit, který se nachází v asociaci se sfaleritem. Sulfidy tvoří v křemenu nepravidelné vtroušeniny o velikosti do několika cm, obvykle však v milimetrech.

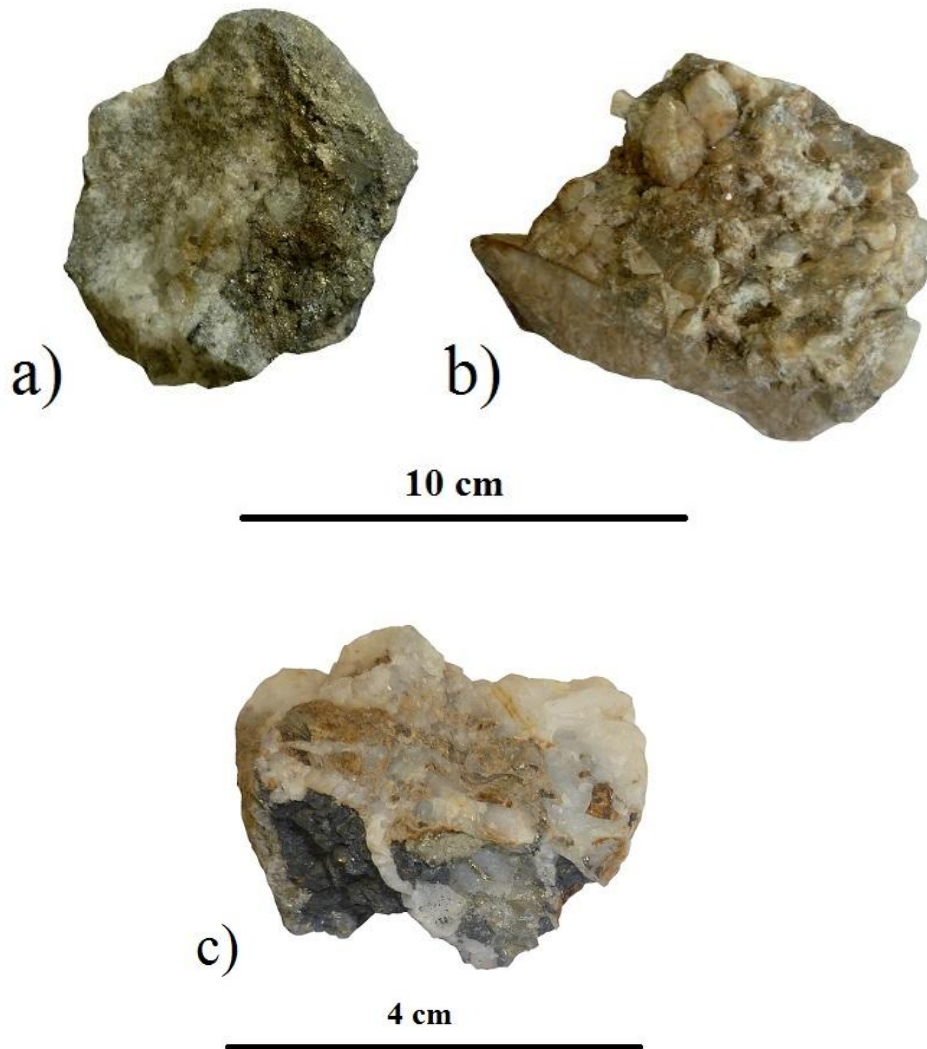
Křemen je naprosto převažující součástí žiloviny. Je bílý až šedobílý, jemnozrný nebo hrubozrný. Kromě masivní žilné výplně je křemen vyvinut i jako drúzovité agregáty nebo sloupcovité krystaly o délce až do 2 cm. Sloupcovité krystaly jsou automorfně omezené a lze spatřit i zonální stavbu, projevující se odlišným zbarvením. Křemen tvoří dvě generace. Starší generace je naprosto převládající. Jde o šedou křemennou žilovinu s vtroušenými sulfidy. Mladší křemen je mléčně bílého zbarvení a tvoří drobné žilky pronikající sulfidy nebo starší generací křemene. Na některých místech způsobují oxo-hydroxidy železa na křemenu hnědé zbarvení.

Pyrit je v nalezeném rudnině převažujícím sulfidem. Charakteristický je svým zřetelným kovovým leskem a lze ho snadno odlišit díky mosazně žlutému zbarvení a hexaedrickými tvary zrn. Je přítomen ve dvou generacích. Starší generace se vyskytuje především rozptýlena ve formě jemnozrných agregátů nebo ve formě dokonale vyvinutých hexaedrů o velikosti maximálně do cca 0,5 mm. Mladší pyrit tvoří tenké žilky, které protínají křemen první generace.

Arsenopyrit je relativně hojně zastoupen. Zčásti je rozptýlen mezi ostatními sulfidy nebo tvoří jemnozrné krystalky v křemenné žilovině. Makroskopicky má kovový lesk a je ocelově šedý.

Sfalerit se vyskytoval jen zřídka. Je tmavošedé až černé barvy. Obsahuje v sobě uzavřené inkluze galenitu i pyritu. Často je prorůstán žilkami mladšího křemene.

Společně se sfaleritem se nacházejí i drobná zrnka galenitu. Galenit je olověně šedý s kovovým leskem. Galenit byl pravděpodobně jako hlavní nositel stříbra pečlivě vyseparován, a tak se v rudnině téměř nevyskytuje.



Obr. 7: Rudní materiál z lokality Cvilínek: a) pyrit v křemenné žilovině; b) křemenná žilovina s automorfně vyvinutými krystaly křemene; c) sfalerit, kterým prorůstá mladší křemen

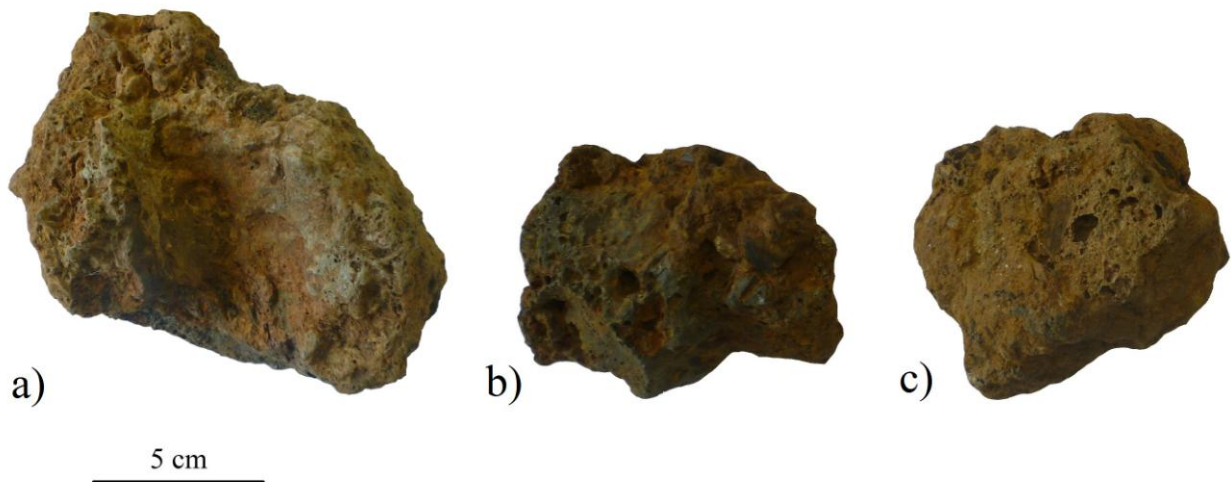
8.1.2 Strusky

Na základě makroskopického pozorování bylo možné strusky rozdělit na kovářské a hutnické.

a) Strusky kovářské

Jedná se o masivní nebo pórovité strusky bez lesku, které jsou na povrchu zbarvené povlaky oxo-hydroxidů železa. Ve většině případů obsahují připečené kousky uhlíků, které

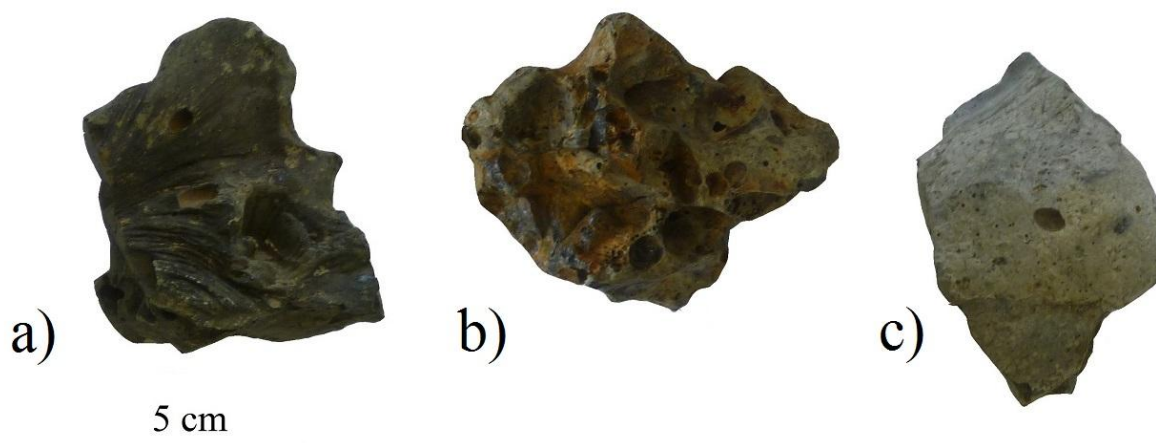
mohou dosahovat velikosti až 1 cm. U některých strusek jsou na povrchu i drobné kousky slíd, přepálené hlíny či zrnka křemene. Strusky obsahují na povrchu četné póry různých velikostí, ale jsou převážně menší a méně časté než u hutnických strusek. Tvar strusek je nepravidelný, plochý i miskovitý (obr. 8). Povrch je převážně členitý, některé strusky jsou ostrohranné. Velikost strusek je velmi proměnlivá, od 5 do 15 cm. Na řezu jsou černé a lze spatřit i kousky kovového železa. Množství křemenných zrn je mnohdy nižší než u hutnických strusek. Kovářské strusky jsou na rozdíl od hutnických mnohdy silně magnetické.



Obr. 8: Příklady kovářských strusek: a) struska miskovitěho tvaru, vzorek 18; b) struska obsahující připečené reliktu uhlíků, vzorek 12; c) pórovitá struska nepravidelněho tvaru, vzorek 19

b) Strusky hutnické

Jsou to celistvé, šedé až černošedé sklovité strusky. Na povrchu jsou buď matně lesklé, skelně lesklé nebo bez lesku. Tvar je nepravidelný, místy plochý nebo zaoblený. Sklovité strusky často obsahují připečená křemenná zrna. Povrch strusek je v některých případech zbarven oxo-hydroxidy železa. Póry na povrchu jsou izometrických tvarů a jsou i 1-2 cm velké. U některých strusek lze pozorovat na jejich povrchu texturu po tečení, která připomíná lávu pahoe-hoe (obr. 9 a). Na řezu jsou strusky černé, místy se skelným leskem a lze u některých i makroskopicky pozorovat drobné sulfidické inkluze.



Obr. 9: Příklady hutnických strusek: a) struska s texturou charakteristickou pro tečení, vzorek 10; b) nepravidelná sklovitá struska, vzorek 4; c) šedá struska plochého tvaru, vzorek 11

8.2 Fyzikální vlastnosti

Z fyzikálních vlastností byla u 20 vzorků strusek stanovena magnetická susceptibilita, hustota a u 5 vzorků teplota tání.

8.2.1 Magnetická susceptibilita

Nejvyšší hodnoty magnetické susceptibility mají kovářské strusky ($10,28 - 72,06 \times 10^{-3}$ SI). Tyto strusky byly mnohdy zároveň magnetické. Hutnické strusky vykazovaly magnetickou susceptibilitu nižší ($0,67 - 7,03 \times 10^{-3}$ x SI; tab. 1). Průměrná hodnota magnetické susceptibility hutnických strusek je $3,02 \times 10^{-3}$ SI, průměrná hodnota u kovářských strusek je $33,10 \times 10^{-3}$ SI.

8.2.2 Hustota

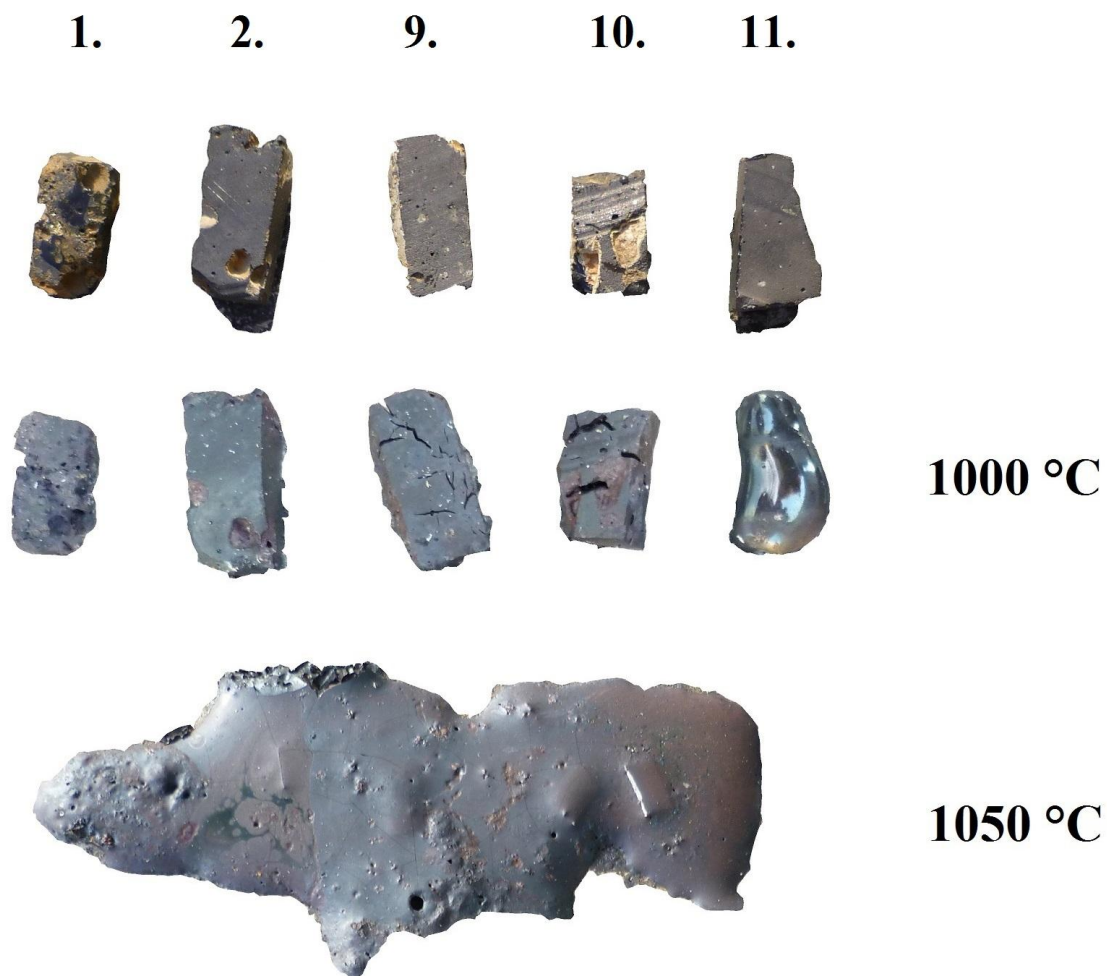
Další zjišťovaná fyzikální charakteristika je hustota. Hustoty hutnických strusek se pohybují v rozmezí $2,6$ až $3,6 \text{ g/cm}^3$. U kovářských strusek jsou hustoty od $3,5$ do $5,2 \text{ g/cm}^3$ (tab. 1). Průměrná hodnota u hutnických strusek je $3,1 \text{ g/cm}^3$, u kovářských strusek $4,2 \text{ g/cm}^3$.

