

Separátní hutnění galenitových, stříbrem bohatých rud těžených na Českomoravské vrchovině

Separate smelting of galena ore rich in silver from Bohemian-Moravian Highlands

¹MILAN HOLUB, ²KAREL MALÝ

¹Malý Beranov 8, CZ – 586 03; e-mail: holubmilan.beranov@seznam.cz; ²Muzeum Vysočiny Jihlava, Masarykovo nám. 55, Jihlava, CZ – 586 01; e-mail: maly@muzeum.ji.cz

Abstract: Past published analyses of old slag from the eastern part of the Havlíčkův Brod mining district (Czech-Moravian Highlands, Czech Republic) were divided into two groups. The first group consists of mainly neutral, strongly ferrous slag with percentage contents of Pn, Zn and Mn. The second group consists of mainly acidic slag with Pb and Zn contents below one weight percent. The publication discusses the probable processes of dressing and smelting poly-metallic ores in the second half of the 15th and the 16th centuries.

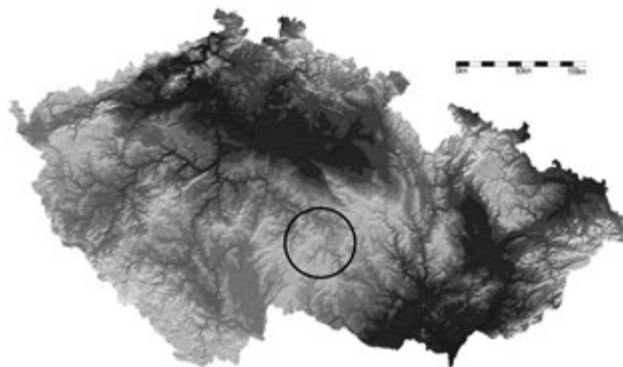
Key words: polymetallic ores, silver mining, processing, palaeometallurgy, geochemistry, archaeology

ÚVOD

Při pyrometalurgii stříbra je a vždy bývalo důležitým meziproduktem stříbrem obohacené tzv. rudní či bohaté olovo. Za dostatečně obohacené a tedy vhodné k dalšímu zpracování odháněním či sháněním bylo považováno olovo s obsahem stříbra alespoň 12–20 lotů na centýř, tj. cca 0,3–0,5 % (Vitouš 1974), později v Příbrami s 0,5 % Ag (Vurm 1971, Bambas 1990).

Galenitové rudy na žilných polymetalických ložiscích na Českomoravské vrchovině statisticky obsahují 50–400 ppm (g/t) Ag na 1 % Pb obsaženého v rudě (Holub 2007). Teoreticky by tedy ručně vybíraný koncentrát galenitu s 60–70 % Pb mohl obsahovat přibližně 0,3–2,5 % Ag. Stříbro je v galenitu vázáno převážně na inkluze minerálů skupiny tetraedritu. Do strukturních pozic mědi vstupují Fe, Zn nebo Hg. Antimon se vzájemně zastupuje s As, do této pozice vstupuje i Ag, Bi nebo Te. Síra bývá nahrazována Se nebo Te. Koncentrát by tedy mohl obsahovat i řádově obdobné množství mědi jako stříbra.

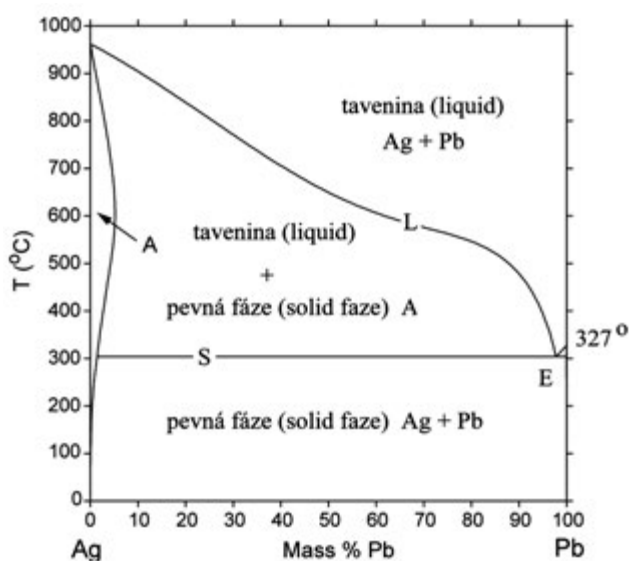
Nejvíce informací o množství a typu vazby stříbra v rudě je na Vysočině z jihlavského rudního revíru (Čech et Hak 1979, Malý, Houzar, Štelcl 2010, Fojt et Malý, nepublikovaná data). Podle mikrosondových WD analýz obsahují galenity do 0,68 % Ag, sfalerit průměrně kolem 0,06 % Ag, chalkopyrit do 0,05 % Ag, v pyritu jsou obsahy Ag v 0,0X %. Z „ušlechtilých“ nerostů stříbra byl dosud zjištěn tetraedrit – freibergit (od 13,27 do 41,33 % Ag), pyrargyrit, polybazit, argentit a ryzí stříbro; pouze tetraedrit – freibergit a ryzí stříbro byly nalezeny i makroskopicky. Analýzy AAS vykázaly v mechanicky separovaném galenitu průměrně 705 ppm Ag (průměr z 26 analýz), v pyritu 81 ppm Ag (průměr z 9 analýz) a obvyklý obsah (median) obsahu stříbra ve sfaleritu je 71 ppm. Je otázkou, zda takovéto obsahy stříbra v koncentrátu byly dostatečné k případné jednoduché pyrometalurgické výrobě rudního olova bez tavení v šachtové peci, tj. i bez přidávání dalšího olova a klejtu



(PbO) do vsázky. Zkusme tedy posoudit, jak staří hutníci s takovýmto galenitovým koncentrátem mohli nakládat.

RANĚ NOVOVĚKÉ HUTNĚNÍ GALENITOVÉ RUDY

Těžba, úprava a hutnění rud na příbramském ložisku zažívaly svůj vzestup ke slávě ještě před začátkem průmyslové revoluce v Čechách. O způsobech práce, příliš se nelišících od metod užívaných v raném novověku a popsáných Agricoulou a Erckerem, se zachovalo v archivu Rudných dolů Příbram množství dokladů. Podle autorů, zabývajících se těmito prameny (Vurm 1971, Kořan 1988, Bambas 1990, Kolektiv 2003), byly koncem 18. století do nově postavené centrální hutě dodávány jednak vytřídění tzv. dolové rudy, jednak šluchy z gravitační úpravny. Při ručním třídění dolové rudy, obdobně jaký popisuje Agricola na počátku Knihy VIII, postupně drcené až na velikost lískového ořechu, byl z rudy vybírán galenit (provázený tetraedritem) jako hlavní cenná surovina (Hoover et Hoover 1912). Sfalerit považovaný za škodlivinu hutního procesu byl také ručně vybírán a většinou prodáván. Odpad po ručním třídění, stejně jako ostatní těžená ruda nevhodná k ruční přebírce, pokračoval na gravitační úpravu, jejímž produktem byly šluchy. V příbramské huti koncem 18. století byly zpracovávány rudy z více lokalit. Z příbramské dolové rudy, šlichů,



Obr. 1. Fázový diagram systému Ag-Pb. Složky tvoří pevný roztok jen v omezené míře za vyšších teplot (plocha A). Oblast rudních olov je vpravo od eutektika systému (E). Rudní olova krystalizují zhruba v intervalu teplot 300–325 °C. (Kolektiv 2010a), upraveno.

Fig. 1. Schematic diagram of the system Ag-Pb.

strusek z minulých taveb a dalších odpadů obsahujících olovo i stříbro byla míchána vsázka do šachtových pecí obsahující okolo 40 % Pb a 0,10–0,15 % Ag. Základním hutním meziproductem bylo rudní (bohaté) olovo obsahující kolem 0,5 % Ag. Z rudního olova se drahý kov získával ve sháněcích pecích. Galenitový koncentrát s Ag nebyl soustavně samostatně hutněn.

V raně novověkých pramenech se píše o samostatném hutnění bohatých stříbrných rud. Podle Agricoly „Čisté ryzí stříbro barvy olověné, červené nebo konečně jiné ... nahřeje se v železných kelímcích a namáčí se do roztaveného olova“ (Hoover et Hoover 1912 nebo Ježek et Hummel 2001). Podrobnější popisy bohatých Ag rud lze nalézt v první knize Lazara Erckera (1574). Obdobnou poznámku našel v kutnohorské dobové literatuře Štefan (2010). Ercker se na několika místech zmiňuje o odchylném přístupu k bohatým, lehce tavitelným rudám a odkazuje na zkušenosti z Freibergu. Mimo obvyklý způsob průby lehkovatitelné stříbrné rudy s přidáváním olova, který považuje za správný a přesný, uvádí jednodušší postup tavení bohaté rudy v kelímku s přísadou tavidla (ledek, vinný kámen, strusková pěna atd.) a soli. Tento postup však nepovažuje za přesný, neboť část stříbra zůstává ve strusce.

Chemické principy hutnění stříbronosných galenitových rud popsali Vaněk et Velebil (2007). Hutnění stříbrné rudy má však také další technologické aspekty. Z hlediska fyzikálního je hutnění tavením a zároveň i rozpouštěním složek pražence a dalších přísad v tavenině. Obecně se rozpouštění urychluje rozemletím, zahříváním, mícháním a v tavbách i přidáváním lehce tavitelných složek. Po roztavení vsázky hutnění pokračuje oddělením (likvací) navzájem nemísi-

teľných tekutých fází a jejich koncentrací podle měrných hmotností (gravitační diferenciace strusky, kamínku, míšni a kovů). Průběh tavení složek a krystalizace pevných fází bývá zobrazován ve fázových diagramech (viz obr. 1 a 2).

Pokusme se nahlédnout do raně novověké šachtové pece, co se v ní asi dělo při hutnění lehce tavitelné stříbrné galenitové rudy, a to nejen z chemického hlediska (viz obr. 3). Příprava nové tavby spočívala ve vyčištění pece od zbytků předchozí tavby, novém vymazání pece a předpeci směsí dřevěného uhlí a zeminy. Poté se pec založila dřevěným uhlím a vyhřívala. Postupně se přidávala struska s dalším dřevěným uhlím. Podle Erckera (Vitouš 1974) to byla lehkovatitelná „lehká, světlá, olovnatá“ struska. Ta byla tavidlem pro další složky vsázky. Do vybrání před nístěj (předpeci) se vložilo olovo, které se také roztavilo. Pokud nebyl dostatek vhodné strusky, přidával se „rozlučený křemen a přísady, z nichž se dělá sklo“ (Vitouš 1974), zvláště soda, potaš, sůl či přímo popel z dřevěného uhlí. Teplotu počátku tavení strusky můžeme odhadnout z experimentů s dílčími taveninami složek a fází systému $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-CaO-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ (přehled experimentů Rödder 1983, Whitney 1989) do intervalu okolo 800–900 °C (Annen, Blundy, Sparks 2005). Přidávání klejtu (PbO) nebo tzv. olověného skla dále snižovalo teplotu tavení směsi a tím nepřímou i viskozitu taveniny (Ettler et al. 2009).

