

Fázové složení artefaktů po Cu-Zn-Pb metalurgické aktivitě ze Smetanovy ulice v Jablonci nad Nisou (Česká republika)

Phase composition of artefacts after a Cu-Zn-Pb metallurgical activity from the Smetanova Street in Jablonec and Nisou (Czech Republic)

ZDENĚK DOLNÍČEK^{1)*}, JANA ULMANOVÁ²⁾ A LUBOŠ VRTIŠKA¹⁾

¹⁾Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice;

*e-mail: zdenek.dolnicek@nm.cz

²⁾Volmanova 2001, 250 88 Čelákovice

DOLNÍČEK Z, ULMANOVÁ J, VRTIŠKA L (2025) Fázové složení artefaktů po Cu-Zn-Pb metalurgické aktivitě ze Smetanovy ulice v Jablonci nad Nisou (Česká republika). Bull Mineral Petrolog 33(2): 212-235. ISSN 2570-7337

Abstract

Slags and fragments of metallurgical crucibles with remnants of baked batch, originating from a newly discovered locality in the Smetanova Street in the town of Jablonec nad Nisou, were studied using an electron microprobe. A rich phase composition was found. The remnants of baked batch contain metallic droplets composed of copper or Cu-Zn alloys with variable compositions, both often enclosing also inclusions of lead. These metal droplets are enclosed in a matrix formed by a Pb-rich glass, willemite, hardystonite, zincite, tenorite, cuprite and Pb-oxides. Slags have always a hemi-crystalline structure and contain silicate glass, spinelides (gahnite, franklinite, spinel, magnesioferite, cuprospinel, thermoerogenite, magnetite), plagioclase ($An_{68-97}Ab_{0-25}Or_{1-17}Cu-fs_{0-8}Slw_{0-1}$), K-feldspar ($Or_{54-77}Ab_{10-18}An_{9-22}Cu-fs_{0-8}Cn_{0-3}Slw_{0-1}$), leucite, Ca-rich pyroxene, quartz, an unidentified Ca-Al-Fe-Mg silicate phase, zincite, tenorite, cuprite, Pb-oxides, Cu-S phases (anilite, spionkopite, geerite, digenite/roxbyite, djurleite), thiospinels (polydymite, fletcherite), sphalerite, lead, Cu-Zn alloys, copper, and remnants of (un)burnt coal. The used crucibles are common goods composed of quartzose fireclay. We suggest that the studied artifacts originated during a modern (<150 years) non-professional metallurgical activity focused largely to re-melting of metallic copper and brass. Heating of charged crucibles was realized in direct contact with burning coal. The aim of the studied metallurgical activity is not clear, it could be (i) a small hand-crafted workshop processing metal waste and producing small articles undemanding to alloy composition; (ii) an experimental hobby focused on practical learning of the metallurgical properties of the used metals, sulfides or alloys, or (iii) a crime-related activity aimed to prevent the identification of stolen artefacts made from non-ferrous metals.

Key words: *archaeometallurgy, Cu-Zn metallurgy, brass, slags, phase composition, chemical composition*

Obdrženo 30. 9. 2025; přijato 4. 12. 2025

Úvod

V červenci 2022 zaznamenali první dva autoři předloženého pojednání v drobném příležitostném výkopu ve Smetanově ulici ve městě Jablonec nad Nisou přítomnost artefaktů po zároveň zpracování barevných kovů. Místo nálezů leží v blízkosti křižovatky s ulicí Nad Mlýnem. Výkop byl situován na jihozápadní straně ulice ve svahu na okraji přilehlé parcely, těsně vedle chodníku. V profilu výkopu byla v jeho spodní části zastížena hrubozrnná zvětralina granitů krkonošsko-jizerského plutonu (perg), jež byla prostá antropogenních artefaktů. Hojně artefakty po metalurgické činnosti byly zastíženy výhradně v nejsvrchnější vrstvě výkopem odkrytého profilu (obr. 1). Mocnost kulturní vrstvy kolísala mezi 20 - 30 cm a zmenšovala se směrem do svahu. Vedle úlomků světle červených cihel (s významným podílem hrubé zvětraliny hrubozrnných granitů) byly její hojnou součástí i nepravidelné kusy strusek o maximální velikosti až 12 cm a až 10 cm velké zlomky použitých metalurgických kelímků. Jak strusky, tak fragmenty metalurgické keramiky byly na povrchu místy

povlečeny nápadně zelenými výkvěty supergenních fází (obr. 2, 3). Tento nález je zajímavý s ohledem na to, že oblast Jablonce n. Nisou nepředstavuje lokalitu, v níž by se v minulosti významněji těžily či zpracovávaly rudy barevných kovů. Z toho důvodu jsme artefaktům odebraným z této lokality věnovali bližší pozornost a podrobili je detailnějšímu látkovému studiu pomocí elektronové mikrosondy s cílem pokusit se zjistit další informace o jejich možném stáří a původu. Výsledky tohoto studia jsou obsahem předloženého článku.