Tab.1: *Hmotnost, hustota a magnetická susceptibilita hutnických a kovářských strusek*

hutnické strusky	hmotnost (g)	hustota (g/cm ³)	susceptibilita (10 ⁻³ SI)	kovářské strusky	hmotnost (g)	hustota (g/cm ³)	susceptibilita (10 ⁻³ SI)
1	204	3,4	6,47	12	400	4,3	42,35
2	99	3,0	2,73	13	133	3,7	20,20
3	402	3,3	1,10	14	155	3,6	64,00
4	173	2,9	0,71	15	750	5,2	28,72
5	54	2,6	0,67	16	105	4,4	10,28
6	107	3,0	1,41	17	77	4,3	18,23
7	98	3,0	0,73	18	530	3,5	21,03
8	41	2,9	3,69	19	240	3,8	16,72
9	183	2,8	4,89	20	312	5,2	72,06
10	167	3,6	7,03				
11	162	3,2	3,80				

8.2.3 Teplota tání

Při stanovení teploty tání se sledovaly změny tvaru strusek během zahřívání v muflové peci. Při 1000 °C u strusek č. 1 a 2 nedošlo k výrazným změnám, pouze došlo k připečení k podložce a mírnému zaoblení ostrých hran. Strusky č. 9 a 10 popraskaly a došlo k jejich prohnutí. Struska č. 11 byla již částečně roztavena. Při 1050 °C se všechny strusky zcela roztavily a tavenina se slila dohromady (obr. 10).



Obr. 10: Vybrané vzorky strusek před tavbou a po hodinovém zahřívání na 1000 °C a 1050 °C.

8.3 Fázové složení

8.3.1 Kovářské strusky

Již na první pohled při pozorování výbrusu v procházejícím světle je zřejmé, že kovářské strusky se odlišují od hutnických, především dominancí wüstitu a menším podílem skelné fáze.

Olivín

Olivín vytváří v kovářských struskách tenké lištovité průřezy (maximální délka lišt se pohybuje od 2 do 3 mm) se zřetelně vystupujícím reliéfem vůči sklu. Ve výbruse je v PPL bezbarvý, ale inkluze skelné fáze často způsobují jejich zakalení. V XPL jsou charakteristické interferenční barvy II. řádu.

Skelná fáze

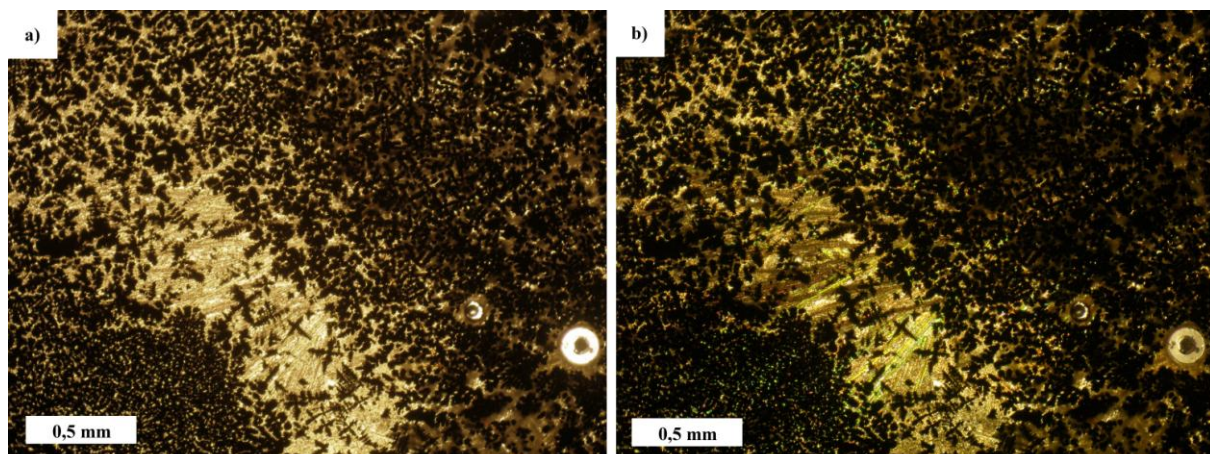
Sklo vyplňuje prostor mezi zrny olivínů a wüstitu. V PPL je rezavě hnědé barvy. V XPL je izotropní. Při pozorování v odraženém světle je sklo tmavošedé, o odstín tmavší než olivíny. Ve skle jsou hojně přítomny okrouhlé póry, jejichž velikost je velmi variabilní a některé dosahují i rozměrů nad 1 mm.

Wüstit

V kovářských struskách je hlavní fází. Jedná se o opakní fázi, kterou lze rozeznat jen v odraženém světle, kde vytváří bílošedé dendritické útvary. Dendrity dosahují drobných rozměrů, ale mohou mít i milimetrové délky. Maximální naměřená délka dendritů v kovářských struskách je 1,25 mm.

Křemen

Křemenná zrna se vyskytují buď jednotlivě nebo tvoří shluky. Na některých místech je křemen zakalený, rozpukaný, xenomorfně omezený a převažují zrna, která undulózně zhášejí.



Obr. 11: Kostrovitě vyvinutá zrna wüstitu a lištovité fayality v kovářských struskách ve výbruse, struska č. 16; a - PPL, b - XPL

8.3.2 Hutnické strusky

a) Silikáty

Olivín

Olivín se ve struskách vyskytuje obklopen skelnou fází ve formě mikrokrytalických lišt až dendritických zrn (maximální délky lištovitých olivínů jsou cca 0,2 mm), ale místy vytváří i nepravidelné tvary (obr. 12 a). Tenké lišty olivínu na některých místech tvoří spinifexovou texturu. Skrze opakní skelnou fází nejsou olivíny v procházejícím světle polarizačního mikroskopu viditelné a lze je pozorovat jen v odraženém světle, kde se odlišují od ostatních fází svou světle šedou barvou. Podle analýzy na mikrosondě bylo zjištěno, že se jedná o fayalit (94,6 - 98,8 mol. %) s příměsí forsteritu (0,6 - 4,6 mol. %) a larnitu (0,4 - 1,5 mol. %), tab. 2.

Tab. 2: EDX analýzy olivínů (hmot. %), vzorce přepočteny na 4 atomy kyslíku

číslo vzorku	10	10	10	10	9	8
analýza	4	6	11	12	14	31
SiO ₂	28,8	31,6	29,5	31,1	29,8	31,2
Al ₂ O ₃	0	1,4	0	0,4	0,4	0
CaO	0,5	0,7	0,4	0,5	0,2	0,8
FeO	68,1	65	69,7	67,4	68,5	64,4
MgO	0,6	1,6	0,6	1,8	1,0	1,2
ZnO	0	0	0	0	0	1,6
Suma	98,0	100,3	100,2	101,2	99,8	99,2
Si ⁴⁺	0,994	1,026	0,994	1,015	1,001	1,001
Al ³⁺	0	0,055	0	0,015	0,015	0
Ca ²⁺	0,016	0,024	0,015	0,017	0,006	0,028
Fe ²⁺	1,962	1,765	1,965	1,843	1,921	1,794
Mg ²⁺	0,033	0,076	0,032	0,087	0,050	0,061
Zn ²⁺	0	0	0	0	0	0,039
catsum	3,006	2,946	3,006	2,977	2,993	2,923

Chemismus olivínu je často ovlivňován okolními fázemi a zajímavostí u strusky č. 8 jsou olivíny s vysokým podílem mědi a síry (tab. 3). Tyto olivíny lemují sulfidické inkluze (obr. 12 e) a v BSE obraze se odlišují svým světlejším odstínem od olivínů, které nejsou v kontaktu

se sulfidickými inkluzemi. Nejvyšší obsah CuO dosahuje 8,46 hmot. % a u SO₃ 3,17 hmot. %. Zajímavé je nabožení o ZnO u všech olivínů vzorku č. 8 (tab. 2, 3). Maximální obsah ZnO naměřený EDX analýzou je 1,6 hmot. % (tab. 2, vzorek 8).

Tab. 3: WDX analýzy olivínů (hmot. %): bod 15, 16, 17 jsou olivíny lemující sulfidickou kapku (vzorek 8), bod 20 značí olivín nacházející se dále od sulfidické kapky (vzorek 8); vzorce přepočteny na 4 atomy kyslíku

číslo analýzy	15	16	17	20		15	16	17	20
SO ₃	2,22	2,04	3,17	0,33	S ⁶⁺	0,056	0,052	0,081	0,008
As ₂ O ₅	0,07	0,04	0	0	As ⁵⁺	0,001	0,001	0	0
P ₂ O ₅	0,28	0,11	0,24	0,23	P ⁵⁺	0,008	0,003	0,007	0,007
SiO ₂	27,43	27,3	26,01	29,61	Si ⁴⁺	0,923	0,935	0,880	0,998
Al ₂ O ₃	0,22	0,16	0,21	0,89	Al ³⁺	0,009	0,006	0,008	0,035
BaO	0,10	0,06	0	0,07	Ba ²⁺	0,001	0,001	0	0,001
CaO	0,43	0,42	0,41	0,68	Ca ²⁺	0,015	0,015	0,015	0,025
FeO	60,19	60,79	59,13	64,12	Fe ²⁺	1,693	1,740	1,674	1,808
MgO	0,71	0,25	0,42	0,54	Mg ²⁺	0,035	0,013	0,021	0,027
MnO	0,43	0,36	0,23	0,37	Mn ²⁺	0,012	0,010	0,009	0,010
CuO	6,31	5,54	8,46	0,19	Cu ²⁺	0,160	0,143	0,216	0,005
ZnO	1,23	1,04	1,08	1,10	Zn ²⁺	0,001	0,001	0,003	0,002
PbO	0,08	0,07	0,34	0,19	Pb ²⁺	0,031	0,026	0,027	0,027
K ₂ O	0,02	0,02	0,03	0,04	K ⁺	0,001	0,001	0,001	0,002
Na ₂ O	0	0,04	0,04	0,11	Na ⁺	0	0,003	0,003	0,007
Cl	0,03	0,05	0,02	0	Cl ⁻	0,002	0,003	0,001	0
F	0	0	0	0	F ⁻	0	0	0	0
Suma	99,75	98,29	99,87	98,47	catsum	2,892	2,901	2,865	2,954

Sklo

Skelná fáze tvoří mezerní hmotu a uzavírá ostatní fáze. Ve sklovitých struskách je téměř vždy opakní, v blízkosti jiných fází (např. křemen, živec) přechází opakní sklo do rezavě hnědého zbarvení (obr. 12 c, d). V odraženém světle je skelná fáze tmavě šedá a má viditelnou fluidální stavbu (obr. 12 b). Hlavní složkou dle chemických analýz jsou SiO₂ (42,8 - 49,0 hmot. %), FeO (21,8 - 38,4 hmot. %) a Al₂O₃ (7,9 - 14,5 hmot. %). Dohromady mohou tyto oxidy tvořit až 90 hmot. %. Mírně zvýšené jsou obsahy K₂O, CaO, P₂O₅, PbO a ZnO. Zajímavé jsou i zvýšené koncentrace SO₃ u všech analýz, které se pohybují v rozmezí od 0,5

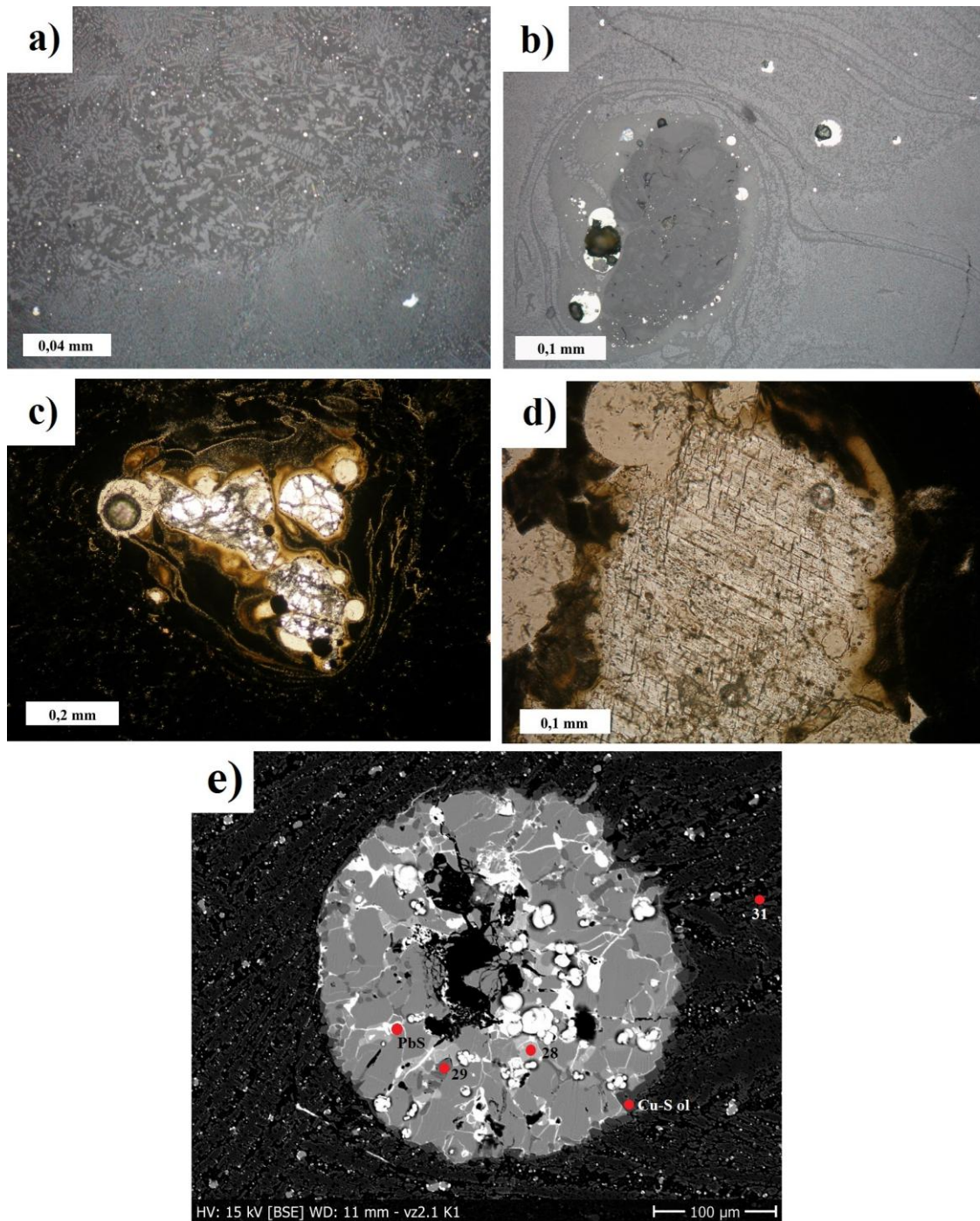
do 2,6 hmot. %. V rámci jednoho vzorku mohou být skelné fáze devitrifikované, což se projevilo heterogenní stavbou, nebo jsou homogenní (tab. 4).