Tavbě v šachtové peci předcházelo pražení sulfidické rudy. Stříbrné rudy bývaly, podle Agricoly a Erckera, praženy

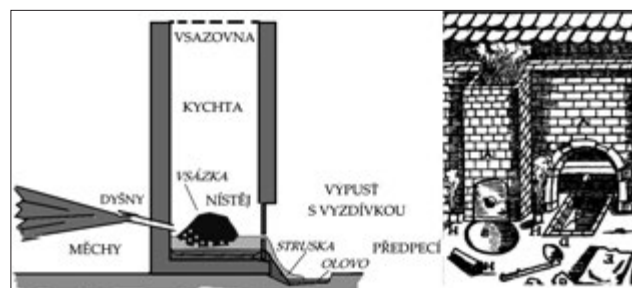
Vlastnosti	PbS	Ag	Pb	Cu	PbO	CuO	
Pevná fáze *	g/cm ³	7,5	10,5	11,3	8,9	9,6	6,3
Tavenina **	g/cm ³		9,3	10,6	8,0		
Teplota tání	°C	1118+	962	327	1084	888**	1201
Teplota varu	°C	1281	2162	1749	2562	1477	2000

*) měrná hmotnost, **) eutektikum systému Pb-O je při 820 °C

+) za nepřístupu kyslíku

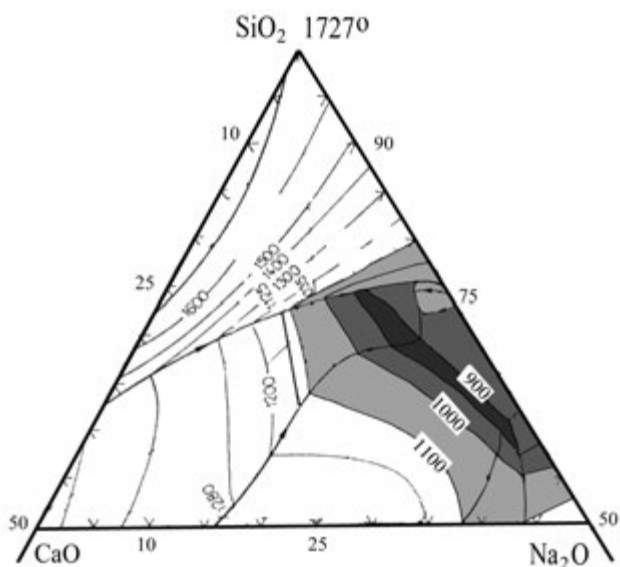
Obr. 2. Tabulka některých fyzikálních parametrů látek zmíněných v textu (podle Wikipedia 2010).

Fig. 2. Physical parameters of the materials mentioned in text (according Wikipedia 2010).



Obr. 3. Schematický řez a pohled na jednoduchou šachtovou pec. Sestaveno podle popisů a zobrazení Agricoly. Základnou peci je obdélník o vnitřních rozměrech 50 až 70 cm.

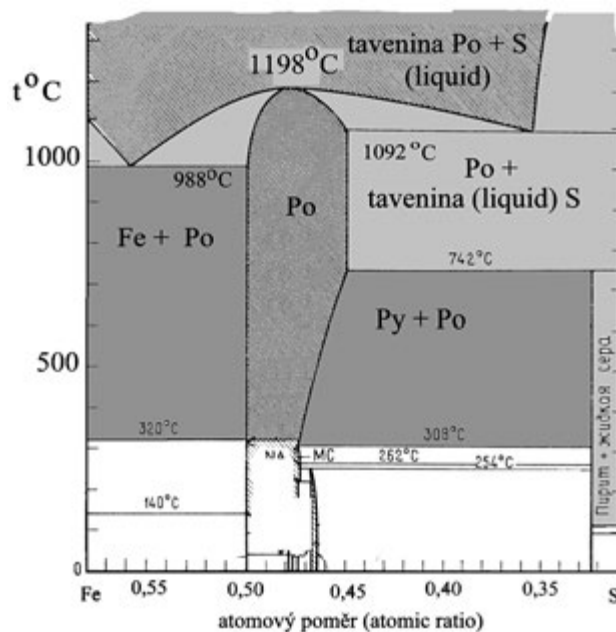
Fig. 3. Schematic picture and cross-section of the simple smelter according Agricola.



Obr. 4. Část plochy likvidu systému $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ (Stuart 1983, zjednodušeno) z níž je zřejmé, při jakých teplotách se taví vsázka z „roztlučného křemene a přísad, z nichž se dělá sklo“. Teploty tavení: tmavě šedá – pod 900 °C, světle šedá – 1000–1100 °C. Oblast v okolí eutektika systému $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ má přibližné složení 70–75 % SiO_2 , 20–25 % Na_2O (či K_2O nebo jejich směsi) a 5–10 % CaO . Přítomnost dalších složek systému – Al_2O_3 , FeO , MgO nemůže z principu zvyšovat teplotu tavení v eutektiku. Mění však průběh izoterm a lehčeji tavitelná oblast se posunuje blíže k linii SiO_2 – alkálie.

Fig. 4. Schematic diagram of the system $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ according Stuart 1983 (simplified). Temperatures of the liquidus: dark grey – up to 900 °C, light grey – 1000 to 1100 °C.

většinou dvakrát, olovené rudy minimálně třikrát. Tak například v příbramské huti byl koncem 18. století čistý galenitový koncentrát (z revíru Stříbro) pražen pětkrát. Při vícenásobném pražení vytékalo „měkké olovo“ prodejné kvality. Zbylý praženec byl dále hutněn a produktem bylo „tvrdé olovo“ obsahující Sb a další nečistoty. V prvním, mírnějším ohni (odkouření, pálení, cementace) byla ruda zbavena „své prvotní vnitřní síly“, tj. většina minerálů se zbavila krystalové vody a plynokapalných uzavřenin, které dekrepitovaly (tj. při zahřívání zbytků těchto roztoků v uzavřelínách minerálů vznikly okolo teplot 400–500 °C páry, které tlakem minerály s rudami trhaly a rozmetávaly). Některé minerály se rozkládaly (např. karbonáty) a zčásti byla oxidována síra sulfidů. Při druhém, „ostrém“ pražení do exhalací unikaly těkavé sloučeniny dalších nevídaných příměsí, zvláště As (snížení rizika vzniku míšni), dále Sb, Hg i část Zn. Při pomalém zahřívání komplexní sulfidické rudy dochází při teplotách nad 300 °C (při vyšším obsahu Cu již nad 200 °C) ke vzniku pevného roztoku – komplexního sulfidu Fe, Cu, Ni, Zn, Sn, Ag, Au, Pt atd. Tento sulfid je stabilní do teplot 800–1000 °C a je základem samostatné tekuté fáze, tzv. kamínku. Vzniku pevného roztoku a tím i ztrátám drahých kovů se předcházelo oxidací síry rud při



Obr. 5. Zjednodušená část fázového diagramu systému Fe-S (Barton et Skinner 1982). Při zahřívání pyritu (Py , FeS_2) za nedostatku kyslíku pyrit přechází ve výše teplotní modifikace pyrrhotinu (Po , FeS) a přebytečná síra (S) je přítomna v tekuté fázi. Při dalším zvýšení teploty se taví i pyrrhotin. Při zahřívání v otevřeném systému za přístupu kyslíku (pražení, oxidační tavení) síra oxiduje a uniká ze systému a postupně roste podíl Fe. Pyrit přechází v pyrrhotin a posléze ve směs pyrrhotinu a železa (Fe). Při vyšší koncentraci kyslíku v systému jsou přítomny i oxidy železa. Směs vytaveného pyrrhotinu, železa a oxidů Fe označuje Agricola jako „koláče taveného pyritu“. Samostatné tavení koláčů je nutné proto, aby nadbytečná síra byla odstraněna před vsázkou do šachtové pece. Jinak by síra uvolňovaná v peci opět reagovala se složkami praženice a přísad. Vznikal by například komplexní vysokoteplotní sulfidický pevný roztok, který by komplikoval redukcí olova a zvyšoval ztráty stříbra. Pole stability komplexního sulfidu se v podstatě kryje s polem vysokoteplotního pyrrhotinu. Obě tyto pevné fáze spolu koexistují ve vícerozložkových systémech obsahujících kovy a síru.

Fig. 5. Schematic diagram of the system Fe-S according Barton et Skinner 1982 (simplified).

nižší teplotě, rychlým zvýšením teploty při druhém pražení, přidáváním oxidů železa do vsázky a hlavně čistotou hutněných koncentrátů (viz obr. 4 a 5).

Tavba v šachtové peci pokračovala vřazováním koláčů z protaveného „pyritu“ neboli kamínku z Fe–kyslíků, drceného rudního praženice, klejtu (PbO) a nístějového olova, které bylo z předchozích taveb již mírně obohaceno stříbrem. Tato vsázka se střídala s vrstvami dřevěného uhlí. Struska při tomto prvotním tavení vytékala z nístěje. Pokud tavení bylo nedokonalé, přidávaly se „... kameny lehce se tavící v ohni druhého stupně ...“ (Hoover et Hoover 1912) či jiná tavidla, zvláště popel z dřevěného uhlí. Podle Hooverovy poznámky k překladu Agricoly (Hoover et Hoover 1912) se jednalo převážně o fluority, z Agricolova popisu

Lze identifikovat snad i černý wolframit, Li-slídu cinvaldit a greisenizovanou žulu. Postupně se přidávalo další uhlí a struska, tentokrát tmavá, „*hutná, těžká*“ bohatá železem, dále okuje či „*kameny železvice*“. Struska vytékající z nístěje se opakovaně vzhazovala zpět do pece spolu s dalšími tavidly a uhlím, dokud nebyla vsázka řádně protavena.

Za přítomnosti železa a dalších kovů v systému je s vysokoteplotním pyrrhotinem stabilní i komplexní pevný sulfidický roztok (Fe, Ni, Cu, Zn, Sn), který obsahuje i vzácné kovy. Tento roztok po roztavení je základem hutnického kamínku. Naldreett (1989) diskutuje rozpustnost síry v toleitovém (bazickém) a komatitovém magmatu. Její rozpustnost přímo závisí na obsahu železa v tavenině a nepřímo na jeho oxidačním stupni. Rozpustnost síry roste s teplotou. Při krystalizaci magmatu z cca 1300 °C na 1150 °C klesne obsah S z asi 0,6 na 0,1 hm. %. Drobné odmišleniny sirníků vzniklé při chladnutí strusky nemusí prezentovat složení kamínku, neboť jejich složení je dáno diferenciačními koeficienty jednotlivých kovů do silikátové a sulfidické fáze. Kamínek býval označován různými názvy podle vzhledu a složení od struskového kamene (převaha Fe) až po měděný kamínek i černou měď.

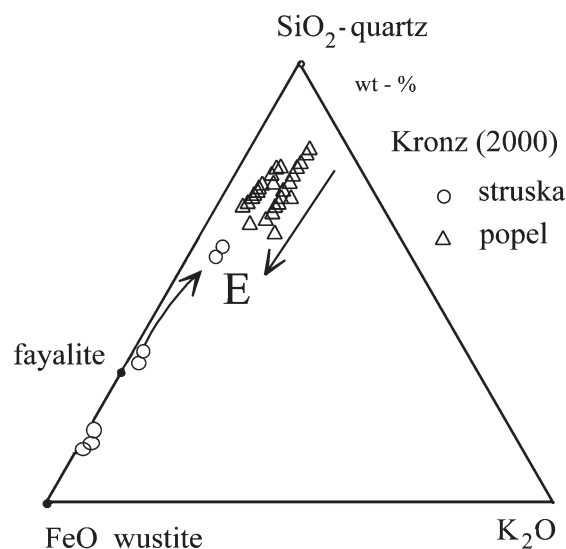
Lehce tavitelná struska, ve které se vsázka zprvu rozpouští, bývá kyselá a značně viskózní. Drobné kapénky kovu z redukující se rudy a klejtu potřebují pro své spojování do větších kapek, nutných pro gravitační diferenciaci tekutých fází (struska, kamínek, mišně, olovo), prostředí s nízkou viskozitou a s nízkým povrchovým napětím. Strusky s nízkou viskozitou mají (za teplot dosahovaných v šachtových pecích vytápěných dřevěným uhlím) obvykle vysoký obsah železa a zvýšený obsah draslíku (fayalitové strusky; Kolektiv 2010a, Dingwell, Brearley, Dickinson 1988).