Materiál a metodika

Vzorky pro výzkum byly odebrány na lokalitě autory této práce v letech 2022 a 2023. Barevné mikrofotografie byly pořízeny pomocí mikroskopu Keyence VHX-X1 s digitální kamerou Keyence VHX-7100 a funkcí skládání obrazu. Kolekce vybraná pro detailnější studium fázového složení čítala 10 vzorků a zahrnovala jak typické strusky, tak zlomky metalurgických kelímků s připečenými zbytky vsázky na jejich vnitřní straně. Vzorky byly řezány dia-

mantovou pilou a z vhodných odřezků byly zhotoveny (Geopreparáty s.r.o. Bratislava) nábrusy (10 ks) a 1 leštěný výbrus. Dokumentace preparátů v odraženém světle byla provedena na odrazovém polarizačním mikroskopu Nikon Eclipse ME600.

Následně byly všechny preparáty potaženy uhlíkovým filmem o tloušťce 30 nm a studovány na elektronové mikroskopě Cameca SX-100 v laboratoři Mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze. Na přístroji byly pořízeny snímky ve zpětně odražených elektronech (BSE), provedena identifikace jednotlivých fází pomocí energiově disperzních (EDS) spekter a kvantitativně měřeno chemické složení vybraných fází ve vlnově disperzním (WDS) modu. Při bodových analýzách kyslíkatých fází bylo použito urychlovací napětí 15 kV, elektronový svazek o průměru cca 0.7 μm (spinelidy a další oxidické fáze), 2 μm (krystalické silikátové fáze), respektive 5 μm (sklovina) a proud svazku 5 nA (sklovina), 10 nA (krystalické silikáty), respektive 20 nA (spinelidy a další oxidické fáze). V analýzách skloviny byly měřeny obsahy Al, Ba, Ca, Cl, Cr, Cu, F, Fe, K, Mg, Mn, N, Na, Ni, P, Pb, S, Si, Sr, Ti, V a Zn, ve spinelidech a dalších oxidech Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Si, Ti, V a Zn, v pyroxenech, willemitu a hardystonitu Al, Ba, Ca, Cl, Cr, Cu, F, Fe, K, Mg, Mn, N, Na, Ni, P, Si, Sr, Ti, V a Zn, v žilcích a leucitu Al, Ba, Ca, Cl, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Mg, Mn, N, Na, P, Rb, Si, Sr a Zn. Použité analytické čáry a standardy: Al_2O_3 (AlK α), albit (NaK α), almandin (AlK α , FeK α , SiK α), antimonit (SbL α), apatit (PK α , CaK α), baryt (BaL β), BN (NK α), celestin (SK α , SrL β), Co (CoK α), Cr_2O_3 (CrK α), Cs-sklo (CsL α), diopsid (MgK α), halit (ClK α), hematit (FeK α), chalkopyrit (CuK α), LiF (FK α), Ni (NiK α), Rb-Ge sklo (RbL α), rodonit (MnK α ,

sanidin (AlK α , KK α , SiK α), TiO_2 (TiK α), V (VK α), vanadin (PbM α), wollastonit (CaK α , SiK α) a zinkit (ZnK α). Při bodových analýzách kovů a sulfidů bylo použito urychlovací napětí 25 kV, proud svazku 20 nA a průměr elektronového svazku 0.7 μm . Použité standardy a analytické čáry: albit (NaK α), Ag (AgL α), Au (AuM α), baryt (BaL α), Bi_2S_3 (BiM β), CdTe (CdL α), Co (CoK α), Cr (CrK α), CuFeS_2 (CuK α , SK α), FeS (FeK α), GaAs (GaL α), Ge (GeL α), HgTe (HgL α), InAs (InL α), Mn (MnK α), NaCl (ClK α), NiAs (AsL β), Ni (NiK α), PbS (PbM α), PbSe (SeL β), PbTe (TeL α), sanidin (KK α), Sb_2S_3 (SbL α), Sn (SnL α) a ZnS (ZnK α). Získaná data byla korigována na koincidence P-Ca, Na-Zn, Ag-Cd a Sb-As. Měřicí časy na píku se pohybovaly mezi 10 a 30 s, měřicí čas každého pozadí trval polovinu času měření na píku. Načtená data byla přepočítána na obsahy prvků vyjádřené v hm. %, s použitím standardní PAP korekce (Pouchou, Pichoir 1985). Obsah kyslíku v kyslíkatých fázích byl dopočten ze stechiometrie. Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou uvedeny v níže prezentovaných tabulkách chemických analýz, byly ve všech případech pod mezí stanovitelnosti (obvykle mezi 0.05 a 0.1 hm. %, v případě F a některých dalších těžších prvků kolem 0.2 hm. %).