Tab. 4: WDX analýzy skla (hmot. %); *het.* - heterogenní sklo, *hom.* - homogenní sklo

analýza	34	35	36	18	19	38	37	39
číslo vzorku	1 <i>het.</i>	2 <i>het.</i>	8 <i>het.</i>	8 <i>hom.</i>	8 <i>hom.</i>	9 <i>hom.</i>	10 <i>het.</i>	11 <i>hom.</i>
As₂O₅	0	0,01	0	0	0	0	0,01	0,05
P₂O₅	0,67	0,75	0,52	0,64	0,62	0,54	0,54	0,70
SiO₂	49,02	44,27	43,07	48,31	49,64	47,93	47,75	45,17
Al₂O₃	10,44	7,95	8,58	12,25	12,34	8,45	9,71	8,45
SO₃	0,55	1,34	1,35	1,47	2,61	1,72	1,52	0,96
BaO	0,09	0,04	0,07	0,21	0,23	0,06	0,11	0,07
CaO	2,69	1,97	3,97	7,19	6,13	2,06	2,92	2,09
FeO	27,60	35,34	38,45	20,44	20,89	34,19	28,79	34,25
MgO	0,73	0,76	0,32	0,08	0,17	0,81	0,89	0,99
MnO	0,31	0,20	0,22	0,19	0,13	0,15	0,22	0,27
CuO	0	0,15	0,03	0,05	0,05	0,05	0,13	0,03
ZnO	0,18	0,21	2,03	1,62	1,52	0,09	0,07	0,18
PbO	3,50	2,64	1,17	2,08	2,00	1,03	1,24	2,94
K₂O	3,32	2,91	2,22	3,02	3,49	2,97	3,75	2,86
Na₂O	0,71	0,57	0,50	0,65	0,75	0,55	0,84	0,55
Cl	0,02	0,05	0,01	0,05	0,01	0,09	0	0,14
F	0,06	0	0	0,03	0,13	0,07	0	0
Celkem	99,89	99,15	102,50	98,27	100,71	100,73	98,49	99,70

Živec

Ve strusce č. 9 se nachází reliktní (neroztavené) zrno, které má nepravidelný tvar a je na okrajích korodováno okolním sklem (obr. 12 d). V PPL je bezbarvý a lze pozorovat náznaky štěpnosti. Živec měří na délku 0,45 mm a šířku má 0,37 mm. Podle EDX analýzy (tab. 5) v živci převažuje ortoklasová složka (85,6 mol. %) nad albitovou (12,3 mol. %) a anortitovou (2,1 mol. %).



Obr. 12: a) mikrokrystalické lišty olivínů ve skelné fázi, vzorek 10, odražené světlo; b) fluidální struktura skla kolem zrna křemene, vzorek 8, odražené světlo; c) opakní skelná fáze, kolem křemene rezavě zbarvená, vzorek 9, procházející světlo, XPL; d) reliční zrna živce, vzorek 9, procházející světlo, XPL; e) sulfidická inkluze lemovaná po okraji Cu-S bohatými olivíny, vzorek 8 (BSE, foto J. Kapusta). Čísla odpovídají číslům analýz uvedených v tab. 2, 7 a 9.

b) Oxidy

Křemen

Ve struskách se zřídka nalézá i křemen. Vytváří nepravidelná zrna, která jsou v PPL bezbarvá a xenomorfně omezená. Největší nalezené zrno měří 2,2 mm. Křemen je často rozpukaný a undulózně zháší. Kolem zrn křemene se mohou koncentrovat drobné inkluze kovu nebo sulfidických fází.

Wüstit

Wüstit místy vytváří nepravidelné tvary nebo i automorfně vyvinutá individua, která se nacházejí v sulfidických inkluzích. V odraženém světle má světle šedou barvu. Na základě chemické analýzy bylo prokázáno, že se jedná o čistý wüstit (tab. 5).

Tab. 5: EDX analýza živce a wüstitu: bod 21 - relikní zrno živce (hmot. %, přepočítáno na 8 atomů kyslíku); body 18, 29 - wüstit (hmot. %, přepočet na vzorec s jedním atomem kyslíku)

vzorek	9				9	8
analýza	21				18	29
SiO ₂	65,0	Si ⁴⁺	2,986	SiO ₂	0	0
Al ₂ O ₃	19,3	Al ³⁺	1,048	FeO	97,9	97,9
CaO	0,4	Ca ²⁺	0,018	Suma	97,9	97,9
K ₂ O	13,1	K ⁺	0,766	Si ⁴⁺	0	0
Na ₂ O	1,2	Na ⁺	0,110	Fe ²⁺	1,0	1,0
Suma	99,0	Catsum	4,928	Catsum	1,0	1,0

Magnetit

Magnetit vytváří nepravidelná zrna xenomorfního omezení, která jsou nahodile rozmístěná po obvodu sulfidické inkluze a jsou obklopaná pyrhotinem (obr. 13 a). V odraženém světle má světle šedou barvu a od wüstitu byl rozpoznán na základě mikroanalýzy (tab. 6). Z EDX analýzy vyplývá, že se jedná o chemicky čistou fázi s nepatrnou příměsí SiO₂.

Tab. 6: EDX analýzy (hmot. %) magnetitu (body 2, 5, 10) a Fe-P-O fáze (bod 25). Empirický vzorec magnetitu přepočten na 4 atomy kyslíku, vzorec Fe-P-O fáze přepočten na 8 atomů kyslíku. Celkové železo z EDX analýzy (FeO tot.) bylo rozpočteno na dvojmocné a trojmocné tak, aby se suma kationtů byla 3 apfu.

vzorek	10	10	10		2		
bod	2	5	10		25		
SiO₂	1,1	1,1	0,9	P₂O₅	36,8	P⁵⁺	1,889
FeO	32,5	32,4	32,3	SiO₂	1,3	Si⁴⁺	0,077
Fe₂O₃	66,4	66,3	66,8	CaO	0,3	Ca²⁺	0,018
Suma	100,0	99,8	100,0	FeO	61,3	Fe²⁺	3,104
FeO tot.	92,1	93,8	93,3	Suma	99,6	Catsum	5,089
Si⁴⁺	0,041	0,041	0,035				
Fe²⁺	1,042	1,041	1,036				
Fe³⁺	1,917	1,918	1,929				
Catsum	3,000	3,000	3,000				

Fe-P-O fáze

Uvnitř sulfidické inkluze ve strusce č. 2 byla nalezena fáze, jež obsahuje vysoký podíl P₂O₅ a FeO (tab. 6). V BSE obraze tvoří izometrické černé zrno, jež se vyskytuje téměř ve středu sulfidické inkluze a je obkloповáno Fe-As fází (obr. 14 c, bod 25). Dle EDX analýzy se nejedná o žádný doposud známý minerál a stechiometrie nejlépe odpovídá fosfátu železa Fe₃(PO₄)₂, v němž je fosfor v malé míře zastupován křemíkem (0,077 apfu Si).

c) Sulfidické fáze

Sulfidické fáze vytvářejí kompozičně heterogenní oválné i nepravidelné inkluze rozmístěné ve skelné fázi. Ojedinele se vyskytují inkluze větších rozměrů, které lze na výbrusu pozorovat i makroskopicky. Maximální naměřená velikost inkluze je 0,52 mm. Zpravidla se objevují nahodile, ale často se i koncentrují v blízkosti zrn křemene. Sulfidické fáze mohou tvořit samostatná zrna nebo spolu vzájemně prorůstají. Nejčastější fází sulfidických inkluzí je pyrrhotin, který obklopuje ostatní fáze.

Pyrhotin

V sulfidických inkluzích se jedná o převažující fázi. Rozeznat ho lze snadno v odraženém světle díky jasně béžovému zbarvení (obr. 13 a, b). Pyrhotin tvoří oválná zrna a nepravidelné tvary různých velikostí, xenomorfního nebo hypautomorfního omezení. Podél trhlin je často pronikán chalkopyritem, galenitem nebo nestechiometrickou Cu-Fe-S fází. Jak vyplývá z výsledků analýz chemismu, tak ve své struktuře koncentruje Cu (max. 7 hmot. %), ale může mít i zvýšené množství Ag nebo Ni (tab. 7).

Tab. 7: EDX analýzy pyrhotinu (hmot. %, vzorec přepočten na 1 atom síry)

vzorek	10	10	10	9	9	9	2	2
bod	1	8	9	15	16	20	24	27
S	36,2	37,4	36,2	36,7	36,7	37,1	34,7	37,0
Fe	60,0	62,0	59,4	62,5	62,6	62,3	57,4	63,2
Ni	0,6	0	0	0	0	0	0	0
Cu	1,3	1,2	3,7	0	0	0,7	7,0	0
Ag	0	0	1,5	0	0	0	0	0
Suma	98,1	100,7	100,8	99,1	99,3	100,2	99,1	100,2
Fe ⁺	0,952	0,952	0,940	0,978	0,979	0,963	0,950	0,980
Ni ²⁺	0,009	0	0	0	0	0	0	0
Cu ²⁺	0,018	0,017	0,051	0	0	0,010	0,102	0
Ag ⁺	0	0	0,012	0	0	0	0	0
Catsum	0,979	0,969	1,003	0,978	0,979	0,973	1,052	0,980

Galenit

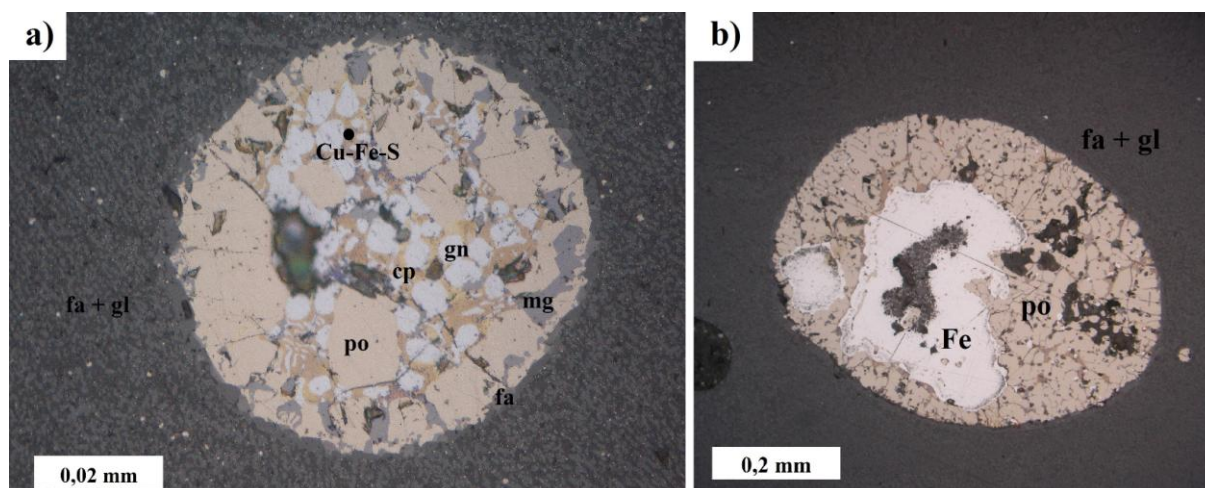
Galenit se nachází uvnitř sulfidických inkluzí, kde je obklopen pyrhotinem nebo chalkopyritem (obr. 13 a). Nejčastěji vytváří izometrická zrna, ale může i symplektiticky prorůstat s nestechiometrickou Cu-Fe-S fází nebo s chalkopyritem. Vyskytuje se i ve formě drobných žilek, které vyplňují trhliny v pyrhotinu (obr. 12 e).

Chalkopyrit

Chalkopyrit je xenomorfně omezený a tvoří nepravidelná nebo oválná zrna. V odraženém světle je zbarvený více do světle žlutého odstínu než pyrhotin (obr. 13 a). Vyskytuje se v sulfidických inkluzích obklopován pyrhotinem nebo galenitem a vzájemně prorůstá s nestechiometrickou Cu-Fe-S fází. Dle EDX mikroanalýzy obsahuje i zvýšené množství Ag (max. 2,6 hmot. %), tab. 8.

Tab. 8: EDX analýza chalkopyritu (hmot. %, bod 13,17,19), vzorec přepočten na 2 atomy síry.

vzorek	9	9	9
bod	13	17	19
S	33,4	33,2	35,9
Fe	30,6	27,1	28,2
Cu	34,4	39,1	33,0
Ag	0	1,2	2,6
Suma	98,5	100,6	99,7
Fe ²⁺	1,053	0,937	0,902
Cu ²⁺	1,038	1,186	0,926
Ag ⁺	0	0,021	0,043
Catsum	2,091	2,144	1,871



Obr. 13: a) sulfidická inkluze v odraženém světle, Cu-Fe-S - nestechiometrická sulfidická fáze, cp – chalkopyrit, po – pyrhotin, mg – magnetit, gn – galenit, fa – fayalit, gl – sklo, vzorek 10; b) kapka pyrhotinu (po) s inkluzí železa (Fe), obklopená skelnou fází (gl) s lištami fayalitů (fa), odražené světlo, vzorek 9.

Nstechiometrická Cu-Fe-S fáze

Ve struskách se nacházejí nestechiometrické Cu-Fe-S fáze, jejichž chemismus byl zjišťován pomocí mikrosondy. Tyto fáze se nacházejí uvnitř sulfidických inkluzí, mezi zrny pyrhotinu, chalkopyritu nebo galenitu (obr. 13 a) a v odraženém světle vykazují tmavěji žluté zbarvení než je u chalkopyritu. Nacházejí se na kontaktu s chalkopyritem a vzájemně spolu prorůstají. Ve své struktuře mohou koncentrovat až 4,2 hmot. % Ag (tab. 9).

Fe-As fáze

Jedná se o nestechiometrické fáze s vysokým obsahem As (8,4 - 9,1 hmot. %) a Fe (88,8 – 92,7 hmot. %), jež v sobě koncentrují i Ni (3,3 hmot. %), tab. 9. Nachází se uvnitř sulfidických inkluzí, kde vytváří nepravidelné tvary a zaujímají buď podstatnou část středu sulfidické inkluze nebo tvoří jen drobné kapky, obklopené pyrhotinem (obr. 14 c). V BSE obraze jsou tyto fáze nerozpoznatelné od Cu-Fe-S fází.