Vznik fayalitových strusek při tavení železných rud z ložisek typu Lahn-Dill a z kyzových ložisek považuje Kronz (2000) zčásti za samoregulační proces (viz též obr. 6 a 7). To znamená, že pokud nebyly prvky jako Ca, Al, Mg atd., které jsou nezbytné pro dosažení eutektika v systému, obsaženy v dostatečném množství přímo ve vsázce, byly při tavně rozpouštěny z vyzdívky pece. Z hlediska diferenciace bazického magmatu se jedná o železité andezity vznikající při diferenciaci za přístupu kyslíku do magmatu (Skaergardský trend diferenciace; Berndt, Koepke, Holtz 2005). Na složení strusky bez přidávání přísad se podílí složení hlušiny přítomné v rudě, složení výmazu a vyzdívky pecí a složení popela z dřevěného uhlí. Při tavení zmíněných železem bohatých rud je přirozeným eutektikem relativně málo viskózní fayalitová struska. Snížení viskozity taveniny stříbrné galenitové rudy se dosahovalo zvyšováním bazicity silikátové tekuté fáze, a to zvyšováním podílu železa v tavenině – přidáváním železitých strusek, protavených kyzů (tzv. koláčů pyritu), železné rudy, okují atd. Pokud ruda obsahovala něco mědi (na příklad z tetradritu), bylo výhodné přidávat kyz, neboť měď přecházela do kamínku a nevytvářela slitinu s olovem. V kamínku zůstávala i část stříbra z rudy. To však z kamínku mohlo být získáváno s nižšími náklady, než kdyby zůstalo ve strusce.

Pokud bylo přidáváno kovové železo, zároveň redukovalo případný nově vznikající PbS a bránilo jeho vzniku. Aby reakce Fe a PbS probíhala s dostatečnou rychlostí, je zapotřebí teploty okolo 1000 °C a intimní kontakt obou složek. Při přidávání sloučenin železa mohly za určitých podmínek vznikat i dvě odchylné strusky, oddělené v tekuté fázi (snad Erckerova „*lehká, světlá struska a těžká, tmavá struska*“; Vitouš 1974).

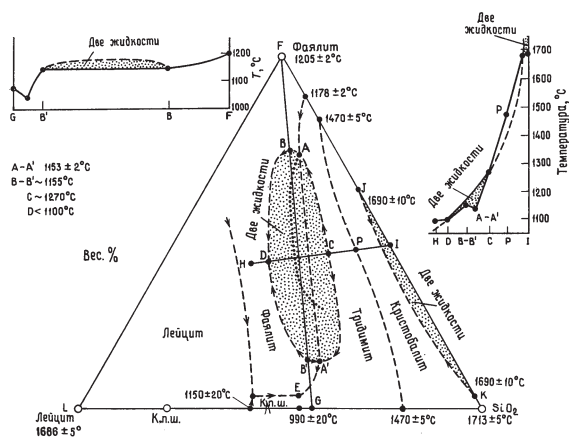
Likvační oddělené rudní olovo, které obsahovalo stříbro a další prvky, klesalo do nístěje. Kov přetékající z nístěje se mísil s olovem v předpeci a obohacoval jej stříbrem. V okolí eutektika systému Ag-Pb při teplotě 310–315 °C obsahuje olovo 4–6 % Ag. Na takovýto stupeň však rudní olovo nebyvalo obohacováno. Hlavní důvod nebyl v nedostatku potřebného vybavení, zvláště pyrometrů, ale ve snaze minimalizovat ztráty stříbra do strusky. Obsahy stříbra se ve starých struskách pohybují většinou v prvních stovkách ppm. I když neznáme rovnice pro rozdělení Ag do železitých strusek, kamínku a olova, je pravděpodobné, že při snaze vyrobit olovo s vyšším obsahem stříbra by úměrně rostly i ztráty do strusky. Můžeme vyslovit domněnku, že staří hutníci, kteří měli povědomost o obsazích Ag v rudě, přidávali do vsázky tolik olova a klejtu, aby produkt – rudní olovo – obsahoval okolo 0,5 % Ag.

Z binárních diagramů kovů Ag, Pb, Cu a oxidů Pb a Cu plyne, že taveniny oxidů a kovů tvoří nemísitelné kapalné fáze. Oxidické fáze (PbO a CuO) se z pomalu chladnoucí, převážně olovené taveniny oddělují v pevné fázi, krystalizují již při teplotách nad 800 °C a díky své nižší objemové hmotnosti plavou na roztaveném olovu. Obdobně se chová i měď, pokud její množství nepřesahuje cca 10 % taveniny (Cancarevic, Zinkevich, Aldinger 2006). Eutektikum



Obr. 6. Systém $\text{SiO}_2\text{-FeO-K}_2\text{O}$ s vyznačením složení fayalitových strusek (kroužky) a popela z dřevěného uhlí (trojúhelníky). Šipky ukazují trendy k eutektiku taveniny (E). Kronz 2000.

Fig. 6. Schematic diagram of the system $\text{SiO}_2\text{-FeO-K}_2\text{O}$. Circle – fayalite slags, triangle – ash from the charcoal. According Kronz (2000).



Obr. 7. Diagram systému leucit (KAlSi_2O_6) – fayalit (Fe_2SiO_4) – křemen (SiO_2) znázorňující oblast koexistence dvou silikátových tavenin (Rödder 1983) – železito-silikátové (fayalitové) a draselno-alumosilikátové (tridimit-sanidinové).

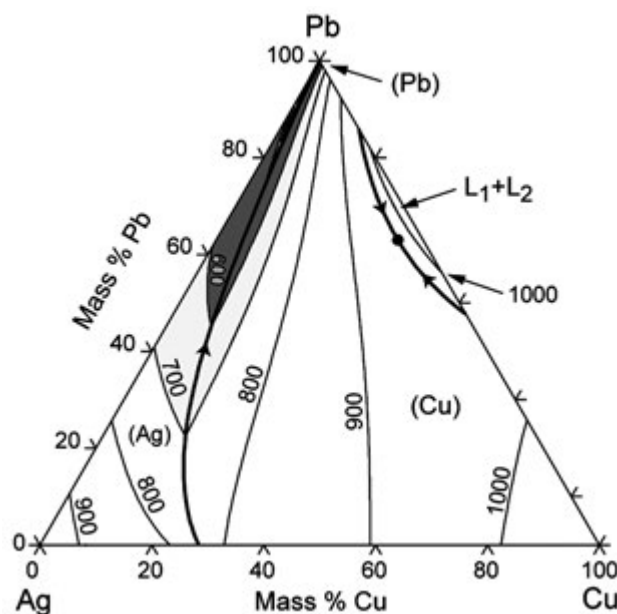
Fig. 7. Schematic diagram of the leucite KAlSi_2O_6 – fayalite Fe_2SiO_4 – quartz SiO_2 system. According Rödder (1983).

systemu CuO-PbO-Ag je při teplotě 750 °C při složení 12,04 mol % Ag, 16,35 mol % CuO a 72,62 mol % PbO. Kysličníky a kov tvoří nemísitelné taveniny. Tyto na roztaveném olovu v předpeci plovoucí pevné fáze bývaly shrnovány, shromažďovány a později znovu zpracovávány.

Olovo z předpeci, pokud bylo dostatečně bohaté stříbrem, se vsazovalo do sháněcí pece k „sestruskování sháněním“, tj. k přeměně olova a dalších prvků taveniny, s výjimkou drahých kovů, na kysličníky. Produktem shánění bylo surové (tzv. slitinové) stříbro. V dobře organizované huti mohlo být olovo do sháněcí pece vsazováno ještě v tekutém stavu. Přidávání olova a klejtu do vsázky mělo více funkcí. Klejt snižoval teplotu tavení praženice a snižoval i viskozitu strusky. Drobné kapénky kovu vzniklé z klejtu koncentrovaly v sobě kovy při redukci uvolňované z praženice. Roztavené olovo udržovalo redukční prostředí v nížeji pod vrstvou roztavené strusky a pod zónou hořícího dřevěného uhlí. Roztavené olovo v nížeji také v sobě rozpouštělo kov kapének vzniklý redukcí klejtu a praženice.

MOŽNOST VÝROBY „RUDNÍHO OLOVA V JEDNOM OHNI“

Z fázového diagramu Ag-Pb-Cu plyne (viz obr. 8), že z galenitového koncentráту bohatého stříbrem mohlo být získáváno rudní olovo. Při této úvaze je brán ohled i na pravděpodobná množství galenitového koncentráту, který mohl být získán havířem a pomocníkem na příklad v průběhu jednoho týdne. V Kutné Hoře býval týden základní ekonomickou jednotkou při výkupu a propláčení rudy havířům. V jednoduchých podmínkách na úrovni štolových horizontů v dobře rozpojitelných horninách mohl havíř s pomocníkem vytěžit přibližně 100–200 kg zrudněné žiloviny. Z rud obvyklých na Českomoravské vrchovině



Obr. 8. Likvidus systému Ag-Pb-Cu (Kolektiv 2010a). Teplota likvidu pod 700 °C je vyznačena světle šedě, pod 600 °C tmavěji. Solidus systému je mírně pod teplotou krystalizace olova (327 °C). Mezi likvidem a solidem se vyskytují dvě pevné fáze – krystaly stříbra a mědi, dále tavenina specificky hmotnějšího olova. Tyto fyzikální rozdíly byly využívány při oddělování olova a mědi vycezováním.

Fig. 8. Schematic diagram of the sytem Ag-Pb-Cu system (Kolektiv 2010a).

mohlo být z takového množství získáno maximálně několik desítek kg ručně vybraného galenitového koncentráту (Bilek 1985, 2000a–d). Agricola uvádí několik způsobů jednoduchého získávání olova vícenásobným pražením olovené rudy na volném povětří nebo v malých pecích.

Ze Saska popisuje Agricola (Hoover et Hoover 1912) hutnění olova bez jakýchkoliv přísad v malé peci, podobné pekařské. Do pece se šikmým dnem se dozadu, před ústí mýchů narovnal mnoho suchého dříví. Až se dobře rozhořelo, sázela se na něj ruda a další dříví. Vytavené olovo vytékalo do předpeci a ihned bylo odléváno do forem. Jak přestalo téci, vybourala se vyzdívka částečně uzavírající ústí pece, vypustil se zbytek taveniny a tavba byla u konce. Při tomto způsobu byly jen obtížně kontrolovatelné podmínky uvnitř pece a při tavbě drahé stříbrné rudy mohly vznikat značné ztráty. I když zbytek po tavbě (směs praženice, strusky a popela) mohl být použit jako součást vsázky do šachtové pece.