Některé supergenní fáze byly identifikovány i pomocí Ramanovy spektroskopie za použití disperzního spektrometru DXR (Thermo Scientific) spojeného s konfokálním mikroskopem Olympus. Podmínky měření: zvětšení objektivu 10 \times , použitý laser 532 nm, doba expozice 1 s, celkový počet expozic 1200, nastavený výkon laseru 8 mW, použitá apertura 50 μm pinhole, velikost měřené stopy 0.7 μm . Spektrometr byl kalibrován pomocí softwarově řízené procedury za využití emisních linií neonu (kalibrace vlnočtu), Ramanových pásů polystyrenu (kalibrace frek-



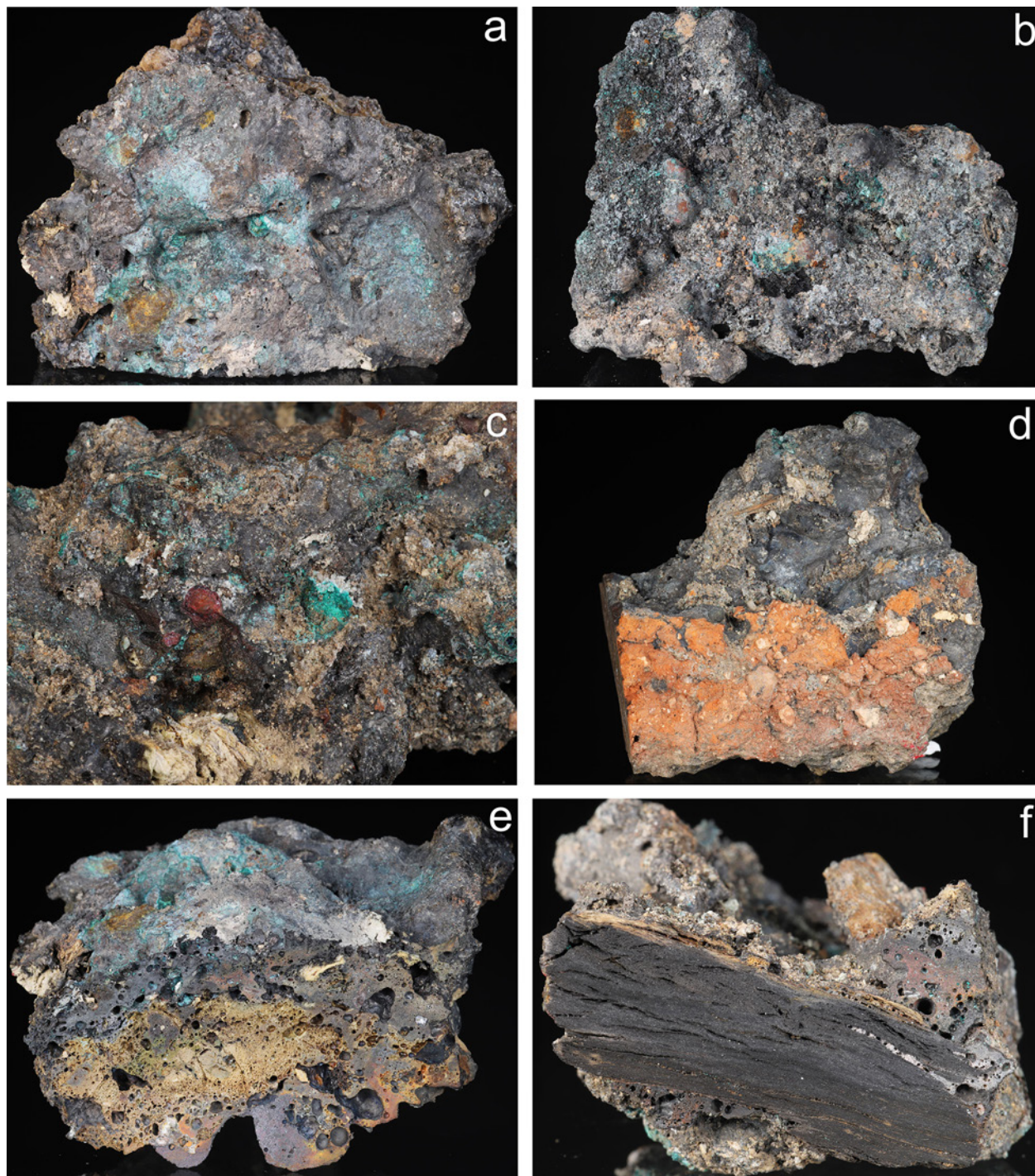
Obr. 1 Nálezová situace studovaných artefaktů. a - celkový pohled na výkop s výskytem artefaktů v tmavé svrchní části odkrytého profilu, b - detail tmavé svrchní vrstvy s výskytem strusek a zlomků metalurgické keramiky. Stav v červenci 2022, snímky J. Ulmanová.

vence laseru) a standardizovaného zdroje bílého světla (kalibrace intenzity). Získaná spektra byla následně pomocí obslužného softwaru Omnic 9 automaticky porovnána s referenčními spektry minerálů v interní databázi přístroje.

Jak je v publikacích obdobného zaměření většinou obvyklé, nazýváme jednotlivé zjištěné krystalické fáze mineralogickými názvy, i když se o minerály v současném pojetí definice nejedná.

Charakteristika zjištěných artefaktů

Blíže bylo studováno celkem 10 vzorků. Šest z nich (JBS-1, -2, -3, -4, -8 a -10) je tvořeno struskou, další čtyři (JBS-5, -6, -7 a -9) pak reprezentují zlomky metalurgických kelímků se zbytky spečené náplně.