Tab. 9: EDX analýzy nestechiometrických Cu-Fe-S a Fe-As fází (hmot. %). Analýzy 3, 7, 28 označují Cu-Fe-S fáze, č. 23 a č. 26 je Fe-As fáze

vzorek	10	10	8		2	2
Bod	3	7	28	Bod	23	26
S	31,3	30,1	29,4	S	0	0
Fe	19,2	16,0	17,8	Fe	88,8	92,7
Cu	44,6	51,1	53,0	Ni	3,3	0
Ag	4,2	3,1	0	Cu	1,6	0
Suma	99,2	100,4	100,2	As	8,4	9,1
				Suma	102,1	101,8

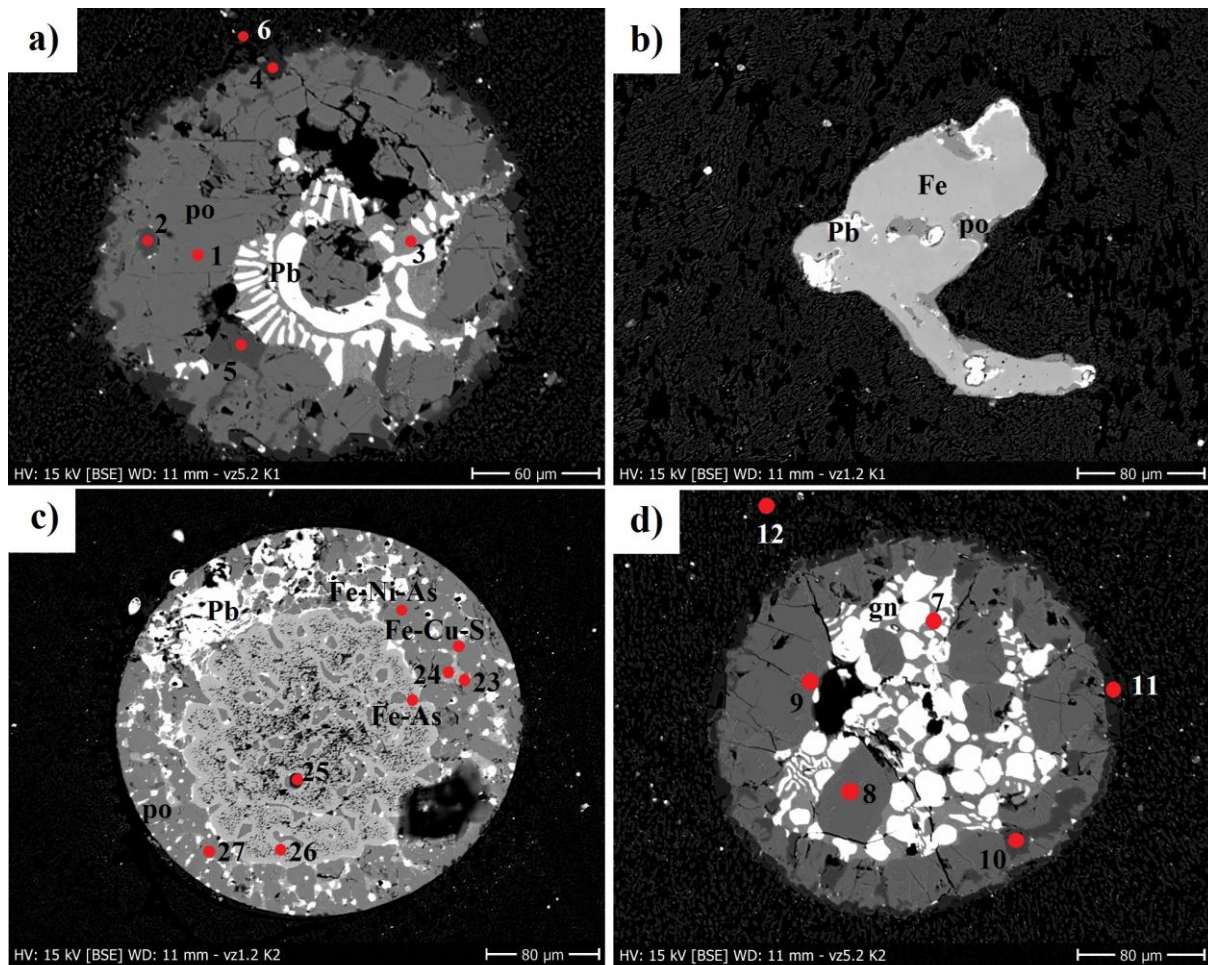
d) Kovy

Železo

Vyskytuje se buď jako nepravidelné vtoušeniny v sulfidických inkluzích (obr. 13 b) nebo jako samostatná kapka, ve které se nachází i inkluze olova nebo pyrhotinu (obr. 14 b).

Olovo

Olověné kapky se nacházely v některých sulfidických inkluzích různě rozptýlené mezi zrnny pyrhotinu nebo se vyskytuje jako inkluze v železné kapce (obr. 14 b). S pyrhotinem vytváří místy myrmekitické prorůstání (obr. 14 a).



Obr. 14: a) sulfidická inkluze prorůstaná olovem (Pb), po – pyrhotin, vzorek 10; b) železná kapka (Fe) s inkluzemi olova (Pb) a pyrhotinu (po), vzorek 2; c) sulfidická inkluze tvořená pyrhotinem (po), olovem (Pb) a nestechiometrickými fázemi Fe-As a Cu-Fe-S, vzorek 2; d) sulfidická inkluze s galenitem (gn), vzorek 10. Čísla odpovídají číslům analýz v tab. 2, 6, 7, 9. (BSE snímky, foto J. Kapusta)

8.4 Celkový chemismus

Z analýz celkového chemismu (tab. 10) vyplývá, že dominantní složkou všech strusek je SiO_2 , tvořící 40,94 – 49,50 hmot. %. Druhou nejčastější složkou je Fe_2O_3 , jenž zaujímá 32,35 – 46,70 hmot. %. U strusky č. 8 je Fe_2O_3 převažující složkou. Podstatné zastoupení má i Al_2O_3 (6,53 – 8,82 hmot. %). Mírně zvýšené jsou obsahy K_2O (2,39 – 3,09 hmot. %), CaO (1,88 – 2,89 hmot. %), Na_2O (0,42 – 0,66 hmot. %), MgO (0,83 – 1,02 hmot. %), TiO_2 (0,32 –

0,93 hmot. %) i P_2O_5 (0,26 – 0,64 hmot. %). Vyššího zastoupení dosahuje Pb (0,37 – 3,59 hmot. %) a u vzorku 8 i Zn (1,54 hmot. %).

Tab. 10: Celkový chemismus strusek (hmot. %): LOI – ztráta žiháním, TOT/C – celkový uhlík, TOT/S – celková síra

vzorek	1	2	8	9	10	11
P₂O₅	0,56	0,64	0,26	0,51	0,52	0,63
SiO₂	49,50	45,42	40,94	48,11	44,16	44,67
TiO₂	0,93	0,52	0,32	0,42	0,70	0,64
Al₂O₃	8,67	8,39	6,53	8,30	8,82	8,82
Cr₂O₃	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Fe₂O₃	32,35	39,78	46,70	38,82	39,38	38,07
MnO	0,28	0,17	0,31	0,13	0,21	0,27
MgO	0,91	0,86	0,97	0,83	1,02	0,93
CaO	2,48	2,14	2,46	1,88	2,89	2,34
Na₂O	0,49	0,47	0,42	0,55	0,66	0,48
K₂O	2,96	2,90	2,39	2,99	3,09	2,81
LOI	-3,2	-4,5	-5,0	-4,0	-4,2	-4,1
suma	99,55	98,69	99,18	96,41	98,22	99,71
TOT/C	0,06	0,03	0,04	0,04	0,03	0,05
TOT/S	0,53	0,81	1,57	0,96	1,10	0,71
Pb	3,38	2,50	1,63	0,37	2,15	3,59
Zn	0,16	0,18	1,54	0,03	0,06	0,11

Ze stopových prvků (tab. 11) se nejvyššími obsahy vyznačují Cu (606 – 849 ppm), Ba (434 – 600 ppm) a Ag (35,8 – 154,4 ppm). Nejvyšší obsahy Ag jsou u strusky 8. Proměnlivé jsou obsahy As, pohybující se od 21 do 215 ppm. V případě Cd, Hg a Sn jsou u některých strusek jejich obsahy pod mezí detekce.

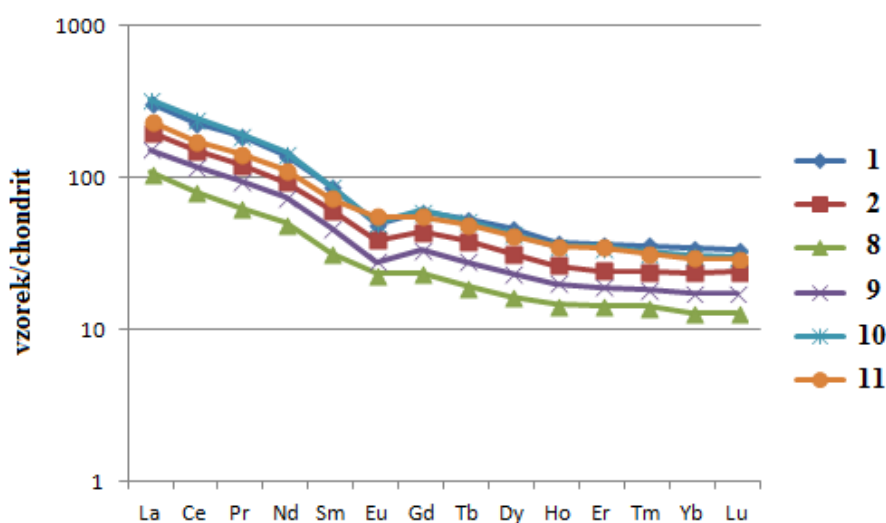
Tab. 11: Zastoupení stopových prvků ve struskách. Hodnoty v ppm, Au v ppb

vzorek	1	2	8	9	10	11
Ag	68,5	53,6	154,4	35,8	148,9	38,3
As	92,3	110	21,2	35,0	14,3	215
Au	57,8	61,1	88,0	171	253	20,9
Ba	571	568	434	569	563	600
Be	6,0	6,0	3,0	3,0	4,0	5,0
Bi	0,6	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3
Cd	<0,1	0,2	1,0	<0,1	0,3	0,2
Co	13,0	21,8	18,7	13,2	46,9	29,4
Cs	6,3	5,7	4,1	5,0	6,0	6,0
Cu	653	834	787	606	771	849
Ga	10,9	10,2	9,2	9,6	8,8	11,1
Hf	5,9	4,3	2,9	3,9	7,6	4,9
Hg	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01
Mo	2,8	2,0	0,6	2,3	1,3	2,5
Nb	14,7	8,4	5,5	7,5	12,3	11,3
Ni	23,7	58,9	28,2	53,6	44,2	44,7
Rb	124	119	86,8	121	120	116
Sb	35,8	17,7	17,4	10,1	6,7	22,8
Sn	5,0	2,0	3,0	<1	1,0	15
Sr	156	167	149	149	177	187
Ta	1,3	0,9	0,5	0,6	1,0	1,0
Th	22,9	14,1	6,8	11,8	21,2	16,3
U	12,7	9,0	3,3	9,0	7,0	9,0
V	109	67,0	42,0	57,0	57,0	93,0
W	5,8	5,3	2,1	3,4	6,6	12,2
Y	55,9	40,5	22,2	30,4	55,7	52,8
Zr	230	157	108	145	284	182

Obsahy prvků vzácných zemin se pohybují v intervalu od 0,31 až po 141 ppm. Z grafického zobrazení (obr. 15) je patrné nízké zastoupení HREE a obohacování na LREE. Všechny vzorky vykazují negativní Eu anomálii v rozmezí 0,67 – 0,86 (tab. 12). Poměry La_N/Yb_N jsou jen málo variabilní (od 7,8 do 10,2). Při srovnání s obsahy Fe_2O_3 lze konstatovat, že struska s nejvyšším obsahem Fe_2O_3 (tab. 10) vykazuje nejmenší obsahy REE.

Tab. 12: Prvky vzácných zemin strusek (ppm)

vzorek	1	2	8	9	10	11
La	71,8	46,0	25,0	35,3	75,3	54,4
Ce	141,3	92,4	49,6	72,3	150,8	106,7
Pr	17,36	11,24	5,88	8,86	17,96	13,26
Nd	63,8	42,9	23,0	33,7	66,9	51,5
Sm	13,05	9,05	4,74	6,86	12,98	10,84
Eu	2,74	2,17	1,30	1,57	2,85	3,11
Gd	11,84	8,75	4,71	6,67	12,09	11,00
Tb	1,92	1,37	0,69	1,01	1,88	1,76
Dy	11,43	7,81	4,10	5,77	10,66	10,22
Ho	2,02	1,43	0,79	1,09	1,94	1,90
Er	5,84	3,88	2,30	3,05	5,62	5,55
Tm	0,86	0,58	0,34	0,44	0,78	0,76
Yb	5,51	3,79	2,06	2,78	5,00	4,72
Lu	0,80	0,58	0,31	0,42	0,72	0,70
Σ REE	350,3	232,0	124,8	179,8	365,5	276,4
LaN/YbN	8,9	8,3	8,2	8,6	10,2	7,8
Eu/Eu*	0,67	0,74	0,83	0,70	0,69	0,86



Obr. 15: Normalizace REE prvků ve struskách na chondrit (McDonough, Sun 1995)

8.5 Izotopy síry

Ke stanovení $\delta^{34}\text{S}$ byly z rudního materiálu vyseparovány pyrit, arsenopyrit a sfalerit. Izotopové složení galenitu nebylo možné stanovit, protože se vyskytoval jen v nepatrném množství. Nejvyšší hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ vykazují arsenopyrit (2,4 ‰ CDT) a sfalerit (1,3 ‰ CDT). Pro pyrit je $\delta^{34}\text{S}$ 0,5 - 1,2 ‰ CDT.

Pro stanovení $\delta^{34}\text{S}$ strusek byly vybrány čtyři vzorky, které byly již analyzovány na celkový chemismus a vykazovaly vysoké hodnoty TOT/S. Hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ se pohybují od 1,7 do 3,4 ‰ CDT.

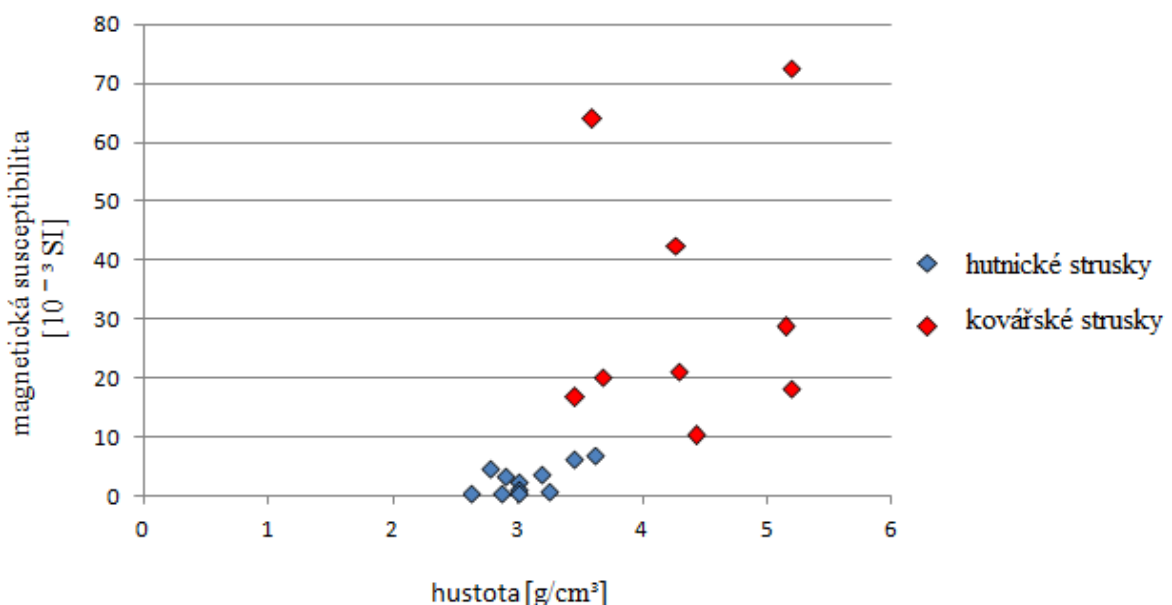
Tab. 13: Stanovené hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ pyritu, arsenopyritu a sfaleritu z rudniny a hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ strusek; (písmeny a,b,c jsou identifikovány různé vzorky rudniny)

rudní minerál	$\delta^{34}\text{S}$ (‰ CDT)	struska	$\delta^{34}\text{S}$ (‰ CDT)
Pyrit <i>a</i>	1,2	2	1,8
Pyrit <i>c</i>	0,9	8	3,4
Pyrit <i>b</i>	0,5	9	1,7
Arsenopyrit <i>b</i>	2,4	10	2,2
Sfalerit <i>a</i>	1,3		