Ercker ve Čtvrté knize uvádí několik zkoušek čisté olovené rudy (tedy velmi chudé stříbrem) od velikosti rudní vsázky několika (prubířských) liber (tzv. průba na stole či ve světlici) po dva centýře v tzv. malé peci (Vítouš 1974) pozn.: jedna česká libra je 514,37 g, český centýř 61,68 kg. Prubířský centýř měl v různých místech Střední Evropy váhu okolo 3,8–5 g. Děлил se na 100 liber. Prubířská libra se dělila na 12 lotů, lot na 4 kventlíky. Prubířská závaží nemu-

sela dodržovat absolutní hodnoty, stačilo, aby dodržovala relativní poměry.). V prvním případě byla průba připravena bez pražení rudy a tavena v tyglíku. V druhém případě se ruda spolu s přísadami rozdělila na několik prubířských střepů vsazených do pece. Ercker klade důraz na přidávání železa do tavby, neboť „... *antimonové sklo v rudě přítomné napadá olovo a stravuje jej do strusky*“. Přísada železa a tavidla obsahujícího „*olověné sklo*“ měla bránit ztrátám olova. Protože tavba měla být rychlá, přidávaly se další přísady snižující teplotu tavení rudy a viskozitu vznikající strusky (na příklad kuchyňská sůl).

Dube (2006), který se zabýval historií redukce olovených rud za pomoci železa, našel prvé písemné zmínky z Indie ve 13. století. Ve střední a západní Evropě byla tato metoda využívána v prubířské praxi – pomíneme-li přidávání „*koláčů taveného pyritu*“. K širšímu průmyslovému uplatnění došlo až v průběhu 19. století po zavedení koksu v hutnické praxi. Metoda však byla vhodná jen pro olovem bohaté rudy. U chudých rud byly nízké výtěžnosti, olovo přecházelo do strusky a úletů. Železo (většinou litina) bylo přidáváno v množství okolo 10–20 % hmotnosti vsázky.

Úvahu můžeme uzavřít s tím, že malá množství relativně čisté galenitové rudy (40 % Pb ve vsázce), obsahující na Českomoravské vrchovině obvyklá množství stříbra, mohla být zpracovávána těmito v podstatě prubířskými postupy. Odpad z malých taveb nebyl odkládán na haldách, byl uchraňován a přidáván do taveb ostatních rud v šachtových pecích. Zda byl na Českomoravské vrchovině používán i jednoduchý způsob hutnění olova obdobný způsobu ze Saska, není jisté. Pravděpodobně ale byla dávana přednost postupům, při nichž bylo možné lépe kontrolovat podmínky procesu, tedy postupům vycházejícím z prubířských zkušeností.

OLOVO – LOGISTICKÝ PROBLÉM

„*Last, but not least*“ je důležitý ekonomický a logistický pohled na spotřebu olova při hutnění stříbrných rud. Podle Kořana (Kořan 1988), jehož údaje kolují středoevropskou literaturou, bylo olovo přidáváno do hutní vsázky čtyřicetkrát více než rudy a olovo nebylo recyklováno. Podle Erckera (Vitouš 1974) bylo při prubířských zkouškách lehkotavitelných rud přidáváno osmkrát a při zkouškách těžkotavitelných rud a kamínků čtrnáctkrát až šestnáctkrát více olova k váze rudy. Z modernějších dokimastických předpisů, které ve svém diskusně zaměřeném příspěvku shrnul Štefan (2010), plyne, že při průbách bylo přidáváno cca patnáctkrát až dvacetkrát více klejtu, než byla hmotnost analyzovaného vzorku. Kořanova poznámka o recyklaci znamená, že zachycené úlety obsahující olovo, klejtem nasycené kapelky, strusky bohaté olovem, výmazy sháněcích pecí, shrabky vzniklé při shánění a další olovo obsahující odpady nebyly znovu hutněny s cílem získat kov, tzv. oživlé, kujné olovo (Kořan 1988). Byly však schraňovány a přidávány do vsázek šachtových pecí či jinak používány.

Bohužel chybí kritické hmotnostní zhodnocení ztrát při-

márně vsazeného olova a klejtu při hutnění stříbra v celém cyklu – hutnění rudy, shánění olova a rafinace stříbra. Údaje pro 13.–15. století se ztrácejí v mlze dohadů. Pokud však v kutnohorském revíru bylo v druhé polovině 16. století ročně hutněno 5–15 tisíc tun přebraných a upravených rud, kyzů a šlichů a odhadneme-li ztrátu primárního olova na 25 % v jednom hutním cyklu, pak by se při důsledném tavení stříbrných rud s olovem roční spotřeba tohoto kovu pohybovala okolo 50 tisíc tun.

Je otázkou, zda v okolních zemích bylo takovéto množství olova k dispozici. Není rovněž zanedbatelné, zda tehdejší doprava byla schopna tolik olova dopravit z hlavních středisek – Slezska a Korutan. Pro srovnání např. do Jáchymova bylo ročně dodáváno ve stejném století z ložisek Olovi a Stříbra asi 1–1,5 tisíc tun olova při srovnatelné, ne-li vyšší produkci stříbra (Kořan 1988). Po druhé světové válce se celosvětová spotřeba primárního olova pohybovala ročně okolo 2–3 milionů tun. V posledním desetiletí byla 2,5–3,5 milionů tun, dalších 6–7 milionů tun spotřeby připadalo na recyklovaný kov. Je tedy více než pravděpodobné, že při hutnění a rafinaci stříbrných rud byly uplatňovány i jiné technologické postupy koncentrace stříbra z rudy než obvykle uvažované tavení s olovem v šachtové peci.

SVĚDECTVÍ STRUSEK Z BRODSKÉHO REVÍRU

Metalurgické strusky uvnitř pece oddělují roztavený kov od plynů a chrání kov od reakcí s nimi. Složení strusek je produktem tavení nečistot a příměsí v užitkových minerálech, dále produktem tavení hlušiny (jaloviny) v rudě obsažené, přísad přidávaných do hutní vsázky, popela vzniklého z paliva a složek z rozpuštěné vyzdívky či výmazu pece. Metalurgické strusky obsahující vysoký podíl SiO_2 se označují jako silikátové. Hlavními složkami moderních metalurgických silikátových strusek jsou SiO_2 , Al_2O_3 , FeO a CaO . Základní chemickou vlastností těchto strusek je jejich bazicita:

$$b = \frac{\sum \text{MeO zásaditých}}{\sum \text{MeO kyselých}}$$

Zásadité oxidy jsou: FeO , MnO , MgO a CaO .

Kyselé oxidy jsou: SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3

(výpočet je ve hmot. % či hmot. jednotkách)

Zastoupení oxidů ve vzorci není pevně předepsáno, závisí spíše na konkrétním technologickém procesu, jehož produktem strusky jsou. Pro archeometalurgické strusky drahých a barevných kovů můžeme do výpočtu zařadit další báze – na příklad K_2O , PbO a ZnO či P_2O_5 mezi kyselé složky. Z hodnot bazicity (či kyselosti) strusky a z jejího chemického složení lze odvodit důležité fyzikální vlastnosti taveniny (teplota tání, měrná hmotnost, povrchové napětí, viskozita a elektrická vodivost). Vzorci i matematické modely pro výpočet uvedených vlastností jsou převážně empirické a jsou odvozeny z vlastností moderních stru-

sek. Poznání fyzikálních vlastností taveniny je důležitým prvkem při modelování technologických procesů. Proto je vhodné při chemické analýze strusek respektovat požadavky ČSN.

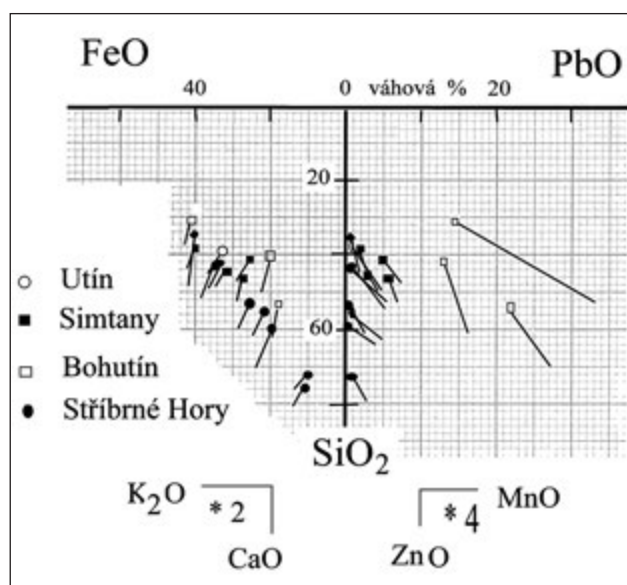
Rous et Malý (2004) publikovali chemické složení několika vzorků strusek od Stříbrných Hor a Utína (lokality č. 8). Předběžně časově zařadili strusky od Utína do intervalu let 1250–1350 a strusky od Stříbrných Hor do roku 1500–1650, kdy však ani zde není hutnictví ve starších dobách vyloučeno. Informaci o výzkumu malého hutniště v trati Grobl, lokalizovaného na meandru Sázavy mezi Stříbrnými Horami a Utínem nedaleko lokality č. 8, publikoval Rous (2007). Pravděpodobně krátkodobý provoz v této lokalitě klade na přelom středověku a novověku. Pro diskusi poskytla nepublikované analýzy těžkých kovů ze strusek z lokality Utín 8 Koišová (2007). Neúplné analýzy strusek z východního okraje osady Simtany (asi 1,5 km západně od ústí Pekelské štoly u Stříbrných Hor) publikovali Stránský et al. (2003), přičemž ale jimi uváděné obsahy Au jsou až o tři řády vyšší než u zlatých rud v revíru Jílové, takže jsou nejspíš nesprávné. Lokalitu archeologicky nedatovali. Podle Rousovy orientační klasifikace hutnišť v Brodském revíru (Rous 2003) se jedná o lokální hutniště lokalizované u ústí štoly, která byla v provozu snad koncem 15. století. Všechny zmíněné lokality jsou ve východní části Brodského rudního revíru mezi Příbyslaví a Pohledem.

Rous et Malý (2004) zjistili v základní tmavé sklovité hmotě strusek kostrovité krystaly fayalitu a rentgenograficky byl nalezen i křemen. Výraznější reliktů neprotavených minerálů nepopisují. Kapénky odmišleného kamínku jsou sulfidické. Je zajímavé a pro odhad redukčně – oxidačních poměrů v tavenině důležité, že nebyl nalezen vysokoteplotní FeO – wüstit. Fayalit a křemen byly rentgenovou diffrakcí nalezeny i ve struskách od Simtan (Stránský et al. 2003). Holub (2005a) se v recenzi práce Rous et Malý (2004) pokusil srovnat výsledky analýz strusek se souborem silikátových analýz hornin ze severní části moldanubika, převážně z území jihlavského a brodského revíru, které shromáždil Laštovička (1990) ve své zčásti publikované databázi. Toto srovnání poskytuje orientační informaci o chemickém složení hlušiny, která se spolu s rudou dostávala do pecí. Určitě by bylo vhodnější srovnávat chemické analýzy strusek přímo s analýzami hornin z nejbližšího okolí ložiska, zvláště hornin hydrotermálně alterovaných, obdobně jako analyzovali a interpretovali jeden profil v lomu Utín Dobeš et Malý (2001).