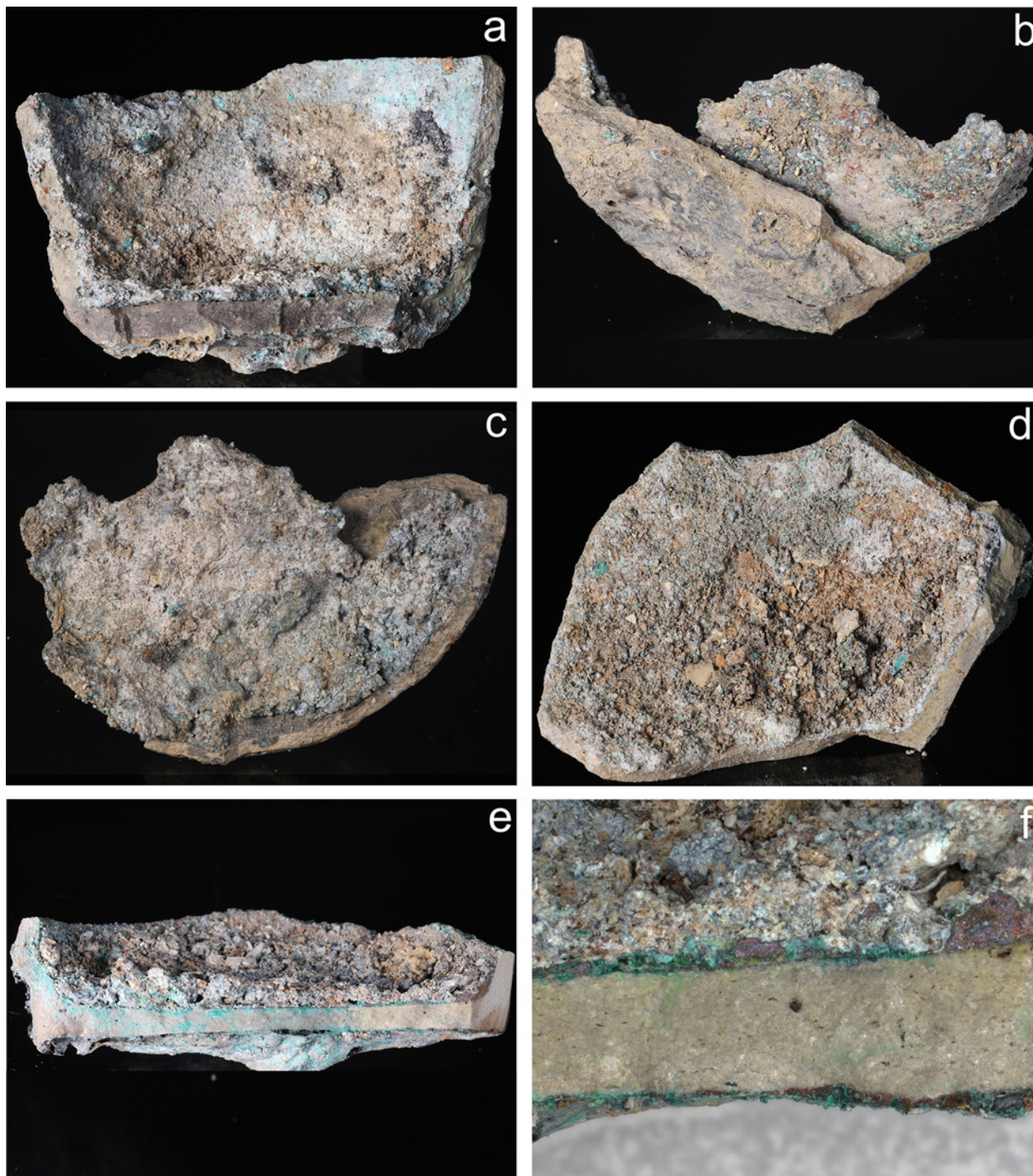


Obr. 2 Makroskopický vzhled studovaných vzorků strusek. a - vnější povrch vzorku strusky s výkvěty sekundárních fází mědi, vzorek JBS-1, rozměr vzorku 85 × 50 mm. b - vnější povrch vzorku strusky s měděnými kapkami a béžovými popelovými částicemi, vzorek JBS-8, rozměr vzorku 100 × 90 mm. c - sférická kovová kapka lemovaná červenými oxidačními produkty, vzorek JBS-4, šířka záběru 55 mm. d - partie strusky s připečenou cihlou, vzorek JBS-2, rozměr vzorku 70 × 65 mm. e - nehomogenní bublinatá struska na příčném řezu vzorkem, bělavé domény na povrchu strusky jsou zcela vyhořelé kousky uhlí, vzorek JBS-1, rozměr vzorku 75 × 40 mm. f - nespálený kus uhlí zatavený ve strusce, vzorek JBS-D, rozměr vzorku 40 × 25 mm. Snímky L. Vrtiška.