9. Diskuze

9.1 Fyzikální vlastnosti

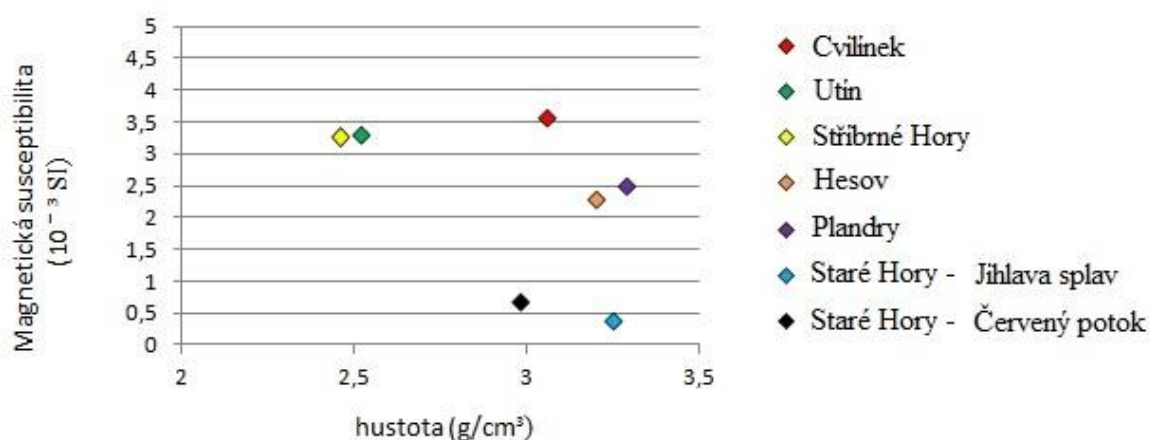
Z naměřených dat vyplývá zřejmý rozdíl mezi hutnickými a kovářskými struskami. Rozdíly v hodnotách magnetické susceptibility jsou mnohdy velmi výrazné, zatímco rozdíly v hustotách mezi hutnickými a kovářskými struskami již natolik odlišné nejsou (obr. 16). Některé hodnoty hustot jsou u kovářských strusek stejné jako u hutnických, ale průměrná hodnota hutnických strusek je $3,1 \text{ g/cm}^3$, zatímco průměrná hodnota u kovářských strusek je $4,2 \text{ g/cm}^3$. U kovářských strusek je magnetická susceptibilita i hustota oproti hutnickým struskám vyšší díky značnému zastoupení wüstitu a menšímu zastoupení skelné fáze než je tomu u hutnických strusek.



Obr. 16: Srovnání průměrných hodnot hustot a magnetické susceptibility mezi kovářskými a hutnickými struskami ze Cvilínku

Při vzájemném srovnání průměrných hodnot magnetické susceptibility (obr. 17) strusek z okolních hutnických revírů dosahují podobných hodnot lokality Utín a Stříbrné Hory, nacházející se v havlíčkobrodském revíru. Průměrné hodnoty magnetické susceptibility nalezených z Utína jsou $3,3 \times 10^{-3} \text{ SI}$ a na lokalitě Stříbrné Hory $3,25 \times 10^{-3} \text{ SI}$ (Rous, Malý 2004). Na lokalitách jihlavského rudního revíru ve Starých Horách měly strusky nejnižší hodnoty magnetické susceptibility, protože se jednalo o strusky převážně sklovité (Kapusta 2013).

Při vzájemném porovnání průměrných hustot strusek (obr. 17) se naopak strusky z Utína a Stříbrných Hor nejvíce odlišují a mají nejnižší hodnoty (Utín 2,52 g/cm³, Stříbrné Hory 2,46 g/cm³). Nízké hustoty jsou zde způsobeny vysokým podílem SiO₂. Strusky ze Stříbrných Hor obsahovaly až 76,4 hm. % SiO₂ (Rous, Malý 2004). Naproti tomu nejvyšší hustoty mají strusky jihlavského rudního revíru na lokalitě Plandry, zde je průměrná hodnota strusek 3,3 g/cm³ (Kapusta 2013). Nejvíce se hodnotám hustot strusek ze Cvilínku blíží strusky ze Starých Hor - Červeného potoka. Průměrná naměřená hustota zde byla 2,98 g/cm³ (Kapusta 2013).



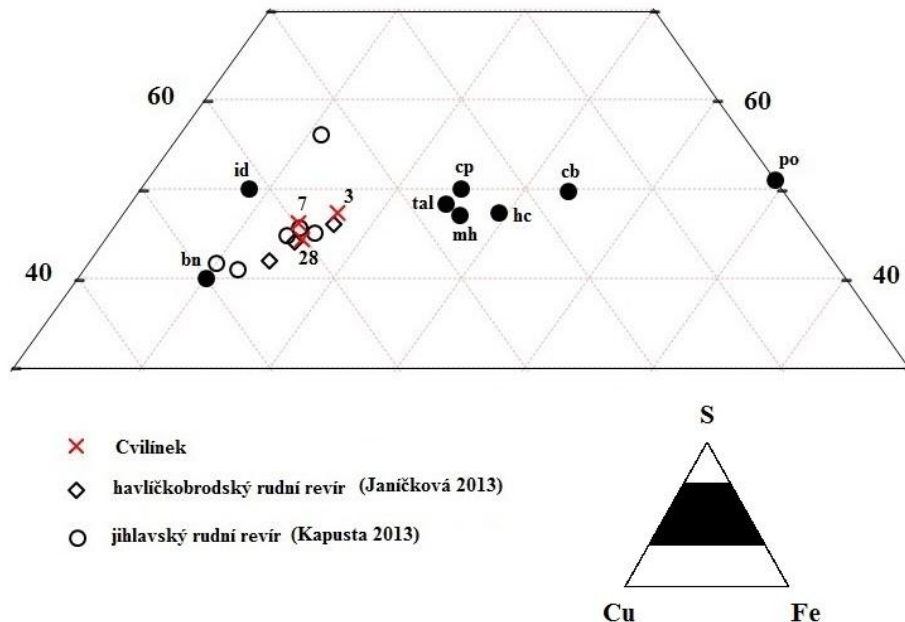
Obr. 17: *Vzájemné porovnání průměrných hodnot magnetické susceptibility a hustot strusek z jednotlivých lokalit. Pro Stříbrné Hory a Utín data převzata od Rouse a Malého (2004), pro Hesov z Janíčkové (2013), pro Plandry, Staré Hory - Jihlava splav a Staré Hory - Červený potok z Kapusty (2013)*

9.2 Fázové složení

Sulfidické inkluze jsou zastoupeny především pyrhotinem a chalkopyritem, v nichž dochází často k obohacení o Ag (1,2 - 2,6 hmot. %) a u pyrhotinu i o Ni (0,6 hmot. %).

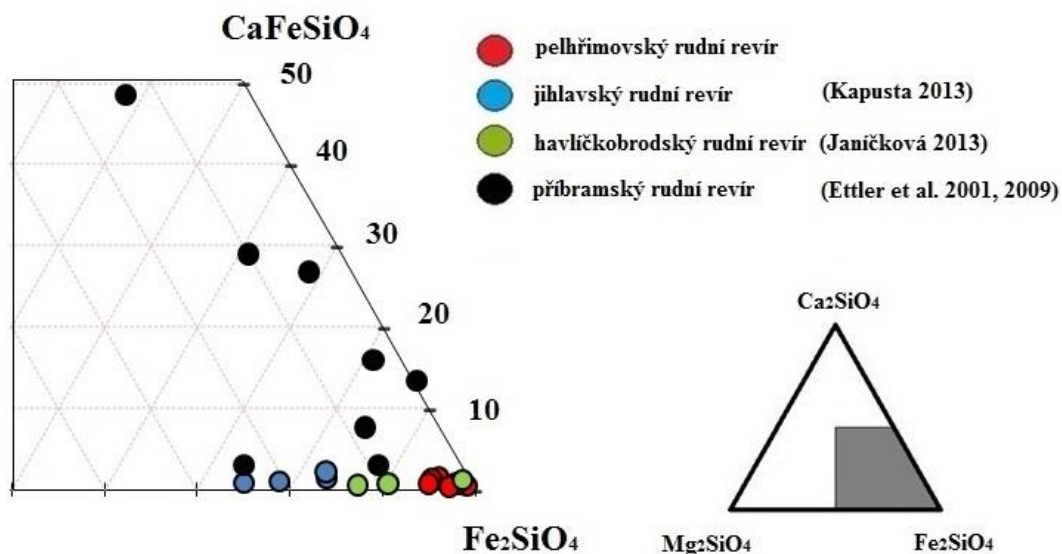
Ve struskách se nacházejí i Cu-Fe sulfidické fáze, které svým složením neodpovídají stechiometrii žádného minerálu. Tyto fáze mohou koncentrovat i vysoké obsahy Ag (3,1 - 4,2 hmot. %). Při vynesení do ternárního diagramu se svým chemickým složením nacházejí na rozhraní mezi bornitem a chalkopyritem, které spolu vytvářejí pevné roztoky. Podobné

složení nestechiometrických Cu-Fe-S fází uvádějí i Janíčková (2013) ze strusek ze Stříbrných Hor a Kapusta (2013) ze strusek na lokalitách Plandry a Jihlava - Splav (obr. 18). Tyto nestechiometrické Cu-Fe-S fáze jsou hlavním koncentrátorem Ag, mohou obsahovat až 4 hmot. % Ag.



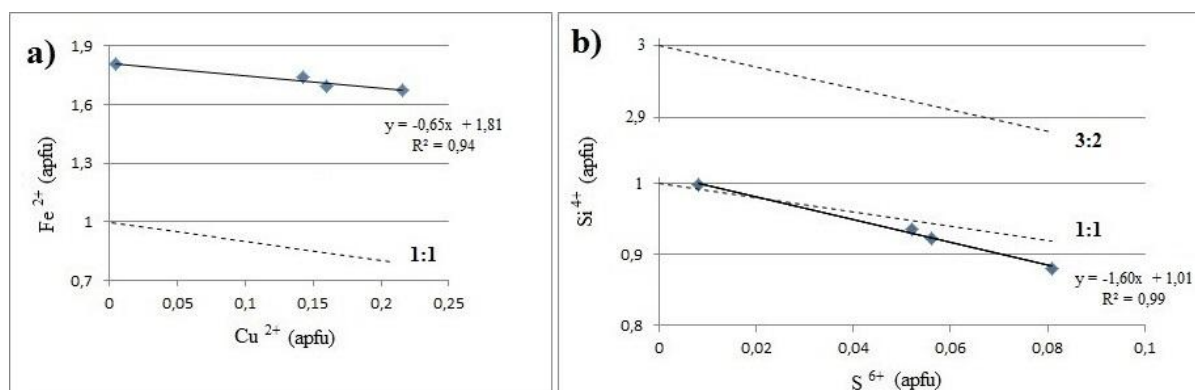
Obr. 18: Ternární diagram pro Cu-Fe-S fáze (at. %). Převzato a upraveno podle Vaughana, Craiga (1978). *bn* - bornit, *id* - idait, *tal* - talnakhit, *mh* - mooihoekit, *hc* - haycockit, *cp* - chalkopyrit, *cb* - cubanit, *po* - pyrhotin.

Olivíny z pelhřimovského rudního revíru na lokalitě Cvilínek jsou téměř čisté fayality (94,6 - 98,8 mol. %). Forsteritová složka je zastoupena jen v podřadném množství (0,6 - 4,6 mol. %) a larnitová složka téměř chybí (0,4 – 1,5 mol. %). Ve srovnání s olivíny z blízkých rudních revírů (obr. 19) jsou nejvíce podobné svým chemismem olivíny z havlíčkobrodského (Janíčková 2013). Olivíny z jihlavského rudního revíru (Kapusta 2013) se vyznačují vyšším zastoupením forsteritu, zatímco olivíny z příbramska (Ettler et al. 2009) se odlišují díky neobvykle vysokému zastoupení larnitové složky.



Obr. 19: *Vzájemné porovnání chemismu olivínů ze strusek českých lokalit (hodnoty v mol. %).*

Olivíny mohou v sobě koncentrovat měď (až 8,5 hmot. % CuO) nebo síru (až 3,2 hmot. % SO₃). Zvýšené obsahy SO₃ i Cu jsou v olivínech, které lemují okraje sulfidických kapek. Čím více mědi a síry olivíny obsahují, tím více jsou ochuzeny o železo a křemík. Při vynesení hodnot do grafu (obr. 20 a) je zřejmé, že dochází k izomorfnímu zastupování železa za měď v poměru 1:1, zatímco křemík je ve struktuře olivínu substituován sírou v poměru 3:2 (obr. 20 b). Pravděpodobně je tedy uplatnění substituce $3 \text{ Si}^{4+} \leftrightarrow 2 \text{ S}^{6+} + \square$.

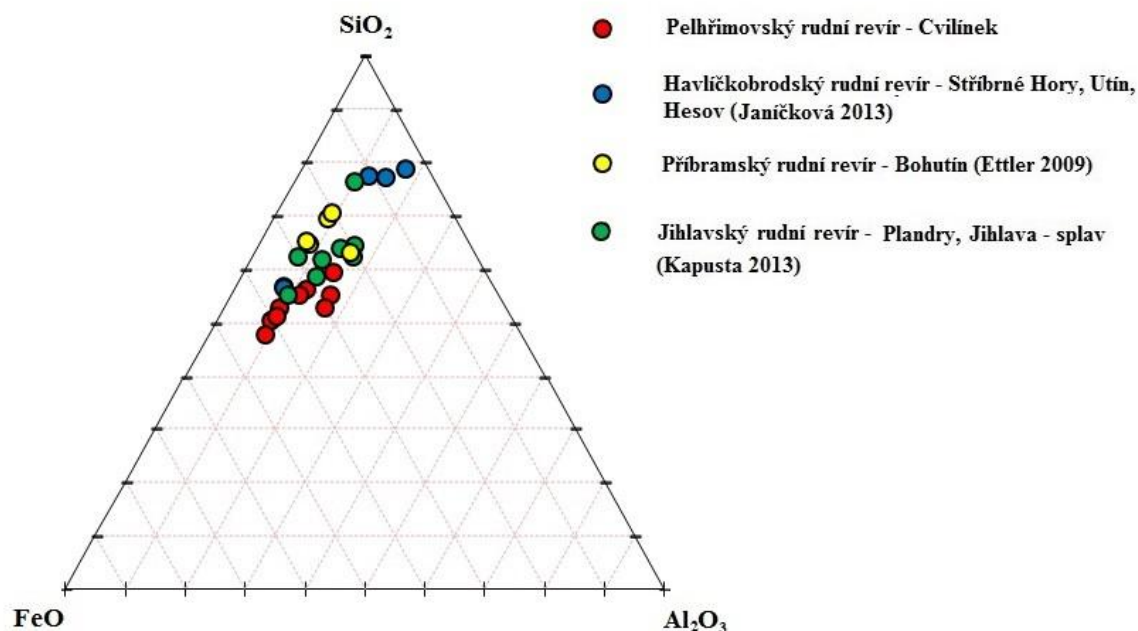


Obr. 20: a) *Diagram zastupování mědi a železa v olivínech strusky č. 8 s vyznačenou referenční linií při zastupování prvků v poměru 1:1; b) diagram zastupování síry a křemíku ve struktuře olivínů strusky č. 8 s vyznačenou referenční linií zastupování prvků v poměru 1:1 a 3:2.*

Nabohacení v olivínech vykazuje i zinek (max. 1,6 hmot. % ZnO) nebo hliník (max. 1,4 hmot. % Al₂O₃). Ettler et al. (2009) uvádějí olivíny příbramského rudního revíru o obsahu

ZnO až 5 hmot. %, u nichž zinek vstupuje do struktury olivínů a nahrazuje tam železo. Podobné obsahy Al_2O_3 ve struskách uvádějí i Ströbele et al. (2010) nebo Piatak et al. (2004).