Ze srovnání chemických analýz hornin a strusek vyplynulo, že většina strusek od Stříbrných Hor padá do pole rul až nebulitických migmatitů či ortorul (viz též obr. 9). Od metamorfítů se strusky liší, vztaženo k obsahu SiO_2 , mírně vyšším podílem hliníku, vyšším poměrem Ca/Mg, dále vyšší železitostí a vysokým obsahem manganu. Obsahy alkálií jsou v průměru ve struskách nižší. Zřetelný je však relativně zvýšený obsah draslíku, i když obsah K_2O v rulách kolísá mezi 1,5 až 4,5 % hmot. Pro strusky je typický výrazně zvýšený poměr K/Na a rovněž výrazně zvý-

šeny jsou i obsahy rudních prvků. Zčásti je možné rozdíly přičíst na vrub hydrotermálním alteracím – zrudnění bylo uloženo v prokřemenělých, hydrotermálně alterovaných rulách a migmatitech. Živce hornin byly rozloženy a nahrazeny sericitem (zdroj části draslíku). Železo a další prvky rudních sulfidů přešly alespoň zčásti do strusek.

Soubor vzorků ze Stříbrných Hor představuje strusky většinou kyselé až velmi kyselé, což souvisí s proměnlivými obsahy SiO_2 a FeO (viz obr. 10). Vzorky s vysokým obsahem železa jsou téměř neutrální. Nejvyšší železitost a zároveň nejnižší kyselost mají dva vzorky ze Stříbrných Hor (SH A3 a A4) a vzorek z Utína. Snad lineární nepřímá závislost kyselosti a železitosti plyne z téměř konstantního zastoupení dalších hlavních kyslíčků – od 5 do 7 % hmot. Al_2O_3 , 0,5–1,5 % hmot. MgO a okolo 3 % hmot. CaO. Obsahy CaO pod 2 % hmot. mají jen dvě ex-



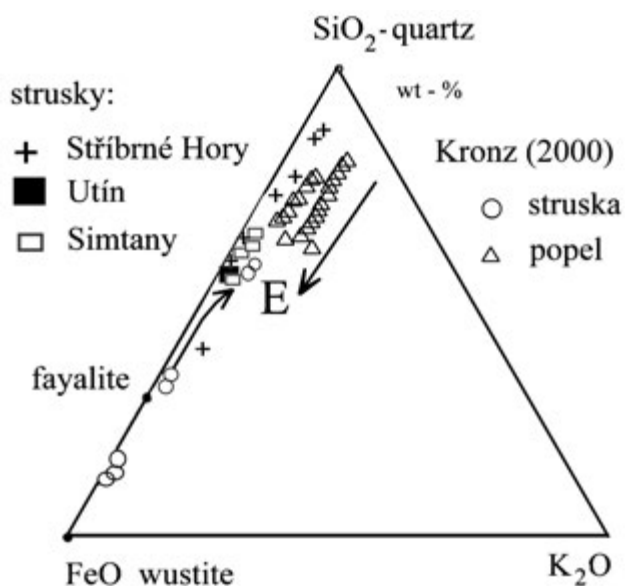
Obr. 9. Znázornění chemismu strusek grafickou metodou (Zavarickij 1950). Osa SiO_2 prezentuje bazicitu vzorků, osa FeO železitost. Další makrosložky – CaO (složení hlušiny a/nebo přidávání vápna) a K_2O (popel z dřevěného uhlí) jsou znázorněny vektorem, jehož působíštěm je bod diagramu FeO/ SiO_2 příslušné analýzy. Množství a poměr složek jsou patrné ze směru a velikosti vektoru. Váková množství PbO jsou vynesena v opačném směru než FeO a spolu s vektory poměru ZnO/MnO ilustrují specifiku technologického procesu – intenzitu pražení a tavení s přidáváním olova. Analýzy strusek brodského revíru jsou pro srovnání doplněny analýzami strusek od Bohutína u Příbrami (Ettler et al. 2009).

Fig. 9. Chemical composition of slags according Zavarickij (1950).

trémně kyselé strusky.

Strusky od Simtan (Stránský et al. 2003), po přepočtu neúplných analýz prvků na kyslíčnický, mají nižší rozptýlené hodnoty SiO_2 a FeO než strusky od Stříbrných Hor. Obsahy Al_2O_3 jsou o něco vyšší (8,5–11 hmot. %). Obsahy ostatních analyzovaných hlavních složek jsou obdobné jako v mírně kyselých struskách od Stříbrných Hor. Ana-

lýzy reprezentují strusky slabě kyselé až slabě bazické, značně železité. Strusky od Simtan, podobně jako od Utína, mají vyšší obsahy olova a zinku, převážně v prvních % (Utín: Pb 1,8–2,9 hmot. %, Zn 0,4–3,1 hmot. %; Simtany: Pb 1,7–9,1 hmot. %, Zn 1,7–4,1 hmot. %), než strusky od Stříbrných Hor, které obsahují oba tyto kovy v desetinách %. Uvádí se ještě průměr dvou analýz vzorků strusky od Stříbrných Hor s vysokou železitostí a s obsahem Pb 1,7 a Zn 3,4 hmot. %. Analýzy strusek, bez ohledu na lokalitu a stáří, tvoří v diagramu dvě větve či skupiny. První jsou analýzy ze Stříbrných Hor. Převážně kyselé strusky mají téměř lineární nepřímou závislost mezi kyselostí a železitostí, obdobnou jako mají horniny okolního krystalinika. Poměr K_2O a CaO se v nich pohybuje okolo 2/3, obsahy PbO jsou většinou pod 1%. Obsahy MnO a ZnO stoupají s klesající kyselostí a jejich poměr se pohybuje s poklesem



Obr. 10. Schematický fázový diagram systému SiO_2 - FeO - K_2O s vyznačením složení fayalitových strusek (kroužky) a popela z dřevěného uhlí (trojúhelníky). Šipky ukazují trendy k eutektické tavenině (Kronz 2000). Do tohoto diagramu jsou vyneseny vzorky strusek z Utína (plný čtverec), Stříbrných Hor (křížky) a Simtan (prázdné čtverce). Strusky s vysokou železitostí se soustřeďují v oblasti eutektika systému – teplotního minima taveniny.

Fig. 10. Schematic diagram of the system SiO_2 - FeO - K_2O (circle – fayalite slag, triangle – ash from the charcoal, filled square – slags from Utín, empty square – slags from Simtany, cross – slags from Stříbrné Hory).

kyselosti od 1/1 do 2/1.

Druhá skupina analýz jsou strusky slabě kyselé až neutrální ze všech tří lokalit. Mají vysokou železitost a vysoký poměr $K_2O/(Na_2O+K_2O)$ ve vzorcích, v nichž byl Na_2O stanoven. Protože obsahy Ca a Mg v těchto silně železitých vzorcích jsou obdobné jako u strusek první skupiny, není pravděpodobné, že by chemismus byl ovlivněn bazickými okolorudními horninami (na příklad horninami utínského

ultrabazika). Složení vzorků této druhé skupiny odpovídá bazické, fayalitové strusce. Poměr CaO a K_2O je variabilnější oproti první skupině. Obsahy PbO a ZnO v druhé skupině vzorků dosahují prvních procent. Poměr MnO a ZnO je rovněž variabilnější a vyznívá ve prospěch ZnO .

Z hlediska odhadu možných přísad do vsázky jsou zajímavé vysoké obsahy MnO – od 1,5 % hmot. u málo železitých strusek až po více než 3 % hmot. u silně železitých vzorků. Rous et Malý (2004) předpokládají původ Mn ze sfaleritu, který jako jediný sulfidický minerál rud obsahuje vedlejší až podstatná množství Mn . Při pokusu o přibližný výpočet složení vsázky ze složení strusek zjistíme, že sulfidy rud pravděpodobně nebyly jediným zdrojem tohoto prvku. Z modelových výpočtů plyne, že množství Mn obsažené v kyselých variantách strusek mohlo být dosaženo v případě, že před pražením sfalerit činil více jak 50 % vsázky. Takový model však nevysvětluje zvýšený poměr CaO/MgO ve struskách oproti hydrotermálně alterovaným horninám ve vsázce. Modelovými výpočty však nelze zjistit vliv opakovaného použití strusek ve vsázce na obsahy Mn . Nelze vyloučit, že část železa včetně doprovodného manganu byla do vsázky přidávána v podobě Agricoolových „kamenů železvců“ (Ježek et Hummel 2001). Možným zdrojem v blízkém a nedalekém okolí mohl být limonit z terciálních sedimentů u Pohledu, limonit ze zvětralých, kyzy bohatých, hydrotermálně alterovaných hornin či vzdálenější povrchově těžené železné rudy Ranského masivu (8–10 km od Stříbrných Hor) a konečně rudy z 16 km vzdáleného ložiska skarnových rud Budeč u Žďáru nad Sázavou. Z analýz těchto železných rud, které máme k dispozici z akcí geologického průzkumu (Holub 2005a, b), plyne, že jedinými dnes známými železnými rudami, které mohly jako přísada do vsázky poskytnout dostatek manganu a zároveň i zvýšit obsahy Ca , byly skarnové rudy od Budeče. Tyto rudy v primárním stavu obsahují hlavně pyroxeny, magnetit a železné kyzy („tvrdá ruda“). U povrchu jsou minerály rudy zčásti zvětřalé (tzv. měkká ruda, Krebs 1970).

Kvantitativně neodhadnutelný podíl CaO strusek může pocházet z karbonátů ručně vybírané rudniny. CaO zčásti pochází i z popela dřevěného uhlí. Mohlo být také vytavováno z výmazu pecí. Jeho část snad může pocházet z použitých kapelek a vyzdívek sháněcích pecí nasycených klejtem. Nelze však vyloučit ani jiné způsoby, např. přidávání vápence, čímž se mohla snižovat viskozita strusky a železo i měď byly vytěšňovány do kamínku. Opakovaným používáním strusky při tavbách mohl být zvýšen obsah MnO . Tento postup by však znamenal i zvyšování teploty potřebné k tavení strusky i vyšší spotřebu paliva. Navíc podle složení železářských strusek by CaO mělo být více, alespoň nad 6 % hmot. Poslední byly přidávány do vsázky šachtových pecí. Zvýšené obsahy P_2O_5 mohou v archeometalurgických struskách pocházet z různých zdrojů. Ettler et al. (2009) uvažují o pyromorfitu ($Pb_5(PO_4)_3Cl$), který se běžně vyskytuje ve svrchních zónách polymetalických ložisek. Dalším zdrojem mohou být použité kapelky. Draslík strusek pochází z větší části z popela dřevěného uhlí

použitého při hutnění.

DISKUSE – FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI STRUSKOVÉ TAVENINY

Na fyzikální vlastnosti roztavených strusek – zvláště teplotu tání, intenzitu protavení, měrnou hmotnost, viskozitu taveniny a zčásti i povrchové napětí – lze usuzovat z chemického a mineralogického složení strusek.

Měrná hmotnost: Měrná hmotnost strusek ze Stříbrných Hor a Utína se pohybuje okolo 2,40–2,50 g/cm³. Vzorky s vyšší železitostí mají také vyšší měrnou hmotnost. Vzhledem k tomu, že měrná hmotnost tekuté fáze je přibližně o 10% nižší než tatáž veličina fáze pevné, měly roztavené strusky dostatečný rozdíl měrných hmotností nutný pro gravitační diferenciaci nemísitelných tavenin (roztavené olovo podle čistoty 9–10,6 g/cm³, roztavený kamínek 4–5 g/cm³). Měrná hmotnost roztavených strusek byla také ovlivňována často hojnými bublinkami plynů.