Strusky a vsázka kelímků

Vzorky strusek dosahují velikosti až 8×10 cm (obr. 2). Ve všech případech jde o kusy nepravidelného tvaru, silně porézní a s četnými zatavenými kousky popela ze zcela shořelého uhlí. Na povrchu strusek je běžně zachován původní stavený povrch, zatímco na struskách připečené částice uhelného popela jsou bělavé až béžové a matné, nepevné, neprosklené (obr. 2b-e). Ojedinelě

jsou na povrchu strusek patrné sférické kapky silně zoxidovaného kovu měděně červené barvy, pokrytého temně červenými křehkými oxidačními produkty (obr. 2a-b). Povrch vzorků strusek je často lokálně pokryt zelenavými práškovitými supergenními produkty (obr. 2a-f). Na čerstvém lomu jsou všechny strusky barevně nehomogenní, sklovitého vzhledu, skelně lesklé (obr. 2e). Místa jsou ve struskách na řezných plochách přítomny malé neostře



Obr. 3 Makroskopický vzhled zlomků metalurgických kelímků. a - zlomek kelímku se zbytky vsázky uvnitř a struskou polepeným vnějším povrchem dna, vzorek JBS-5, rozměr vzorku 85×50 mm. b - pohled na vnější povrch dna kelímku a odchlípnutý slítek vsázky uvnitř kelímku, vzorek JBS-6, rozměr vzorku 80×55 mm. c - pohled na slítek vsázky na dně kelímku, vzorek JBS-6, rozměr vzorku 80×55 mm. d - popelové částice uvnitř kelímku, vzorek JBS-A, rozměr vzorku 100×65 mm. e - příčný lom dnem kelímku, na povrchu vsázky jsou zcela vyhořelé kousky uhlí a na vnějším povrchu dna nálepy strusky, vzorek JBS-9, rozměr vzorku 79×27 mm. f - detail příčného lomu dnem kelímku, stavená vsázka v horní části snímku, vzorek JBS-9, tloušťka dna kelímku 5 mm. Snímky L. Vrtiška.

ohraničené domény červené barvy, jež někdy obsahují i kuličky měděně červeného kovu. Ojedinele byl v jednom vzorku zaznamenán i silně rozpraskaný černý úlomek nespáleného uhlí o velikosti 2×0.5 cm (obr. 2f). Jen některé vzorky strusek slabě reagují na neodymový magnet, jenž je vzorky strusek místy slabě přitahován.

Všechny detailněji studované úlomky metalurgických kelímků (obr. 3) obsahovaly na dně připečené zbytky původní vsázky, která má na povrchu bělavou (obr. 3a-c), místy i zelenou barvu, na povrchu práškovitý vzhled (zčásti v důsledku poprášení jemnými popelovými částicemi; obr. 3d-f) a mocnost až 0.5 cm. Na řezu je tato spečená hmota nehomogenní, porézni (obr. 3e,f), místy s obsahem drobných kovových kuliček měděně či zlatoluté barvy.

Podrobnější studium na mikrosondě ukázalo mnohem jednodušší fázové složení vsázky z kelímků než strusek, přičemž prakticky všechny fáze identifikované ve vsázce jsou přítomny i ve struskách (tab. 1). Strusky mají vždy hemikrystalickou strukturu a obsahují křemen, sklovinu, spinelidy, plagioklas, K-živec, leucit, pyroxeny, willemit, neidentifikovanou silikátovou fázi Ca-Al-Fe-Mg, zinkit, tenorit, kuprit, oxidy Pb, thiospinely, sfalerit, Cu-S fáze, olovo, slitinu Cu-Zn a měď. Spečená vsázka z kelímků je rovněž hemikrystalická a obsahuje sklovinu, willemit, hardystonit, zinkit, tenorit, kuprit, oxidy Pb, olovo, slitinu Cu-Zn a měď. Níže jsou podrobněji charakterizovány zjištěné fáze.

Křemen je vzácně přítomen ve strusce JBS-1 ve formě různě velkých soliterních zrn (o velikosti až 1 mm) korodovaných taveninou, či shluků drobných zrn vzniklých korozi větších zrn (obr. 4a). Je jedinou neprotavenou (reliktní) fází ve studovaných struskách.

Sklovina je zpravidla převažující fází ve studovaných vzorcích strusek. Vytváří základní hmotu, v níž jsou uloženy krystaly krystalických fází. V BSE obraze je charakteristická její nehomogenní stavba (obr. 4a-c). Časté jsou gradientové textury, dané rostoucí, respektive snižující se koncentrací určitého prvku (či prvků) v sousedství nerostavených zrn křemene, vykrystalovaných novotvořených fází (obr. 4a-c), či natavených stěn kelímků. Sklovina strusek je většinou nedevitifikovaná, místy však už odskeněná, krupičkovitého vzhledu.