Skelná fáze vzniká ve strusce při rychlém ochlazení. Pokud je ve strusce obsaženo malé množství skla, lze soudit na dobré krystalizační podmínky s dostatkem času na tvorbu krystalických fází. Chemické složení skelné fáze je značně heterogenní, protože je často ovlivňováno okolními fázemi, především přítomností fayalitů, které skelnou fázi ochuzují o železo. Největší rozdíly ve složení skla jsou u SiO_2 , FeO , Al_2O_3 , CaO . Sklo je také jedinou fází, která obsahuje podstatné množství K_2O . Vysoké obsahy Al_2O_3 mohou poukazovat na kontaminaci strusky konstrukčním materiálem pece (Svoboda et al. 2015), zatímco zvýšené obsahy CaO pocházejí z nevytříděných karbonátů ve vsázce. Skelné fáze se odlišují svým chemismem od skelných fází strusek z okolních hutnických revírů především svým vyšším zastoupením FeO (obr. 21). Relativně nižší hodnoty SiO_2 vypovídají o tom, že ruda byla pečlivěji separována od hlušiny a SiO_2 do vsázky záměrně přidávaný nebyl. Sklo v sobě koncentruje i vysoké obsahy ZnO (0,1 - 2 hmot. %) a PbO (1 - 3,5 hmot. %) a zajímavé jsou vysoké koncentrace síry (max. 2,6 hmot. % SO_3), jež mohou být minimálně zčásti vázané i na submikroskopické sulfidické inkluze rozptýlené ve skle (Janičková 2013).



Obr. 21: Ternární diagram ukazující chemické složení skelných fází strusek.

9. 3 Celkový chemismus

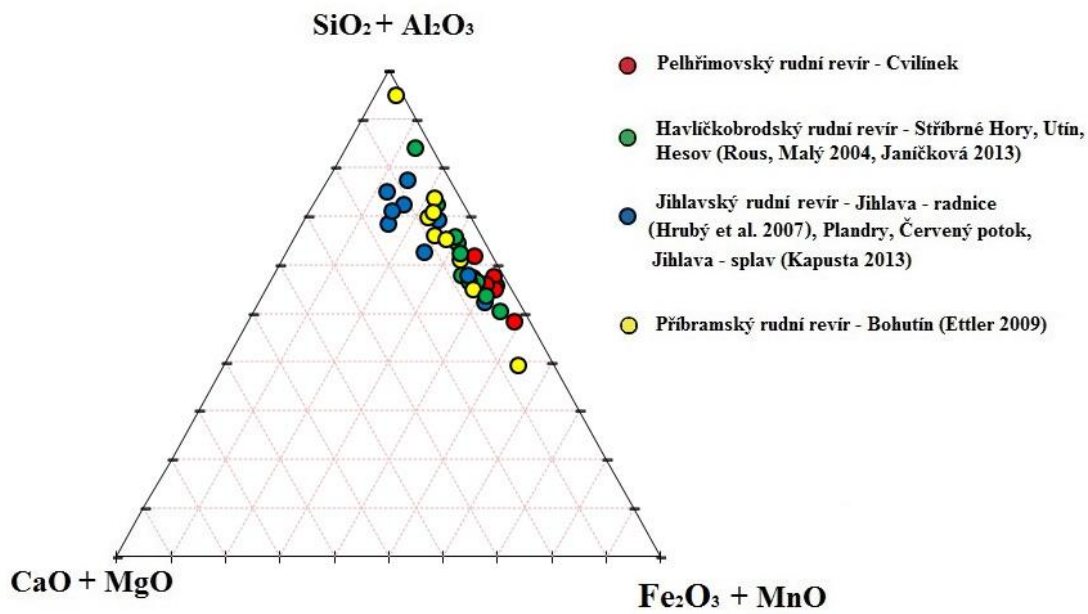
Celkový chemismus strusek je velmi podobný struskám z havlíčkobrodského rudního revíru. Dominantními složkami jsou SiO_2 a Fe_2O_3 . Dohromady tvoří až 88 hmot. % celé strusky. Hodnoty Fe_2O_3 se pohybují v rozmezí od 32 do 46,7 hmot. %, což je více než bylo naměřeno ve struskách v havlíčkobrodském (Rous, Malý 2004, Janíčková 2013) a jihlavském (Hrubý et al. 2007, Kapusta 2013) rudním revíru. Nejvíce se takovým hodnotám přibližují pouze havlíčkobrodské strusky z Utína se 40 až 42,5 hmot. % Fe_2O_3 (Janíčková 2013). Vysoké zastoupení železa ve struskách by mohlo souviset se záměrným přidáváním Fe-sulfidů do vsázky za účelem snížení viskozity nebo přidavkem Fe-bohatého sfaleritu. Litochleb a Pletánek (1976) uvádějí analýzu sfaleritu z pelhřimovského rudního revíru na lokalitě Horní Cerekev s obsahem až 11,2 hmot. % Fe.

Strusky z jihlavského rudního revíru se odlišují dále svým vyšším zastoupením CaO + MgO (obr. 22) a především vysokým obsahem Ba, jenž překračoval i 5 hmot. % (Kapusta 2013). Příbramské strusky se v ternárním diagramu (obr. 22) vyznačují vyššími koncentracemi SiO_2 (Ettler et al. 2009 uvádí max. 54,6 hmot. % SiO_2), což mohlo být způsobeno záměrným přidáváním SiO_2 do vsázky.

Obsahy Zn ve srovnání se struskami z různých rudních revírů nejsou příliš vysoké. Zinek je koncentrován pouze ve skelné fázi a v olivínech, zatímco ve struskách z havlíčkobrodského se nachází i sfalerit nebo rudashevskyit (Janíčková 2013). Je pravděpodobné, že sfalerit byl z rudní vsázky pečlivě odstraněn nebo se většina Zn při tavně vypařila (Vaněk, Velebil 2007). Zinek se mohl dostávat do strusek pravděpodobně společně s galenitem. Analýzou galenitu ze Cvilínku, separovaného ze sedimentu nádržky, bylo na elektronové mikroskopii stanoveno až 6 hmot. % Zn (Hrubý et al. 2012b). Vyšší hodnoty Zn vykazuje jen struska 8, jenž obsahuje 1,54 hmot. % Zn, zatímco u ostatních strusek se obsahy Zn pohybují jen v rozmezí od 0,03 do 0,18 hmot. %. Struska 8 by mohla pocházet z počáteční fáze tavně, kdy se většina zinku ještě nestačila vypařit. Potvrzují to i nejvyšší hodnoty síry u této strusky.

Zvýšené obsahy K_2O (2,39 - 3,09 hmot. %) potvrzují použití dřevěného uhlí jako paliva. Nízké koncentrace CaO (1,88 - 2,89 hmot. %) dokazují, že použitá ruda byla na karbonáty chudá, což se shoduje s nálezem rud na Cvilínku (Hrubý et al. 2012b). Průměrné obsahy Pb ze strusek jsou 2,3 hmot. %, což poukazuje na dobře zvládnutou technologii tavení. Ve srovnání s průměrnými obsahy Pb z jihlavských (Kapusta 2013) a z havlíčkobrodských (Janíčková

2013) strusek jsou obsahy Pb jen o cca 1 hmot. % vyšší. V případě strusky 9 s nejnižším obsahem Pb (0,37 hmot. %), by mohlo jít o recyklovanou strusku, která byla opětovně použita při další tavbě, protože tato struska obsahuje zároveň i nejnižší podíl Ag. Abnormálně vysoké obsahy Pb ve struskách vykazují strusky příbramského rudního revíru z Bohutína, kde průměrný obsah Pb je 19,5 hmot. % (Ettler et al. 2009).



Obr. 22: Ternární diagram celkového chemismu strusek z českých lokalit

Z porovnání chemismu různých vzorků strusek lze konstatovat existenci vzájemné závislosti mezi obsahy různých komponent.

Při vyšších obsazích síry ve struskách měly strusky vyšší obsahy stříbra, což dokazuje, že hlavním koncentrátorem Ag jsou ve struskách sulfidické inkluze, ve kterých je Ag obsaženo v nestechiometrických Cu-Fe-S fázích, v chalkopyritu nebo v pyrhotinu (obr. 23a).

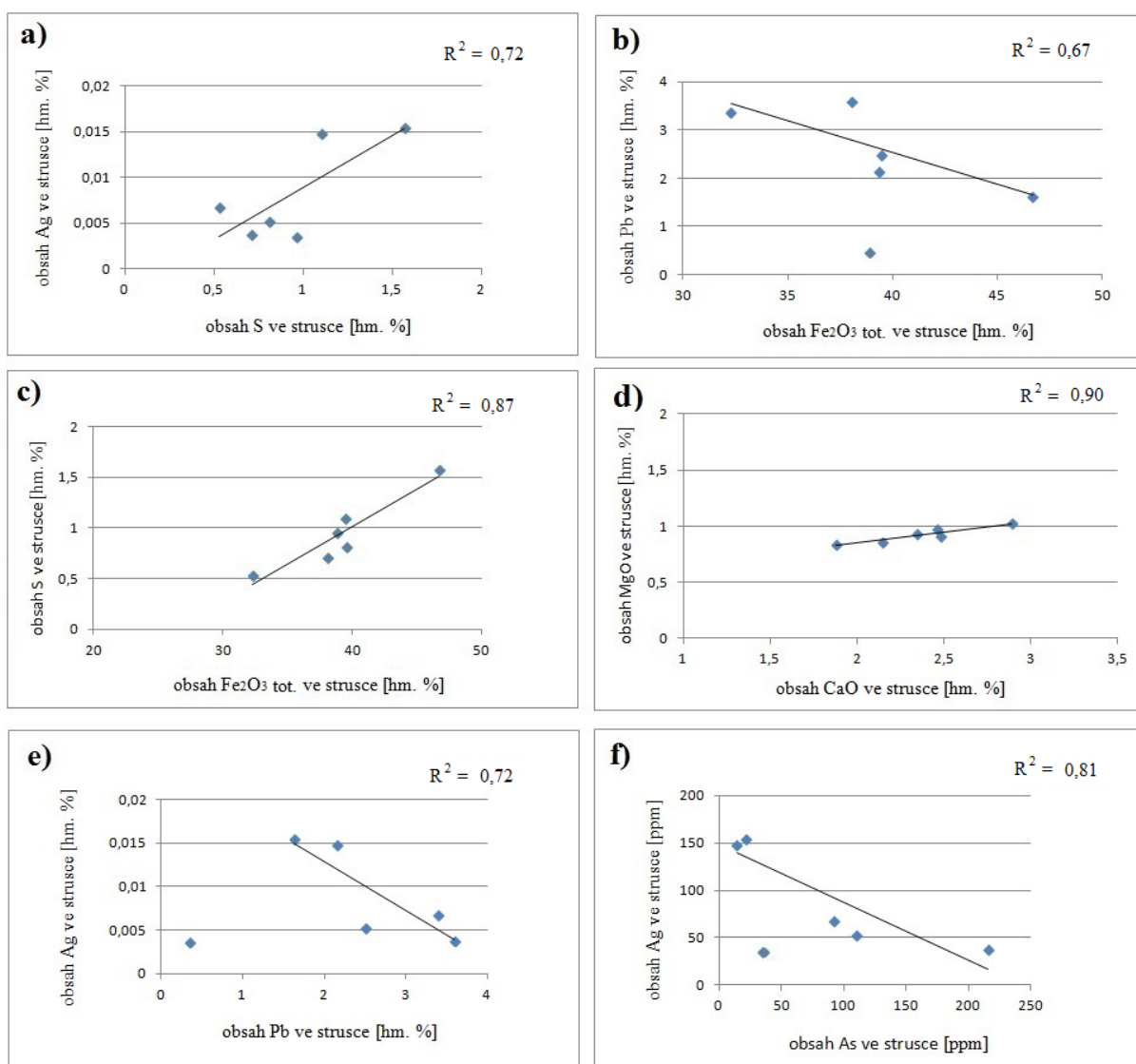
Další grafické zobrazení ukazuje, že se vzrůstající koncentrací železa ve strusce dochází ke snižování obsahů Pb (obr. 23b). V tomto případě železo mohlo být záměrně přidáváno ve formě Fe-minerálů do vsázky za účelem vytěsnění olova ze strusek.

Obsah železa je dále statisticky závislý i na celkovém zastoupení síry ve struskách (obr. 23c). Železo se do vsázky dostávalo pravděpodobně ve formě sulfidů, dle nálezů rud na lokalitě se jednalo o pyrit, který mohl obsahovat i 0,05 % Ag (Hrubý et al. 2012b).

S rostoucím zastoupením CaO ve strusce se zvyšovalo i množství MgO (obr. 23d). Hořčík se tedy do strusky dostával společně s vápníkem v karbonátech.

Se vzrůstajícím obsahem Pb ve strusce docházelo ke snižování obsahu Ag ve strusce (obr. 23e). Přídavku Pb do vsázky se často využívalo za účelem snížení teploty tání a zvýšení výtěžnosti Ag. Stříbro se rozpouštělo v olovu a vzhledem k vyšší hustotě tavenina klesala ke dnu pece, zatímco silikátová struska se vzhledem ke své nižší hustotě koncentrovala ve svrchní části pece a mohlo tak docházet k jejímu odpouštění ven.

Další zajímavostí je, že se vzrůstajícím zastoupením Ag dochází ke snižování obsahů As (obr. 23f), z čehož lze usuzovat, že arsenopyrit, který byl hojným minerálem rudnin ve Cvilínku (Hrubý et al. 2012b), nebyl součástí rudního koncentráту. Arsen se mohl do rudní vsázky dostávat v galenitu, který dle chemické analýzy ze Cvilínku obsahuje 0,35 hmot. % As (Hrubý et al. 2012b).



Obr. 22: Grafické zobrazení vzájemného vztahu jednotlivých komponent z celkového chemismu strusek. Pro výpočet hodnoty R^2 nebyla započítána struska 9, která se obsahy prvků od ostatních strusek nejvíce odlišuje a je považována za recyklovanou strusku.

9. 4 Technologie tavení

9.4.1 Index viskozity

Z chemického složení lze vypočítat viskozitu strusek, což vypovídá o efektivitě hutnického procesu.