Teplota roztavené strusky: Tavení strusek při zahájení tavby začínalo poměrně rychle. Ze sklářské praxe plyne, že reakce a tavení alkalických uhličitánů (soda, potaš) na hranicích se skelnými či křemennými zrny počíná již za teplot okolo 750 °C. Za obdobné teploty začínalo zřejmě i tavení alkalických složek popela z paliva – dřevěného uhlí – na kontaktu s prvotní vsázkou – „lehké“ strusky. Při pokračujícím tavení vsázky rudy a přísad vznikala řada lokálních eutektik a probíhaly endo- a exotermní chemické reakce mezi složkami vsázky, které lokálně měnily i teplotu taveniny. Vyneseme-li chemické analýzy strusek ze Stříbrných Hor, Utína a Simtan do ternárních diagramů silikátových tavenin (Eggers, Ruppert, Kronz 2000, Stuart 1983, Whitney 1989), zjistíme, že ke vzniku eutektické taveniny fayalitové strusky docházelo již při teplotě 850–900 °C. Zvážíme-li i teploty tavení vysokoteplotního FeS (pyrhotinu či troilitu – 1190 °C) a teploty jeho eutektik s vysokoteplotním komplexním sulfidem (Barton et Skinner 1982), zjistíme, že pro důkladné a téměř úplné protavení vsázky obsahující i křemen žiloviny a minerály hydrotermálně alterovaných hornin muselo být dosahováno teplot v rozmezí nejméně 1150–1200 °C, a to po dobu dostatečně dlouhou – podle Agricoly a Erckera zhruba 24 hodin (Ježek et Hummel 2001, Vitouš 1974). S takovými teplotami koinciduje i přítomnost kostrovitého fayalitu. Typy kostrovitých krystalů fayalitu ve vztahu k rychlosti tuhnutí strusky diskutuje Ettlér et al. (2009).

K vlivům způsobu pražení rudy na složení strusek: Manasse et Melini (2002) považují kutnohorské strusky z haldy u Vrbova Mlýna s vysokým obsahem síry a zinku za důkaz nedokonalého a nedostatečného pražení rudy. V diskusí a v závěru je jejich studie znehodnocena několika omyly, z nichž nejvýznamnější je předpoklad hutnění rudy s karbonátovou žilovinou. Po polovině 16. století většinu hutněných rud tvořily kyzy ze severních pásem, jejichž žilovina byla složena z křemene a hydrotermálně alterovaných minerálů okolních rud. Meziproduktem nemohlo být

podle složení strusek a sulfidických inkluzí rudní olovo, ale kamínek, zčásti měděný. Složení strusek svědčí o tom, že rudy byly do vsázky přidávány nepražené, nýbrž pouze vypálené (kalcinované). Vápník (vápenec?) byl přidáván pro snížení kyselosti strusky a dokonalejší odloučení kamínku. Bohužel při dosahovaných teplotách 1200–1300 °C byly strusky viskózní a s vysokým povrchovým napětím. Značná část sulfidů proto zůstala v oddělených drobných až mikroskopických kapénkách. Vychladlé strusky byly proto drceny ve stoupách a promývány. Získané šluchy kamínku byly samostatně hutněny.

Pražení bylo a je rozdělováno na mírné a ostré. Při mírném pražení jde hlavně o odstranění vlhkosti, krystalové vody, rozložení některých minerálů (na příklad uhličitánů) a dekrepitaci. Toto mírné pražení je vhodné označovat jako pálení či kalcinaci. Při pražení za vyšších teplot je z praženice odstraňována nadbytečná síra a další těkavé složky – As, Sb, Hg atd. Při tomto pražení vzniká vysokoteplotní sulfidický pevný roztok, který se rozkládá a oxiduje až za relativně vysokých teplot – okolo 900–1200 °C. Pro dobré odstranění škodlivých těkavin a oxidaci praženice bylo pražení několikrát opakováno. Odstranění zinku z praženice nemuselo být cílem, neboť Zn nepřechází ve větší míře do rudního olova či do kamínku. Naopak ZnO (stejně jako PbO a MnO), pokud je přítomen v prvých procentech, snižuje kyselost a viskozitu strusky. Praženec obsahují vysokoteplotní komplexní sulfidy a pyrhotin (Agricoly „*koláče taveného pyritu*“) je naopak dodatečným zdrojem energie. Oxidace S, Zn, Mn, Fe i dalších kovů, jejichž oxidy jsou nalézány ve starých struskách, je zdrojem (byť možná jen krátkodobým) zvýšení teploty taveniny až k teplotě kolem 1400 °C. Což byl bezpochyby vítaný přínos k rychlejšímu odloučení olova se stříbrem a kamínku od roztavené strusky.

Viskozita: Viskozita roztavené strusky v podstatě klesá s rostoucí teplotou taveniny a rovněž klesá s její rostoucí bazicitou. Obecně kyselé strusky za stejné teploty jsou viskóznější než strusky bazické. Výpočty indexu viskozity poskytují jen orientační poměrové číslo a jsou zatíženy obdobnými problémy jako výpočty bazicity. Hlavně postrádají experimentální potvrzení pro archeometalurgické objekty obsahující až prvé desítky procent PbO, ZnO, procenta MnO, P₂O₅ a alkálií při vysokých obsazích železa v různé oxidační formě. To se týká i matematických modelů viskozity strusek, neboť staré strusky bývají silně proplyněné a často obsahují i pevné částice. V případě kyselých až velmi kyselých strusek ze Stříbrných Hor byla jejich viskozita pravděpodobně natolik vysoká, že na příklad při 1200 °C byly jen málo pohyblivé. U kyselých strusek vznikajících při tavení kyžů v Goslaru popisuje Ercker, že strusky, které při tavení kyžových rud nevytékaly, byly shrabovány z pece „*až se zableskl kov*“ (Vitouš 1974). Podle Agricoly byly ihned dávány k dalšímu tavení v sousední peci se zcela či částečně uzavřeným ústím (Ježek et Hummel 2001). Na druhé straně uváděná hojnost bublinek plynů zvyšovala tekutost strusek. V případě dvou odchylných analýz strusky – velmi kyselá a kyselé – na jednom vzorku (A2) se lze

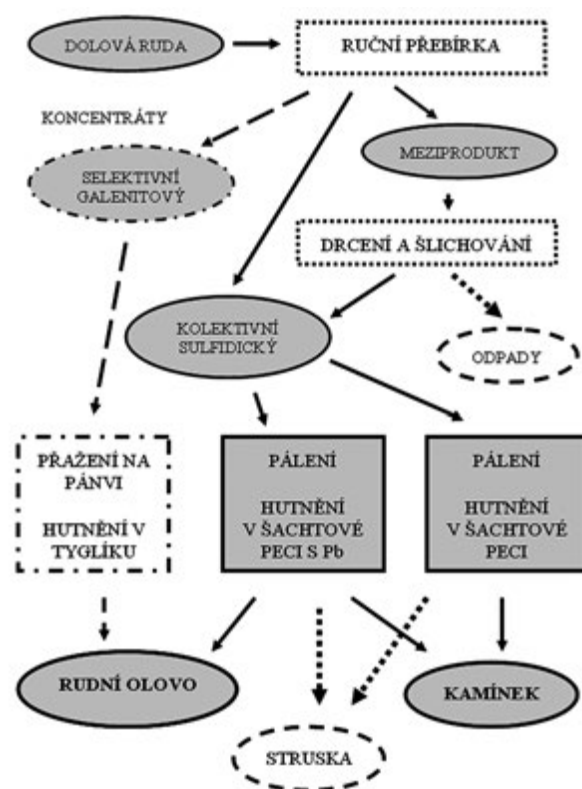
z dosud provedených prací jen dohadovat, zda jde o nedokonale protavené kyselé rudniny či o likvační diferenciaci taveniny. Neutrální až slabě bazické strusky s vysokým obsahem železa byly dostatečně tekuté a málo viskózní i pro spojování kapének redukovaného kovu a kamínku.

Povrchové napětí: K posouzení povrchového napětí ve starých struskách nám chybějí experimentální údaje. Na jeho velikost (s přihlédnutím k viskozitě) můžeme soudit jen nepřímě z množství a velikosti inkluzí – kapének kovu, kamínku a plynových bublinek ve strusce. Obecně nízké povrchové napětí (a viskozitu) mají v moderních struskách taveniny s obsahem CaO nad 10 hmot. %, avšak za teplot nedosažitelných v malých šachtových pecích vytápěných dřevěným uhlím. Ve středověkých struskách úloha CaO mohla být (podle sklářských zkušeností) zastupována PnO , ZnO a snad i MnO .

POZNÁMKY K TECHNOLOGII PRAŽENÍ A HUTNĚNÍ

Poměrně nízké obsahy olova v části strusek z Brodského revíru jsou zajímavým technologickým problémem. Obsahy Pb se v železitých struskách (bez ohledu na lokalitu) pohybují mezi 1,5–4,1 hmot. %, ojediněle dosáhly 9,1% hmot. (Simtany). Ve skupině kyselých strusek od Stříbrných Hor se obsahy Pb pohybují většinou pod 1 % hmot. Vysoké obsahy olova v hutní vsázce zanechávají své stopy ve strusce – obsahy PbO dosahují až prvé desítky procent (Vitouš 1974, Ströbele et Markl 2008, Ettlér, Červinka, Johan 2009). Ve Vitoušově překladu L. Erckera se lze setkat s tím, že všechny rudní průby na Ag při zkoušení dávají strusky, které jsou velmi bohaté olovem a zároveň vtahují do sebe něco stříbra (Vitouš 1974). U taveb nicméně nebylo podstatné, zda vsázka byla primárně bohatá olověnou rudou, či do ní bylo přidáváno olovo a klejt. Množství olova ve strusce také závisí na tom, zda bylo strusky málo v poměru ke vsazené rudě a k získanému kovu, jak se lze přesvědčit modelovým výpočtem hmotové bilance. Ovšem při přidávání olova k rudě v několikanásobně vyšším váhovém poměru, než byla váha rudy, by měly být staré strusky (obvykle chudé vápníkem) bohaté olovem. Zvyšování obsahu olova ve strusce může být i důsledkem opakovaného používání strusek ve vsázce a tím i růstu absolutního obsahu olova v ní.

Vezmeme-li v úvahu Kořanův údaj o přidávání čtyřicetinásobku olova k váze rudy (a olovo nebylo recyklováno), dostáváme se minimálně do zajetí logistického problému. Při předpokládaném hutnění 200–300 tisíc tun přebrané rudy za 150–180 let vychází dle Kořana roční spotřeba okolo 50 tisíc tun olova (Kořan 1988). Při polovičním poměru olovo/ruda a ztrátách olova v jednom hutním cyklu okolo 25 % vychází roční spotřeba olova na Českomoravské vrchovině okolo 5 tis. tun. Protože obsahy olova ve struskách brodského revíru jsou nízké a protože nelze očekávat extrémně nízké ztráty olova při hutnění, je možným řešením poohlédnutí se po jiné technologii, než je tavení vytěže-



Obr. 11. Schéma úpravy a hutnění polymetalických rud v Brodského revíru.
Fig. 11. Processing and smelting of the polymetallic ores from Havlíčkův Brod ore district.

né rudy s olovem. Analyzované strusky pocházejí z dob, v nichž v brodském revíru již převažovala těžba primárních sulfidických rud nad těžbou rud zvětralých. Rudy byly postupně ručně rozbíjeny na velikost lískového ořechu a při tom přebírány. Podle naší znalosti rud z brodského revíru mohl být vybírán téměř čistý galenit. Hmotový výnos čistého galenitového koncentrátu byl pravděpodobně nízký. Tento koncentrát mohl být hutněn v malé peci či tyglících s přidáváním tavidel jednoduchým způsobem. Produktem bylo rudní olovo; odpad – struska – byl přidáván do vsázky šachtové pece.