Podrobně bylo studováno chemické složení skloviny ze strusek; celkem bylo pořízeno 50 bodových WDS analýz. Reprezentativní výběr analýz je uveden v tabulce 2 a graficky jsou variace v chemismu skloviny strusek ilustrovány na obrázku 5. Chemické složení je značně proměnlivé, a to jak v rámci jednoho kusu strusky, tak i u různých vzorků. Složení skloviny strusek je generálně silikátové, s koksavými obsahy Cu, Zn a/nebo Pb. Obsahy SiO_2 se pohybují mezi 41.1 a 70.9 hm. %, Al_2O_3 7.6 - 22.2 hm. %, FeO 0.3 - 24.6 hm. %, CaO 0.2 - 22.1 hm. %, MgO 0.0 - 10.9 hm. %, ZnO 0.0 - 14.0 hm. %, CuO 0.0 - 25.2 hm. %, PbO 0.0 - 6.9 hm. %, MnO 0.0 - 0.4 hm. %, Na_2O 0.0 - 2.4 hm. %, K_2O 0.3 - 8.1 hm. %, P_2O_5 0.0 - 1.1 hm. %, TiO_2 0.0 - 2.2 hm. %, SO_3 0.0 - 0.5 hm. %. Korelace mezi obsahy jednotlivých prvků většinou neexistují nebo jsou jen naznačeny, s velkým rozptylem datových bodů. V případě Fe, Mg a Ca je pro většinu dat naznačen nepřímý úměrný vztah vůči obsahům SiO_2 (obr. 5b). V případě Al, Na a K lze pozorovat slabý přímo úměrný vztah vzhledem k obsahům SiO_2 (obr. 5a,c,d).

Sklovina ze vsázky v kelímcích je jen minoritní komponentou, jež navíc často obsahuje drobné krystalicity. Detailněji analyzována byla proto jen v jednom z metalurgických kelímků (JBS-6). Její chemické složení (tab. 2) je výrazně odlišné od skloviny strusek. Má olovnato-křemičité složení, s obsahy SiO_2 34.1 - 40.7 hm. %, PbO 41.3 - 49.6 hm. %, Al_2O_3 7.9 - 9.4 hm. %, ZnO 3.4 - 4.1 hm. %, CuO 1.0 - 2.0 hm. %, FeO 0.9 - 1.2 hm. %, K_2O 0.8 - 1.3 hm. %, TiO_2 0.7 - 0.9 hm. %, CaO 0.3 - 0.4 hm. %, Na_2O 0.2 - 0.3 hm. %.

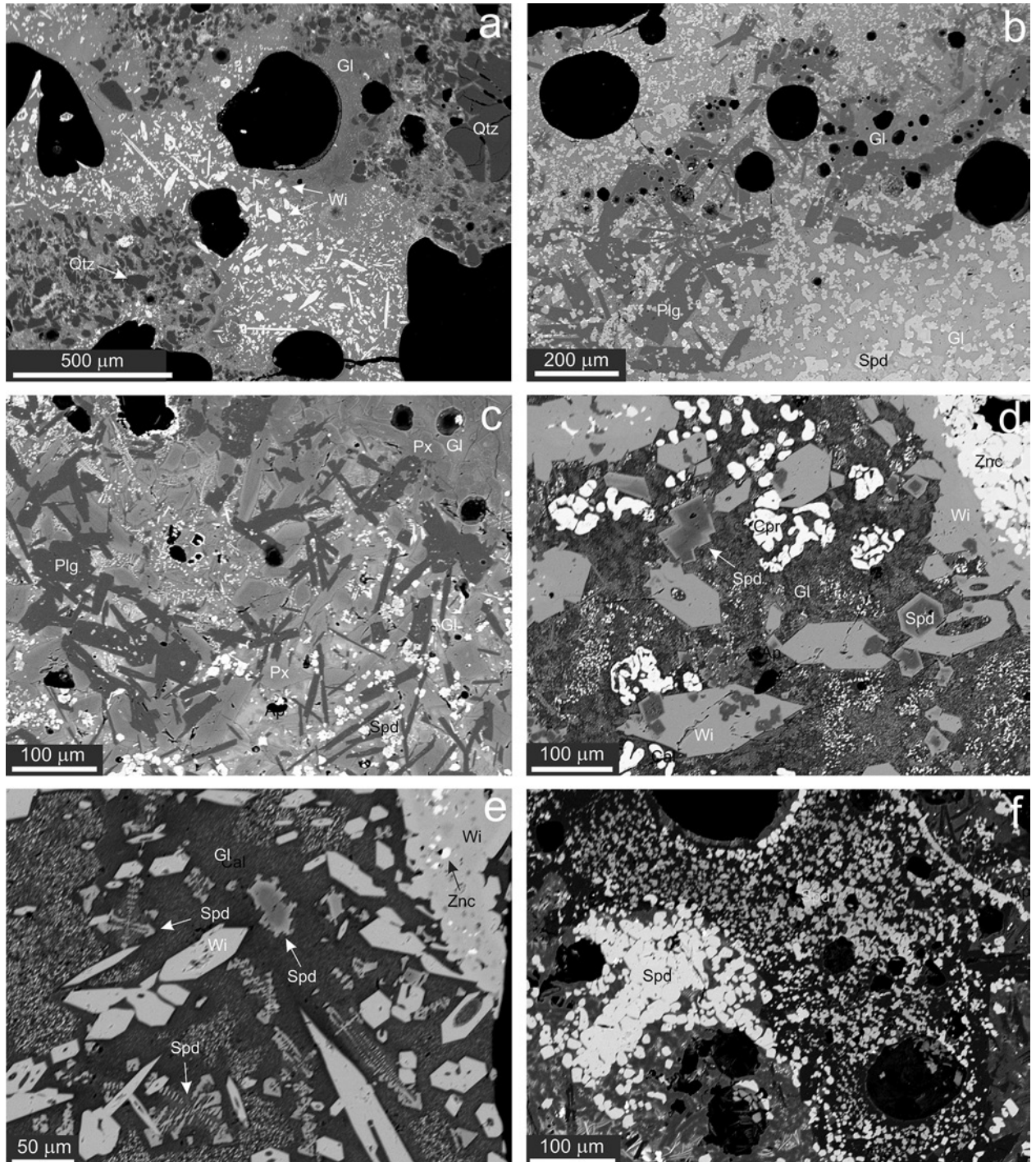
Spinelidy jsou nejčastější krystalickou fází ve všech vzorcích strusek, zatímco ve vsázce kelímků se vyskytly jen ojedinele (tab. 1). Vytvářejí většinou izolované izometrické, automorfně omezené krystaly čtvercového či trojúhelníkového průřezu, uložené ve sklovině buď jednotlivě, nebo ve shlucích (obr. 4b-f). Místy byly pozorovány drobné dendritické výrůstky rostoucí z rohů spinelidových krystalů (obr. 4e), ojedinele se vyskytly ve sklovině jen dendrity spinelidu rostlé do stran v pravých úhlech (obr. 4e). V hustě nahloučených shlucích je omezení jednotlivých zrn spinelidů až xenomorfní (obr. 4f). Zajímavé je výrazné nahloučení spinelidů okolo původního povrchu struskových kusů (obr. 6a). Jednotlivé krystaly či zrna do-