Tab. 14: *Vypočítané indexy viskozity strusek*

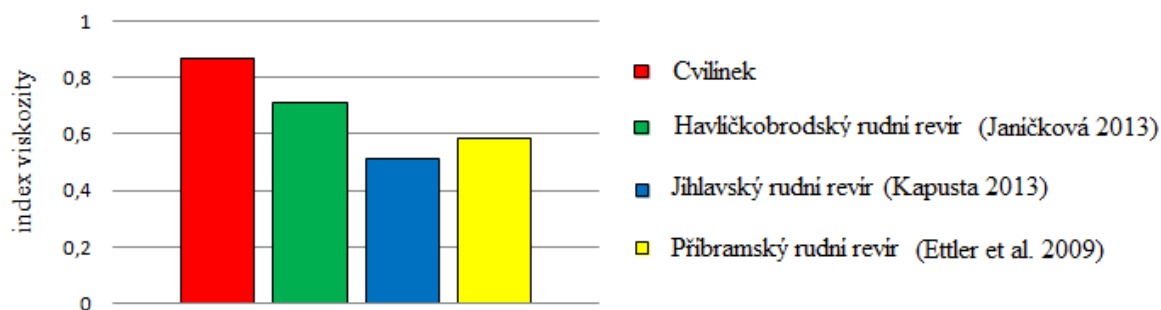
struska	index viskozity
1	0,68
2	0,86
8	1,12
9	0,80
10	0,89
11	0,84

Vypočtené indexy viskozity se pohybují v rozmezí od 0,67 - 1,12 (tab. 14). Průměrná hodnota je 0,87. Podle Bachmanna (1982) jsou typické hodnoty indexů viskozity na různých lokalitách mezi 0,5 - 1. Čím je index viskozity vyšší, tím byla viskozita nižší a docházelo k účinnější separaci vyredukovaného kovu. Průměrná hodnota indexu viskozity strusek je 0,86, což poukazuje na dobře zvládnuté podmínky tavby.

Strusky ze Cvilínku vykazují v průměru vyšších hodnot indexů viskozity (obr. 23) než strusky z jihlavského rudního revíru (Kapusta 2013). Je to způsobeno tím, že u jihlavských strusek jsou vysoké obsahy Ba, které by bylo nutné ve vzorci také zohlednit. U příbramských strusek jsou výsledky také podhodnoceny vlivem vysokých obsahů Pb ve struskách (Ettler et al. 2009). Hodnoty indexů viskozity pelhřimovských strusek se tak nejvíce podobají struskám z havlíčkobrodského rudního revíru (Janičková 2013).

O dobře zvládnuté technologii vypovídají i metody tzv. zolovňování a shánění, které se v hutnickém areálu na Cvilínku pravděpodobně hojně využívaly. Svědčí pro to nálezy úkapků olova a plochého výlitku klejtu, jejichž analýzou bylo zjištěno, že obsahují jen 12-39 ppm Ag a byly tedy záměrně odstříbřeny (Hrubý et al. 2012b). Množství potřebného olova tak mohlo být na Cvilínku značné a zřejmě mohl být galenit dovážen z různých oblastí, k čemuž docházelo i v sousedících revírech havlíčkobrodském (Janičková 2013) a jihlavském (Kapusta 2013). Pokud nevystačila produkce z českých olověných dolů ve Stříbře nebo Oloví, tak se

využíval i dovoz ze zahraničních lokalit z německého Harzu, rakouského Bleibergu nebo polských dolů v Bytomi a Tarnowic (Novák et al. 2002).



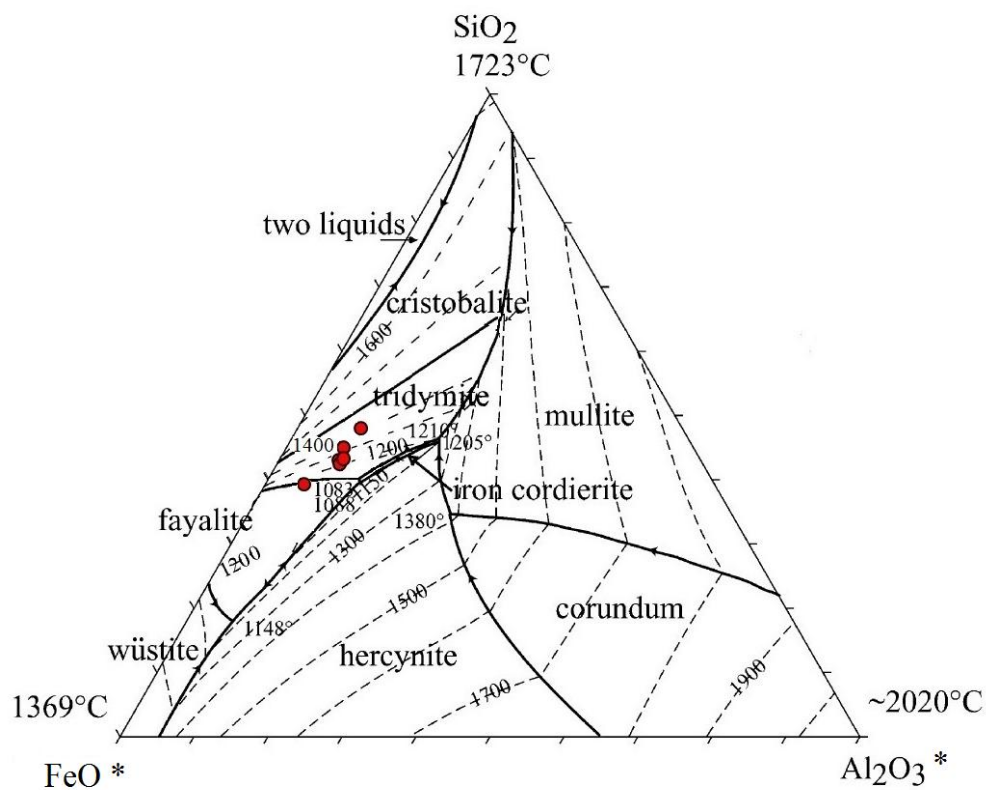
Obr. 23: Srovnání průměrných hodnot indexů viskozity strusek ze Cvilínku se struskami jihlavského, havlíčkovobrodského a příbramského rudního revíru.

9.4.2 Teplota tavení

Pro odhadnutí teploty tavení jsou obecně využívány ternární diagramy $\text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Tumiati et al. 2005, Ettler et al. 2009). Tyto diagramy lze použít jen pro strusky nabohacené o Al_2O_3 a pro historické strusky tak nejsou příliš vhodné, protože koncentrace Al_2O_3 se nejčastěji pohybují mezi 3 - 8 mol. %. Odvozené teploty mohou být v tom případě nereálné a pohybovat se až kolem 1700 °C (Ettler et al. 2009). Dalším problémem je značná heterogenita chemismu strusek, kterou lze jen obtížně v ternárních diagramech zohlednit. Aby byla výsledná chyba co nejmenší, tak byly k obsahům FeO připočteny i obsahy MgO, MnO, CaO, K_2O , Na_2O a k Al_2O_3 připočteny obsahy TiO_2 (Tumiati et al. 2005). Takto upravené hodnoty vynesené do diagramu dosahují výsledných teplot pohybujících se v rozmezí 1100-1400 °C (obr. 24). I takovéto teploty budou ještě nadhodnocené, vzhledem k tomu, že za horní hranici teplot taveb jsou považovány teploty v rozmezí 1100-1300 °C (Ettler et al. 2009). Vyšší odvozené teploty mohou být způsobené díky nadhodnocenému podílu SiO_2 v důsledku přítomnosti neroztavených křemenných zrn nebo díky nezapočítání zvýšených koncentrací těžkých kovů.

Teplota tavení strusek byla pro ověření také zjišťována experimentálně v muflové peci. Zde se ukázalo, že již při 1000 °C dochází k natavování strusky s nejvyšším obsahem Pb (struska 11 s 3,6 hmot. % Pb) a během hodinového zahřívání na 1050 °C se všechny strusky již dokonale roztavily. Experimentálně ověřené teploty tání jsou přibližně o 50 °C nižší než u

strusek z havlíčkobrodského a jihlavského rudního revíru, jejichž teploty tání byly ověřovány stejnou metodikou ve stejném typu pece (Janíčková 2013, Kapusta 2013). Rychlejší roztavení strusek ze Cvilínku by mohlo být dáno mikroskopickými rozměry zrn olivínů, které se roztaví rychleji než větší zrna pozorovaná v jihlavských a havlíčkobrodských struskách. Dále se strusky ze Cvilínku vyznačují vyšším zastoupením olova a vyššími obsahy alkálií jako typických tavidel.

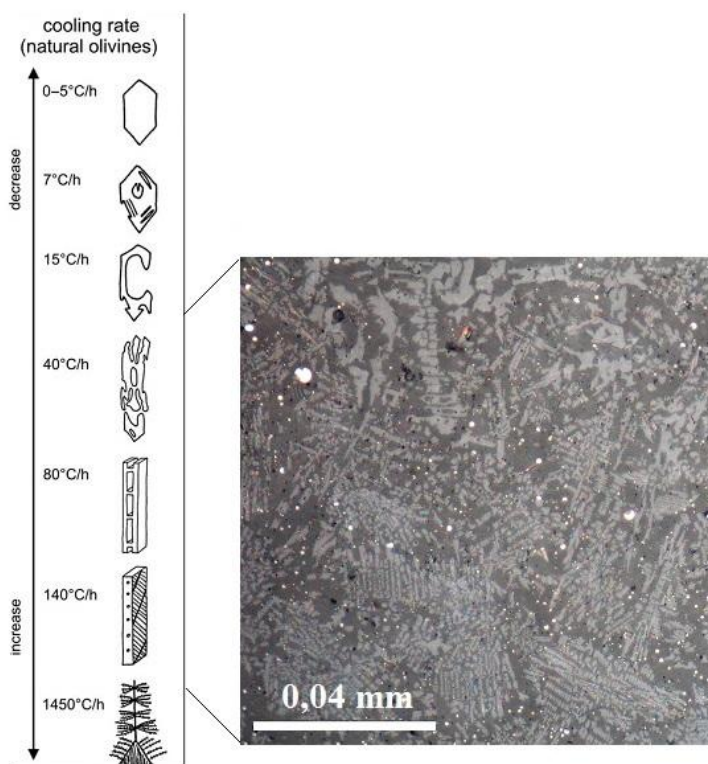


Obr. 24: Fázový diagram systému $FeO-Al_2O_3-SiO_2$; převzato a upraveno dle Piatak et al. (2004). Za FeO^* dosazen součet obsahů FeO , MgO , MnO , CaO , K_2O a Na_2O . Za $Al_2O_3^*$ dosazen $Al_2O_3+TiO_2$

9.4.3 Rychlost tuhnutí

Rychlost chlazení strusek lze odvodit podle mikroskopických pozorování. Pokud jsou ve struskách přítomny pouze skelná fáze a olivín, tak tato skutečnost poukazuje na relativně rychlé chlazení taveniny. V případě sekvence spinel, olivín, pyroxen a sklo se jedná o pomalé chlazení (Ettler et al. 2009). Rychlost chlazení lze odvodit i z tvaru olivínů. Zrna olivínu mohou nabývat různých tvarů v závislosti na rychlosti tuhnutí. Při rychlém ochlazení (např.

při odpichu strusky) se vytvářejí dendritické tvary nebo lišty, při pomalejším chladnutí pak automorfně omezené tvary (Ettler et al. 2009). Mikrokrystalické lišty olivínu ve struskách poukazují na rychlost chlazení mezi 40 a 140 °C/h (obr. 25).



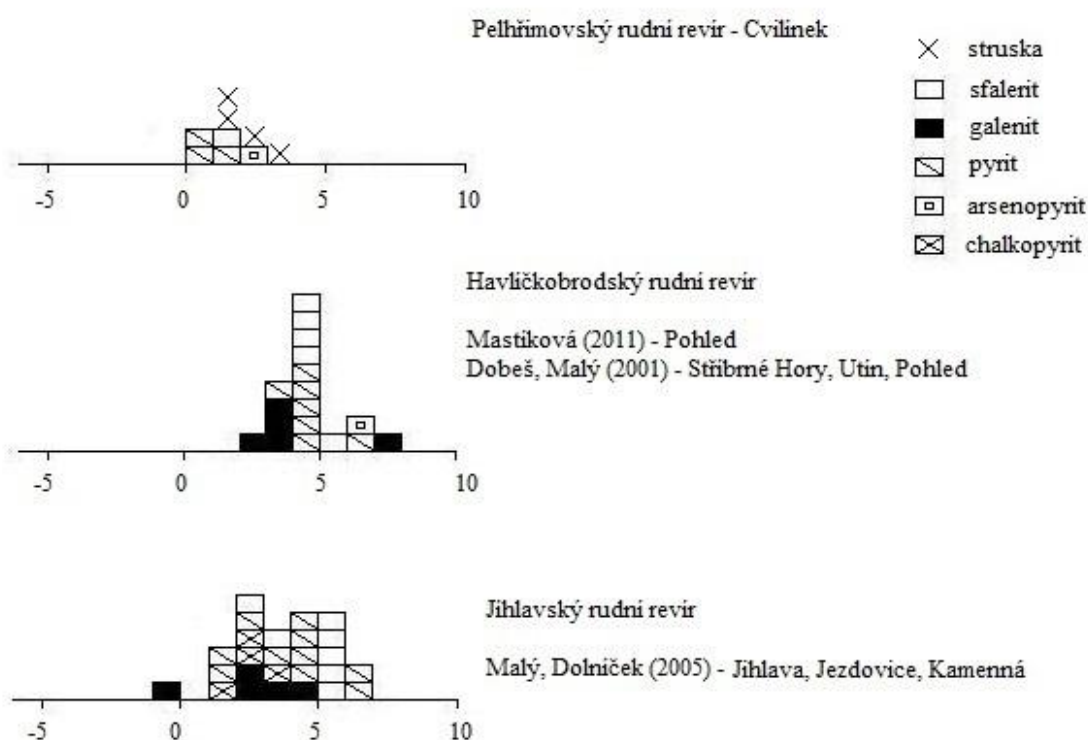
Obr. 25: Morfologie olivínů v závislosti na rychlosti tuhnutí, upraveno dle Ettlera et al. (2009).

9.5 Stabilní izotopy

Hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ sulfidů vyseparovaných z rudnin vykazují malý rozptyl od 0,5 do 2,4 ‰ CDT a příliš se tyto údaje neodlišují od ložisek pelhřimovského revíru u Nemojova, kde byly stanoveny hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ u sfaleritu a pyritu v rozmezí od 0 do -3 ‰ CDT (Malý, Dolníček 2005). Síra s takovými hodnotami $\delta^{34}\text{S}$ pochází buď přímo z hlubinného zdroje, anebo se do hydrotermálního roztoku dostala vyloučením z granitoidů (Hladíková 1988, Malý et al. 2008).

Hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ síry strusek se pohybují mezi 1,7 a 3,4 ‰ CDT. Izotopová složení síry rudního materiálu a síry strusek ze Cvilínku jsou si velmi blízké (obr. 26) a je tudíž pravděpodobné, že použité rudy byly z lokálního zdroje. Vyloučeno však není ani používání

rud i z jiných lokalit. Sulfidické rudy z havlíčkobrodského a jihlavského revíru dosahují vyšších hodnot $\delta^{34}\text{S}$ (obr. 26) než sulfidy ze Cvilínku a do areálu patrně dováženy nebyly. Těžební centra v těchto oblastech měla obvykle vlastní hutnické areály a dovážení rud do vzdálené oblasti by nebylo jistě ekonomicky výhodné. Je však pravděpodobné, že přinejmenším z několika blízkých ložisek na katastru Černova se mohl rudní materiál ke zpracování vozit právě do Cvilínku (Hrubý et al. 2012b). K určité frakcionaci izotopů síry mohlo také dojít i během pražení rudy nebo během následné tavby (Miyoshi et al. 1984).



Obr. 26: Grafické vyobrazení variability hodnot $\delta^{34}\text{S}$ sulfidů z blízkých rudních revírů.