Druhým, ruční přebírkou produkovaným, pravděpodobně také nejběžnějším typem byl komplexní galenit-sfaleritový koncentrát. Ten obsahoval i proměnlivá množství pyritu, pyrhotinu, arzenopyritu a dalších minerálů. Měl velmi proměnlivé složení a byl samostatně hutněn po vypálení (mírném pražení) nejspíše jen s mírným přidáváním klejtu a snad i „kamenů železinců“. Ekonomickým produktem tavení bylo opět rudní olovo a nejspíše i kamínek – tzv. struskový kámen. Archeometalurgickým pozůstatkem druhého procesu jsou železité, fayalitové strusky s procentovými obsahy olova, zinku a manganu. Stříbro obsahující struskový kámen byl dále zpracováván, a to i souběžným tavením vytekle strusky ve vedlejší peci s přidáváním „koláčů taveného pyritu“ (Hoover et Hoover 1912). Pro výrobu měděného kamínku rudy ve východní části revíru obsahovaly

málo mědi. Pyrit-pyrhotinové rudy pro tento účel mohly být získávány např. na lokalitě mezi Pohledem a Dlouhou Vsí.

Starí huťmířtí byli obvykle i prubíři a podle Erckero-vých zmínek i zručnými počtáři (Vitouš 1974). Zřejmě do-kázali stanovit množství stříbra a olova v rudě či praženci. Podle zjištěných obsahů řídili vsázku tak, aby ztráty stříbra do strusky byly co nejnižší. Olovo a klejt byly tedy při-dávány podle potřeby, nikoliv podle předpisu či zvyklos-ti. Závěrečným korektivem kovnatosti rudního olova bylo roztavené čisté olovo v předpecí, v němž se vyšší než po-žadované obsahy stříbra ředily a případné již vzniklé krys-taly stříbra rozpouštěly a oddělovaly tak od mědi a dalších kovů obsažených ve vytékajícím nístějovém olovu. Krysta-ly ostatních kovů spolu s oxidy byly z roztaveného olova shrabovány a později samostatně zpracovávány.

Pro původ kyselých strusek s nízkým obsahem olova (pod 1 % hmot.) nabízí řešení práce T. Eggerse et al. (Eg-gers et al. 2000). Tito autoři se zabývali struskami obdob-ného chemického a mineralogického složení pocházejících ze středověkého hutnění měděných, mědi a stříbrem nepři-liš bohatých kyzových rud z Harzu. Dospěli k závěru, že fayalitové strusky vznikly hutněním nepražných, železem bohatých rud za teplot 1140–1200 °C. Na základě slože-ní sulfidů likvací oddělených a uzavřených ve struskách uzavírají, že produktem hutnění byl Cu-kamínek, který byl zpracováván na jiné, stříbro a měď získávající lokalitě.

V našem případě kyselá struska ukazuje na to, že ve Stří-brných Horách byly hutněny jednak meziprodukty zbýva-jící po ručním třídění rud, jednak ručně nerozdružitelné okoložilné hydrotermálně alterované horniny, obsahující převážně pyrit a v menší míře další rudní minerály. Nejspí-še byly tyto rudy drceny ve stoupách (příp. rudních mlý-nech) a vsázkou byly hrubozrnné šluchy. Proto se strusky z těchto vsázek svým složením značně podobají horninám krystalinika. Rovněž mohly být hutněny i šluchy vzniklé zpracováním starších strusek, neboť cílovým meziproduk-tem nebylo rudní olovo, ale struskový kámen či kamínek s relativně malým obsahem mědi, jak ukazuje složení sulfi-dických inkluzí ve struskách.

ZÁVĚR

Podle chemického složení lze dosud analyzované strus-ky z východní části brodského revíru (Rous et Malý 2004, Stránský et al. 2003, Koišová 2007) rozdělit do dvou sku-pin. V první skupině jsou strusky ze všech dosud studova-ných lokalit. Jsou mírně kyselá až mírně bazická, s vysokým poměrem železa k ostatním bázím. Tyto strusky obsahují Pb a Zn v procentech. Obsah K_2O je v prvních procentech. Mineralogicky zjišťovaný fayalit stejně jako pozice v ternárním diagramu $FeO-SiO_2-K_2O$ ukazují na to, že se jedná o typické fayalitové strusky svým složením blízké eutek-tiku systému. Tyto strusky jsou nejpravděpodobnější pro-duktem hutnění komplexního polymetalického koncentrátu získaného ruční přebírkou a/nebo i další fyzikální úpravou dolové rudy. Obsahy Zn ve struskách ukazují na to, že kon-

centrát nebyl před hutněním intenzivně pražen, pravděpo-dobně byl jen vypálen. Olovo (kov i kyslíčnick – klejt) bylo do hutní vsázky přidáváno v malé míře. Vhodných vlast-ností strusky, zvláště nižší viskozity a nižšího povrchového napětí taveniny, nutných pro odlučení a spojování kapé-nek kovu a pro gravitační diferenciaci, bylo dosahováno přidáváním železo obsahujících složek – starých „těžkých“ železových strusek či železo obsahujících rud. Produktem tohoto postupu bylo jak rudní olovo, tak i kamínek s nízkým obsahem mědi.

Druhou skupinou jsou strusky ze Stříbrných Hor, větši-nou značně kyselá a méně železitá než strusky předchozí skupiny. Obsahy Pb a Zn v nich jsou pod jedno procento. Podle pozice průměrných bodů těchto strusek v ternárním diagramu $FeO-SiO_2-K_2O$ lze soudit, že složení hutní vsázky bylo značně vzdálené od eutektika systému. Tyto strusky jsou nejspíše produktem hutnění vsázky, jejíž hlav-ní složkou byl koncentrát vzniklý fyzikální úpravou zrud-něných okoložilných hornin. Užitečným produktem byl pravděpodobně struskový kámen či mědi chudý kamínek. Protože pro produkci kamínku byla nutná přítomnost síry v tavenině, byl koncentrát pražen jen natolik, aby vznikl vysokoteplotní pyrotin a hlavně komplexní vysokopeční sírník, koncentrátor stříbra a „prekursor“ kamínku. Z ka-mínku mohlo být poté získáváno stříbro několika způsoby (Vitouš 1974).

Celkový technologický postup úpravy a hutnění polyme-talické rudy obsahující galenit s tetradritem, sfalerit, pyrit, pyrotin a arzenopyrit (v převážně křemenné žilovině) byl pravděpodobně rozrůzněn do více postupů (viz obr. 11). Dobývání stříbrné rudy bylo nákladné, dovážené olovo drahé, spotřeba dřeva v dolech a hutích vysoká. Proto se z ekonomických důvodů zpracovávala ruda diferencovaně podle jejího makroskopického vzhledu a složení.

Dolové rudy byly, jak svědčí výsledky vzorkování sta-rých prací v kutnohorském revíru, již pod zemí přebírány a tříděny. Na povrchu následovalo ruční rozbíjení kusové rudy postupně až na velikost lískových oříšků a vybírání relativně čistých kousků galenitu. Tento selektivní galeni-tový koncentrát byl samostatně hutněn. Vzhledem k malým objemům týdenní produkce a dostatečným obsahům stříbra byl tento koncentrát nejspíše hutněn prubířskými postupy v tyglících. Strusky a snad i úlomky tyglíků se zbytky strus-ky a drobnými kapénkami kovu byly přidávány do vsázky v šachtových pecích. Produktem hutnění selektivního kon-centrátu bylo „rudní“ či „bohaté“ olovo, které mohlo ob-sahovat více stříbra než 0,3–0,6 % Ag hmot. požadovaných pro shánění. Strusky či další odpad z tohoto typu hutnění nebyl zatím archeologicky identifikován. Strusky by měly obsahovat Pb a Zn až v prvních desítkách procent.

Převážně sulfidické úlomky rudy byly rovněž vybírány a je možné je označit jako kolektivní sulfidický koncen-trát. Odpad z ruční přebírky byl meziproduktem, který byl drcen ve stoupách a „na mokré cestě“ byl z něj získáván jemný kolektivní koncentrát. Do stoup putovala přímo i ru-da s vtroušenými, ručně neoddělitelnými sulfidy. Kolektiv-

ní sulfidický koncentrát byl hutněn v šachtových pecích. Před hutněním byl jen mírně pražen či spíše „*odkouřen*“ (vypálen, kalcinován). Cílem tohoto mírného pražení bylo vysušení koncentrátu, dekrepitace plynokapalných uzavřenin, odstranění síry nepotřebné pro vznik komplexního vysokoteplotního sulfidu (Fe, Cu, Ni, Zn, Ag)S a odstranění arzenu a tím snížení ztrát drahého kovu do míšni. K rozkladu tohoto komplexního sulfidu docházelo při teplotách okolo 900–1100 °C. Oxidace síry a některých kovů v koncentrátu obsažených (Zn, Mn, část Fe) byla vítaným dodatkovým zdrojem tepelné energie.

Pokud kolektivní koncentrát obsahoval i galenit, byl v šachtové peci hutněn s mírným přidáváním olova a klejtu (PbO). Produktem tohoto hutnění bylo jednak rudní olovo, jednak kamínek s mírným obsahem mědi. Vhodných vlastností strusky (viskozita, povrchové napětí) bylo dosahováno v tomto případě přidáváním pražených kyzů a železem bohatých oxidických rud. Odpadem z tohoto postupu jsou silně železité fayalitové strusky, složením blízké eutektiku systému SiO₂-FeO-K₂O. Obsahy dalších makrosložek jsou oproti moderním struskám nízké a poměrně konstantní. Výjimkou je již zmíněný K₂O, pocházející převážně z popela dřevěného uhlí. Tyto strusky mají procentové obsahy Pb, Zn a Mn. Zvýšené obsahy P₂O₅ ve struskách svědčí o hutnění rud těžných v dosahu oxidačních pochodů (pyromorfit?).

Pokud sulfidický koncentrát byl téměř bez galenitu, byl hutněn cíleně k produkci kamínku, bez přidávání olova do vsázky. Strusky z tohoto postupu jsou většinou kyselé, silně křemité, s obsahy Pb a Zn pod 1 % hmot. Vysoká kyselost strusek však ukazuje na vysokou viskozitu. Ta neumožňovala dokonale spojování likvací oddělených kapének kamínku. Roztroušený kamínek zůstával ve strusce a mohl být získáván šlichováním ve stoupách rozdrčených strusek.