Tabulka 1 Fázové složení studovaných vzorků strusek a vsázky v kelímcích (tučně jsou zvýrazněny hlavní komponenty).

Vzorek	Typ	Zjištěné primární fáze
JBS-1, -1a	struska	sklovina , pyroxen, willemit , plagioklas, K-živec, křemen, polydymit, fletcherit, sfalerit, Cu-S fáze, slitina Cu-Zn, olovo, oxidy Pb, gahnit , franklinit, spinel, magnezioferit, zinkit, tenorit, kuprit
JBS-2	struska	sklovina , plagioklas, K-živec, willemit , hardystonit, zinkit, kuprit, gahnit , franklinit
JBS-3	struska	sklovina , willemit , měď, tenorit, kuprit, zinkit, oxidy Pb
JBS-4	struska	sklovina , pyroxen, plagioklas, willemit , slitina Cu-Zn, gahnit , franklinit, spinel, magnezioferit, kuprospinel, zinkit, kuprit
JBS-5	vsázka	sklovina , willemit , slitina Cu-Zn, měď, olovo, oxid Pb, zinkit , tenorit, kuprit
JBS-6	vsázka	sklovina , willemit , kuprit , měď, olovo
JBS-7	vsázka	sklovina , willemit , hardystonit, měď, zinkit , tenorit, kuprit, olovo, oxid Pb
JBS-8	struska	sklovina , willemit , plagioklas, slitina Cu-Zn, olovo, gahnit , franklinit, kuprospinel, thermoaerogenit, oxid Pb, kuprit
JBS-9	vsázka	sklovina , willemit , slitina Cu-Zn, měď, kuprit , gahnit
JBS-10	struska	sklovina , plagioklas, K-živec, leucit, nepojmenovaná Ca-Al-Fe-Mg silikátová fáze, gahnit, franklinit, spinel, magnezioferit, kuprospinel, magnetit, kuprit

sahují velikosti typicky do 50 μm , výjimečně až 100 μm . Vyskytují se ve sklovině buď samostatně, nebo asociují s plagioklasem, pyroxeny, leucitem, Cu oxidy, zinkitem a willemitem. Patří k nejstarším fázím. V BSE obraze jsou spinelidy jednak homogenní (obr. 4b), jednak zonální (obr. 4c-e), přičemž v druhém případě bývají jádra krystalů tmavší (bohatší Al a Mg) než jejich okraje (bohatší Fe a Zn). Hranice mezi růstovými zónami bývají ostré či rozplývavé (difuzní).

Chemické složení spinelidů bylo podrobně studováno na základě 96 bodových WDS analýz, jejichž reprezentativní výběr je v tabulce 3. Zjištěná variabilita chemismu spinelidů je velmi široká. Ideální vzorec spinelidů lze psát AB_2O_4 , kde v pozici *A* jsou zpravidla dvojjvalentní kationty a v pozici *B* většinou trojjvalentní kationty. Hlavními kationty v pozici *B* jsou buď Al (0.03 - 1.91 *apfu*; báze přepočtu 4 atomy kyslíku a 3 kationty na vzorcovou jednotku) nebo Fe^{3+} (0.04 - 1.97 *apfu*) a jen ve stopách jsou v části



Obr. 4 Stavba a fázové složení studovaných artefaktů na BSE snímcích. a - kompozičně variabilní sklovina (Gl) s krystaly willemitu (Wi) korodující zrna křemene (Qtz), vzorek JBS-1. b - nehomogenní sklovina s krystaly plagioklasu (Plg) a spinelidů (Spd), vzorek JBS-8. c - minoritní sklovina s tabulkovitými krystaly plagioklasu, pyroxenů (Px) a spinelidů, vzorek JBS-4. d - partie strusky s automorfními krystaly willemitu, zonálními krystaly spinelidů, devitrifikovanou sklovinou a kupřitem (Cpr), přiléhající k doméně bohaté těžkými kovy, tvořené zinkitem (Znc), vzorek JBS-1. e - krystaly spinelidů s výrůstky v rozích a dendrity spinelidů v sousedství krystalů willemitu, vzorek JBS-1. f - dva kompozičně odlišné druhy spinelidů (tmavší bohatší Al, světlejší bohatší Fe), vzorek JBS-1. Všechny snímky Z. Dolníček.