9.6 Environmentální rizikovost strusek

Nejrizikovějšími toxickými prvky na Cvilínku jsou Pb, Zn, Cu a As. Tyto prvky jsou součástí zdejší mineralizace, což se odráží i do chemického složení strusek. Měď je příměsí v pyritu a galenitu, Zn pochází ze sfaleritu nebo galenitu, As z arsenopyritu a Pb z galenitu (Hrubý et al. 2012b).

Nejčastějším koncentrátorem toxických prvků ve struskách jsou sulfidické inkluze. I když se jedná o objemově nejméně zastoupené fáze strusek, tak ke vztahu k životnímu prostředí

představují největší hrozbu, protože snadno zvětrávají a mohou se z nich vyloužit toxické kovy (Ettler et al. 2003). Jako nejrizikovější se jeví Fe-As fáze, z nichž může docházet k snadnému uvolňování As do půdy. Půdní metalometrií byly ve Cvilínku v areálu prádla naměřené koncentrace As až 3700 ppm (Hrubý et al. 2012b). Oproti tomu měď je málo mobilním prvkem, protože při zvětrávání sulfidických fází se váže do hydroxysulfátů jako jsou např. brochantit nebo beaverit (Ettler et al. 2003).

Druhou závažnou environmentální hrozbou se jeví skelná fáze, ve které jsou zvýšené koncentrace zinku a olova. Zinek fixovaný ve skelné fázi se snadno uvolňuje do životního prostředí a díky své vysoké mobilitě představuje značné riziko, zvláště pokud se struskoviště nachází v blízkosti vodních toků (Ash et al. 2014). Olovo vázané ve skelné fázi se do okolního prostředí tak snadno neuvolňuje, protože se hromadí na místě za vzniku sekundárních fází typu cerusitu, anglesitu, pyromorfitu, apod. (Gee et al. 1997, Ettler et al. 2001) nebo se olovo společně s arsenem mohou ve větším množství koncentrovat v hydratovaných Fe-oxidech, které se srážejí v dutinách a trhlinách strusek ve slabě kyselém prostředí (Ettler et al. 2003).

10. Závěr

Předmětem studia byly hutnické strusky pelhřimovského rudního revíru na lokalitě Cvilínek. Jedná se o strusky pocházející ze 13. století, které vznikly z taveb polymetalických rud během výroby stříbra. Strusky jsou složeny převážně z mikrokrystalických fayalitů a skelné fáze. Hlavním nositelem stříbra ve struskách jsou sulfidické fáze, které reprezentují především pyrrhotin, chalkopyrit a nestechiometrické Cu-Fe-S fáze. Zajímavostí jsou olivíny lemující sulfidické kapky, které obsahují zvýšené množství mědi a síry.

Dominantními složkami strusek jsou dle chemických analýz SiO_2 a Fe_2O_3 . Podstatné zastoupení má i Al_2O_3 pocházející pravděpodobně hlavně z natavené vyzdívky pece. Kromě galenitu se do vsázky zřejmě záměrně přidávaly i Fe-sulfidy za účelem vytěsnění olova ze strusek, což indikují vysoké obsahy železa ve struskách. Dále se do pece dodávaly i strusky z předešlých taveb a pravděpodobně je i přidávání olova. Olovo bylo důležité pro snížení teploty tání vsázky a zvýšení výtěžnosti stříbra. Nízké obsahy CaO i MgO dokazují, že karbonáty nebyly součástí rudní vsázky a nízký obsah Zn potvrzuje, že sfalerit byl ze vsázky vyseparován nebo se většina Zn během tavby vypařila.

Vypočítané indexy viskozity potvrzují, že separace stříbra probíhala efektivně a složení vsázky bylo optimální. Rychlost ochlazování strusek se pohybovala v rozmezí mezi 40 až 140 °C/h a během experimentální tavby se strusky roztavily již při 1050 °C, což je dáno vysokým zastoupením mikrokrystalických zrn olivínů a zvýšeným obsahem K_2O a Na_2O ve struskách.

Izotopové složení síry poukazuje na to, že hutněný rudní materiál pocházel převážně ze Cvilínku nebo blízkého okolí (z lokalit pelhřimovského rudního revíru). K určité frakcionaci izotopů síry mohlo dojít během pražení rud nebo při následné tavbě.

Největším environmentálním rizikem se jeví skelná fáze, ze které se při zvětrávání snadno uvolňuje zinek, a nestechiometrické Fe-As fáze, které mohou do půdy uvolňovat arsen.

Celkový chemismus strusek, chemismus fayalitů, magnetická susceptibilita a indexy viskozity se nejvíce podobají struskám stejného stáří ze sousedního havlíčkobrodského revíru, což poukazuje na podobný chemismus zpracovávaných rud a blízké technologické postupy používané během tavby.

11. Literatura

- Ash C., Borůvka L., Tejnecký V., Nikodem A., Šebek O., Drábek O. (2014): Potentially toxic element distribution in soils from the Ag-smelting slag of Kutná Hora (Czech Republic): Descriptive and prediction analyses. - *Journal of Geochemical Exploration* 144, 328-336
- Bachmann H.,G. (1982): The identification of slags from archaeological sites. - Univ. of London, occasional publication No. 6. London
- Beneš K. (1963): Vysvětlivky ke geologické mapě ČSSR 1:200000, list M-33-XXII. - Geofond, Československá Akademie Věd, Praha
- Brádlová A. (2014): Vývoj půd na opuštěných haldách polymetalických rud na Havlíčkovobrodsku. - Bakalářská práce, Ústav geologických věd PřF MU Brno
- Crew P. (1991): The iron and copper slags at Baratti, Populonia, Italy. - *Historical Metallurgy*, 25, 109-115
- Dobeš P., Malý K. (2001): Mineralogie polymetalických rudních výskytů ve střední části havlíčkovobrodského revíru. - *Vlastivědný sborník Vysočiny, oddíl věd přírodních*, XV, 51-81
- Ettler V., Legendre O., Bodéan F., Touray J. (2001): Primary phases and natural weathering of old lead-zinc pyrometallurgical slag from Příbram, Czech Republic. - *The Canadian Mineralogist* 39, 873-888
- Ettler V., Johan Z., Hradil D. (2003): Natural alteration products of sulphide mattes from primary lead smelting. - *Comptes Rendus Geoscience* 335, 1013-1020
- Ettler V., Červinka R., Johan Z. (2009): Mineralogy of medieval slags from lead and silver smelting (Bohutín, Příbram district, Czech Republic): Towards estimation of historical smelting conditions. - *Archaeometry*, 51, 6, 987-1007
- Gee C., Ramsey H. M., Maskall J., Thornton I. (1997): Mineralogy and weathering processes in historical smelting slags and their effect on the mobilisation of lead. - *Journal of Geochemical Exploration* 58, 249-257
- Hladíková J. (1988): Základy geochemie stabilních izotopů lehkých prvků. - Univerzita J. E. Purkyně, Brno

- Horák J., Hejzman M. (2013): Use of trace elements from historical mining for alluvial sediment dating. - *Soil & Water Research* 8, 77-86
- Hrubý P., Jaroš Z., Kočár P., Malý K., Mihályiová J., Militký, J., Zimola D. (2005): Středověká hornická aglomerace na Starých Horách u Jihlavy. - *Památky archeologické* 97, 171-264
- Hrubý P., Malý K., Militký J. (2007): K výrobě barevných kovů a stříbra v Jihlavě ve 13. století. - *Archeologické výzkumy na Vysočině* 1/2007, 49-103
- Hrubý P., Hejhal P., Malý K. (2012a): K metalurgii při středověké produkci stříbra na Českomoravské vrchovině. - *Archeologia technica* 23, 21-51
- Hrubý P., Hejhal P., Hoch A., Kočár P., Malý K., Macháňová L., Petr L., Štelcl J. (2012b): Středověký úpravnický a hornický areál Cvilínek u Černova na Pelhřimovsku. - *Památky archeologické*, CIII, 339-418
- Cháb J., Breiter K., Fatka O., Hladil J., Kalvoda J., Šimůnek Z., Štorch P., Vašíček Z., Zajíc J., Zapletal J. (2008): *Stručná geologie základu Českého masivu a jeho karbonského a permského pokryvu*. - ČGS Praha
- Chlupáč I., Brzobohatý R., Kovanda, J., Stráník, Z. (2002): *Geologická minulost České republiky*. - Academia, Praha
- Janičková K. (2013): *Mineralogie a chemismus strusek po tavně stříbrných rud z vybraných lokalit v havlíčkobrodském rudním revíru*. - Diplomová práce, Kat. geologie PřF UP Olomouc
- Kapusta J. (2013): *Mineralogie a chemismus strusek po tavně stříbrných rud z vybraných lokalit v jihlavském rudním revíru*. - Diplomová práce, Kat. geologie PřF UP Olomouc
- Litochleb J., Pletánek Z. (1976): Polymetalické zrudnění z Horní Cerekve na Českomoravské vrchovině. - *Sborník Jihočeského muzea v Českých Budějovicích, Přírodní vědy* 16, 11-16
- Litochleb J. (1979): K mineralogii a ložiskovým poměrům pelhřimovského rudního revíru. - *Sborník příspěvků ke geologickému výzkumu jihozápadní části Českomoravské vrchoviny, Jihočeské muzeum*, 65-79

- Litochleb J., Pavlíček V. (1981): Mineralogická charakteristika polymetalického zrudnění z Vyskytné u Pelhřimova. - Sborník Jihočeského muzea v Českých Budějovicích, Přírodní vědy 21, 65-72
- Litochleb J. (1996): Pelhřimovský rudní revír - Stříbrná Jihlava, Jihlava, 8-18
- Litochleb J. (2001): Pelhřimovský stříbrnosný revír. - Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze 9, 102-121
- McDonough W., F., Sun S., S. (1995): The composition of the Earth. - Chemical Geology 120, 223-253
- Makovníková J., Barančíková G., Dlapa P., Dercová K. (2006): Anorganické kontaminanty v pôdnom ekosystéme. - Chemické listy 100, 424-432
- Mastíková (2011): Mineralogie a podmínky vzniku vybraných mineralizací v lomu Pohled (Moldanubikum). - Diplomová práce, Kat. geologie PřF UP Olomouc
- Majer J. (1999): Báňská a hutní praxe 13.–18. století. - Dolování stříbra a mincování v Jihlavě, Muzeum Vysočiny, 40-51
- Majer V., Kříbek B., Šikl J. (2008): Biologicky přístupné kovy v půdách kontaminovaných těžbou a úpravou polymetalických rud v Namibii. - Zprávy o geologických výzkumech v roce 2007, 204-208, Česká geologická služba, Praha
- Malý K. (2001): Geologické a mineralogické poměry. Pelhřimovsko ve druhém tisíciletí. - Okresní muzeum Pelhřimov
- Malý K., Dolníček Z. (2005): Pb-Zn-Ag vein mineralization of central part of the Českomoravská vrchovina Upland (Czech Republic): S, C and O stable isotope study. - Bulletin of Geosciences 80, 4, 307-319
- Malý K., Dobeš P., Fojt B. (2008): Stable isotope and fluid inclusion study of polymetallic mineralization in Jihlava Ore District (Czech Republic). - Mineralogia - Special Papers 32, 111-112
- Malý K. (2010): Jihlavský rudní revír. - Geologické aspekty historické a současné těžby nerostných surovin, 18-26

Manasse A., Mellini M. (2002): Chemical and textural characterisation of medieval slags from the Massa Marittima smelting sites (Tuscany, Italy). - *Journal of Cultural Heritage* 3, 187-198

Mísař Z., Dudek A., Havlena V., Weiss J. (1983): *Geologie ČSSR I. Český masív.* - SPN. Praha

Monecke T., Kempe U., Monecke J., Sala M., Wolf D. (2002): Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: A method of quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare metal deposits. - *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 7, 1185-1196

Miyoshi T., Sakai H., Chiba H. (1984): Experimental study of sulfur isotope fractionation factors between sulfate and sulfide in high temperature melts. - *Geochemical Journal* 18, 75-84

Nováček K. (2001): Nerostné suroviny středověkých Čech jako archeologický problém: bilance a perspektivy výzkumu se zaměřením na výrobu a zpracování kovů. - *Archeologické rozhledy* LIII, 279-309

Novák M., Emmanuel S., Vile A. M., Erel Y., Véron A., Pačes T., Wieder K. R., Vaněček M., Štěpánová M., Břízová E., Hovorka J. (2002): Origin of lead in eight central European peat bogs determined from isotope ratios, strengths, and operation times of regional pollution sources. - *Environmental Science & Technology* 37, 437-445

Piatak N. M., Seal R. R., Hammarstrom J. M. (2004): Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base - and precious-metal smelting at abandoned mine sites. - *Applied Geochemistry* 19, 1039-1064

Sláma J. (1996): *Těžba stříbra v okolí města Jihlavy.* - *Jihlavský netopýr*, Jihlava

Stránský K., Janova D., Kavička F., Stránský L., Sekanina B. (2012): Metalurgie tavení polymetalických Pb-Ag-Cu-Zn rud v okolí Havlíčkova Brodu od 13. do poloviny 17. století. - *Hutnické listy* LXV, 65-74

Ströbele F., Wenzel T., Kronz A. (2010): Mineralogical and geochemical characterization of high-medieval lead-silver smelting slags from Wiesloch near Heidelberg (Germany) - an

approach to process reconstruction. - *Archaeological and Anthropological Sciences* 2, 191-215

Svoboda R., Dolníček Z., Malý K. (2015): Charakterizace železářských strusek z pokusné tavby realizované Technickým muzeem v Brně v roce 2012. - *Archeologia technica* 26, 3-9

Rous P., Malý K. (2004): Průzkum terénních stop po zpracování polymetalických rud na Havlíčkobrodsku. - *Medievalia archaeologica* 6, 121-144, Archeologický ústav AV ČR, Praha

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

Vaněk V., Velebil D. (2007): Staré hutnictví stříbra. - *Stříbrná Jihlava 2007*, 188-205, Muzeum Vysočiny Jihlava

Verner K., Žák J., Hrouda F., Holub F. V. (2006): Magma emplacement during exhumation of the lower- to mid-crustal orogenic root: The Jihlava syenitoid pluton, Moldanubian Unit, Bohemian Massif. - *Journal of Structural Geology* 28, 1553-1567

Verner K., Žák J., Šrámek J., Paclíková J., Zavřelová A., Machek M., Finger F., Johnson K. (2014): Formation of elongated granite – migmatite domes as isostatic accommodation structures in collisional orogens. - *Journal of Geodynamics* 73, 100-117, Praha

Vosáhlo J. (1995): Metody vyhledávání a průzkumu stříbrnorudných ložisek v rozmezí 13. až 18. století. - *Stříbrná Jihlava*, 29-44

Žák J., Verner K., Finger F., Faryad S. W., Chlupáčová M., Veselovský F. (2011): The generation of voluminous S-type granites in the Moldanubium unit, Bohemian Massif, by rapid isothermal exhumation of the metapelitic middle crust. - *Lithos*, 121, 25-40

mapové aplikace České geologické služby (cit. 6.5. 2016). Dostupné z URL:
<http://mapy.geology.cz>

vyhláška č. 13/1994 Sb. Ministerstva životního prostředí (cit. 6. 5. 2016). Dostupné z URL:
[http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/43B5A6E50D46EB69C12564EA003DE8B0/\\$file/V%2013_1994.pdf](http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/43B5A6E50D46EB69C12564EA003DE8B0/$file/V%2013_1994.pdf)