Výroba rudního olova přímo ze selektivního galenitového koncentrátu, dále výroba rudního olova a kamínku z komplexního sulfidického koncentrátu získaného úpravou žiloviny a konečně produkce kamínku ze sulfidického koncentrátu bez silného primárního pražení rudy byla složitější a pracnější než prosté hutnění veškeré rudy s olovem. Komplexní přístup však snižoval ztráty stříbra do strusky, snižovala se i spotřeba dováženého olova a stále dražšího dřeva, neboť pro produkci kamínku stačila teplota taveniny v rozmezí 1150–1200 °C. Pro sledování vývoje a změn hutního procesu v čase je nutné vyčkat, až bude archeologicky zpracováno a datováno více hutnišť v revíru.

PODĚKOVÁNÍ

Výzkum byl podpořen grantem MK DE07P04OMG008. Podnětem k napsání této stati byla diskuse s dr. Hrubým a dr. Lunou při vernisáži výstavy v jihlavském muzeu počátkem roku 2010 nad artefakty a zbytky zpracovávané rudy z lokality Cvilínek.

ZUSAMMENFASSUNG

Im Beitrag wird die Bearbeitung der Daten von historischen sowie modernen Schürfen, zum Abbau und zur primären Edelmetallproduktion in ausgesuchten tschechischen Erzrevieren präsentiert. Sie umfasst die Berechnung der Erzvorräte, wobei die Ausgangsdaten auch einer kritischen Exaktheitsanalyse unterzogen wurden, und dann noch, diesmal aufgrund historischer Quellen, auch chronologisch aufgelöst werden mussten. Trotzdem sind die Ergebnisse in den einzelnen Erzrevieren mit variablen Ordnungszahlen zu bezeichnen und als solche dürfen sie nicht fusioniert werden. Denn auch die Ergebnishistogramme sind eigentlich nur als ein Notbehelf zu betrachten.

Meist wurden die Nachprodukte der mit dem Silberbergbau verbundenen Metallurgie untersucht, nämlich die Schlacken. Nach der chemischen Zusammensetzung sind die bisher analysierten Schlacken vom östlichen Rand des Erzreviers Deutschbrod in die zwei Gruppen zu teilen (Rous et al. 2004, Stránský et al. 2003, Koišová 2007). Die erste Gruppe stellen Schlacken mit Pb-, Zn- und K₂O Gehalten von XXX Prozent und mehr dar. Diese Schlacken sind wahrscheinlich als der Produkt der Verhüttung des komplexen sulfidischen Konzentrats zu bezeichnen. Die Zn-Gehalte deuten darauf hin, dass das Konzentrat kaum einem intensiven Röstvorgang unterworfen wurde. Blei oder Bleiglätte, scheint es, wurde dem Verhüttungsraum im Schachtofen nur wenig zugegeben. Das Produkt dieses Prozesses ist Herdblei und der sog. Stein mit niedrigem Cu-Gehalt. Die zweite Gruppe der Schlacken (Fundstelle Stříbrné Hory) ist meist durch einen niedrigen Fe-Gehalt charakterisiert. Die Pb- und Zn-Gehalte liegen unter 1 %. Diese Schlacken sind wahrscheinlich Produkte der Verhüttung des aufbereiteten Konzentrats aus den vererzten Negengesteinen, wobei das Schlussprodukt, das weiter metallurgisch aufbereitet wurde, vielleicht der Kupferarme Stein (Lech) ist.

LITERATURA

- ANNEN C., BLUNDY J. D., SPARKS R. S. J. (2005): The Genesis of Intermediate and Silicic Magmas in Deep Crustal Hot Zones. – *Journal of Petrology*, 47: 505–539.
- BAMBAS J. (1990): Březohorský rudní revír. – Hornická Příbram ve vědě a technice. Příbram.
- BARTON P. J. et SKINNER B. J. (1982): Stability of the Sulfide Minerals. – In: *Geologija gidrotermalnych rudnyh mestorozhdenij*, Mir, Moskva, 288–327.
- BERNDT J., KOEPKE J., HOLTZ F. (2005): An Experimental Investigation of the Influence of Water and Oxygen Fugacity on Differentiation of MORBat 200 Mpa. – *Journal of Petrology*, 46: 135–167.

- BÍLEK J. (1985): Historický přehled dolování v kutnohorském revíru do založení závodu RD Kutná Hora.– In: ORASKÝ F. et al. (1985): Tisíc let kutnohorského dolování a mincování. Kutná Hora, 21–51.
- BÍLEK J. (2000a): Kutnohorské dolování. 1. Grejfské žilné pásmo. Kuttna, Kutná Hora.
- BÍLEK J. (2000b): Kutnohorské dolování. 2. Roveňské žilné pásmo. Kuttna, Kutná Hora.
- BÍLEK J. (2000c): Kutnohorské dolování. 4. Hloušecké a Sipecké žilné pásmo. Kuttna, Kutná Hora.
- BÍLEK J. (2000d): Kutnohorské dolování. 5. Staročeské žilné pásmo. Kuttna, Kutná Hora.
- CANCAREVIC M., ZINKEVICH M., ALDINGER F. (2006): Assessment of the Ternary Cu-Pb-O System. – Archive International Journal of Materials Research, 10: 879–887.
- ČECH F. et HAK J. (1979): Tetrahedrite high in silver, zinc and cadmium from Jihlava, Czechoslovakia. – Čas. Mineral. Geol., 24 (1): 83–87.
- DINGWELL D. B., BREARLEY M., DICKINSON J. E. Jr. (1988): Melt densities in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system and the partial molar volume of tetrahedrally-coordinated ferric iron in silicate melts. – Geochimica et Cosmochimica Acta, 52: 2467–2475.
- DOBEŠ P. et MALÝ K. (2001): Mineralogie polymetalických rudních výskytů ve střední části havlíčkobrodského revíru. – Vlastiv. Sbor. Vysočiny, sect. natur., 15: 51–85.
- DUBE R. K. (2006): Extraction of Lead from Its Ores by the Iron-Reduction Process: A Historical Perspective. BNET – CBS, http://findarticles.com/p/articles/mi-qa5348/is_200610/ai_n21400433/?tag=content;coll
- EGGERS T., RUPPERT H., KRONZ A. (2000): Change of copper smelting techniques during medieval times in the Harz-Mountains (Germany). – In: RAMMLMAIR et al. [eds.]: Applied Mineralogy. Balkema – Rotterdam, 971–974.
- 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. University of Oxford. – Archaeometry, Volume 51 Issue 6, 987–1007.
- HOLUB M. (2005a): Několik poznámek ložiskového geologa ke sborníku Těžba a zpracování drahých kovů – sídelní a technologické aspekty. – Mediaevalia Archaeologica, 6: 391–409.
- HOLUB M. (2005b): Nakolik mohly chudé, stříbro obsahující rudy zajímat prospektory v polovině 13. století? – Archeologické rozhledy, LVII: 573–580.
- HOOVER H. C. et HOOVER L. H. (1912): Georgius Agricola, De Re Metallica. Translated from the first latin edition 1556. Salisbury House, London.
- JEŽEK B. et HUMMEL J. (2001): Jiřího Agricoly Dvanáct knih o hornictví a hutnictví, Praha.
- KOLEKTIV (2003): Rudné a uranové hornictví České republiky. 645 str., ANAGRAM. Ostrava.
- KOLEKTIV (2010a): Phase Diagrams & Computational Thermodynamics – <http://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/solder.html>
- KOIŠOVÁ E. (2007): Vliv historické hutnické činnosti na životní prostředí (středověká metalurgie stříbra v havlíčkobrodském rudním revíru). – Ms. [Bakalářská práce, UJEP Olomouc. Nepublikovaný rukopis].
- KOŘAN J. (1988): Sláva a pád starého českého rudného hornictví. Hornická Příbram ve vědě a technice, zvláštní tisk.
- KREBS M. (1970): Železářství na Žďársku 1350–1886.
- KRONZ A. (2000): Self-mixing melt compositions in fayalitic slags – a key in understanding early metal production, Applied Mineralogy. – In: RAMMLMAIR et al. [eds.]: Applied Mineralogy. Balkema – Rotterdam, 1005–1008.
- LAŠTOVIČKA Z. (1990): Chemismus rulových hornin v centrální části Českomoravské vrchoviny. – Vlastiv. Sbor. Vysočiny, sect. natur., 9: 275–285.
- MALÝ K., HOUZAR S., ŠTELCL J. (2010): Ryzí stříbro z Helenína (jihlavský rudní revír). – Acta Rer. Natur., 8: 55–58.
- MANASSE A. et MELINI M. (2002): Archaeometallurgic slags from Kutná Hora. – N. lb. Miner. Mh., 2002 (8): 369–384.
- NALDRETT A. J. (1989): Sulfide Melts – Crystalization Temperatures, Solubillitese in Silicate Melts and Fe, Ni and Cu Parttioning. – In: Ore Deposition Associated with Magmas. – Review in Economic Geology, 4: 5–31.
- RÖDDER E. (1983): Likvacía silikatnych magm. – In: YODER, H. S. [ed.]: Evolucia izverženných porod (The Evolution of the Igneous Rocks), Mir, Moskva, 24–66.
- ROUS P. (2003): Stříbrnorudné hornictví na Havlíčkobrodsku od 13. do 17. století. – Archeologia technica, 15: 49–58.
- ROUS P. (2007): Povrchové stopy zpracování stříbrné rudy v poloze Grobl na katastru obce Utín. – Stříbrná Jihlava 2007, 216–227.
- ROUS P. et MALÝ K. (2004): Průzkum terénních stop po zpracování polymetalických rud na Havlíčkobrodsku.– In: NOVÁČEK K. ([ed.]: Těžba a zpracování drahých kovů – sídelní a technologické aspekty. – Mediaevalia Archaeologica, 6: 121–144.
- STRÁNSKÝ K., BUCHAL A., WINKLER Z. (2003): Simtany u Havlíčkova Brodu – stopy po těžbě a hutnickém zpracování stříbrných rud. – Archeologia technica, 14: 21–26.
- STUART D. B. (1983): Obrazovanie kremnezemnych kalcievych steklovatych porod. – In: YODER H. S. [eds.]: Evolucia izverženných porod (The Evolution of the Igneous Rocks), Mir, Moskva, 332–380.
- STRÖBELE F. et MARKL G. (2008): Mineralogical and Geochemical Analysis of Medieval Lead-Silver Smelting Slags from Wiesloch near Heidelberg, Germany. Meeting DMG 2008, Universität Tübingen.

- ŠTEFAN V. (2010): Několik otázek i poznámek čtenáře sborníku *Antiqua Cuthna* 2, 2006, k článku „Pokus o srovnání modelové produkce stříbra v hlavních revírech Českého masivu s obsahy olova v sedimentech šumavských jezer“. – Vlastivědný sborník Kutnohorský, 4: 141–149.
- VANĚK V. et VELEBIL D. (2007): Staré hutnictví stříbra. – *Stříbrná Jihlava 2007*: 216–227.
- VITOUŠ P. (1974): Lazar Ercker, *Kniha o prubířství*. Praha.
- VURM K. (1971): Technologický vývoj hutě. In: Kolektiv – Jubilea příbramských Kovohutí. Kovohutě n. p. Příbram a Oblastní muzeum Podbrdská. Zvláštní tisk.
- WHITNEY J. A. (1989): Origin and Evolution of Sillicic Magmas. In: *Ore Deposition Associated with Magmas*. – Review in *Economic Geology*, 4: 188–201.
- WIKIPEDIA (2010): The open Encyclopedia. <http://www.wikipedia.org/>
- ZAVARICKIJ A. N. (1950): Uvedenie v petrochemiju izveržených gorných porod. Moskva.