Tabulka 2 Příklady chemického složení skloviny ze strusek (Str), ze vsázky kelímků (Vs) a stěny kelímku (K). Obsahy oxidů v hm. %. b.d. - pod mezí stanovitelnosti

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Typ	Str	Str	Str	Str	Str	Str	Str	Str	Str	Str	Vs	Vs	Vs	K
Vzorek	JBS-10	JBS-10	JBS-1	JBS-5	JBS-1	JBS-8	JBS-10	JBS-1a	JBS-4	JBS-4	JBS-6	JBS-6	JBS-6	JBS-4
SO ₃	b.d.	0.06	0.54	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.06	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
P ₂ O ₅	0.20	0.20	0.33	0.05	0.25	0.34	0.54	0.14	b.d.	0.08	0.05	b.d.	b.d.	0.07
SiO ₂	41.08	45.72	46.77	49.72	50.04	53.19	59.73	61.26	67.97	70.85	34.13	35.24	40.04	54.46
TiO ₂	1.37	1.15	1.18	0.88	1.52	0.75	1.13	0.27	0.65	1.95	0.71	0.73	0.80	0.49
Al ₂ O ₃	9.25	8.07	10.70	10.35	13.57	10.49	17.37	10.42	22.24	15.30	7.92	7.95	9.39	37.20
V ₂ O ₃	0.11	b.d.	0.24	b.d.	0.13	0.09	0.08	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
MgO	0.81	9.94	2.11	b.d.	5.80	0.92	1.12	0.34	1.20	0.83	0.21	b.d.	b.d.	0.80
CaO	5.99	22.11	8.52	1.20	11.76	4.41	2.98	3.89	0.22	0.61	0.30	0.33	0.41	0.24
MnO	0.18	0.10	0.37	b.d.	0.16	0.09	b.d.	b.d.	b.d.	0.08	b.d.	b.d.	b.d.	0.08
FeO	3.96	5.61	1.63	1.80	7.34	1.48	3.13	1.01	2.89	2.53	0.86	0.98	1.24	2.63
ZnO	7.66	1.31	14.02	11.50	0.60	4.05	0.56	5.69	0.10	b.d.	4.03	4.00	3.37	0.13
CuO	25.24	5.25	9.03	12.62	5.04	19.12	3.23	9.63	b.d.	0.23	1.29	0.96	1.37	b.d.
PbO	1.90	b.d.	0.44	6.90	0.27	0.56	1.19	2.43	b.d.	b.d.	49.63	48.36	41.25	b.d.
Na ₂ O	0.30	0.52	1.03	0.66	0.45	0.66	1.25	2.38	0.41	0.34	0.20	0.19	0.34	0.25
K ₂ O	2.46	0.41	2.39	4.61	2.88	3.80	8.07	3.27	4.33	6.81	0.79	0.91	1.29	2.69
F	b.d.	b.d.	0.17	0.17	0.10	0.21	b.d.	0.10	b.d.	0.17	0.27	0.26	0.24	0.12
Celkem	100.51	100.45	99.47	100.46	99.91	100.16	100.38	100.83	100.07	99.78	100.39	99.91	99.74	99.16

Tabulka 3 Příklady chemického složení spinelidů (Ghn - gahnit, Fra - franklinit, Spl - spinel, Mgf - magnezioferit, Csp - kuprospinel, Tag - termoerogenit, Mgt - magnetit) ze studovaných strusek. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základ 4 atomů kyslíku a 3 kationtů. b.d. - pod mezí stanovitelnosti. A/AF = Al/(Al+Fe³⁺), F/FF = Fe²⁺/(Fe²⁺+Fe³⁺)

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fáze	Ghn	Ghn	Ghn	Ghn	Ghn	Ghn	Ghn	Ghn	Fra	Fra	Fra	Fra	Fra	Fra
Vzorek	JBS-8	JBS-10	JBS-1	JBS-1	JBS-9	JBS-1	JBS-10	JBS-4	JBS-1	JBS-1	JBS-8	JBS-8	JBS-4	JBS-1
SiO ₂	1.00	0.48	0.38	0.71	0.59	b.d.	b.d.	0.30	b.d.	0.80	0.60	0.61	0.24	0.24
TiO ₂	0.36	2.24	3.55	0.78	0.26	0.45	0.10	3.07	0.89	2.86	5.79	1.03	1.63	0.83
Al ₂ O ₃	50.12	39.95	25.35	37.34	52.17	25.59	49.82	43.54	6.22	20.90	17.46	10.98	16.64	20.74
Cr ₂ O ₃	0.13	b.d.	b.d.	b.d.	0.13	b.d.	0.41	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.10	b.d.	0.07
Fe ₂ O ₃	4.53	13.72	28.03	22.93	1.71	38.97	11.72	8.39	60.24	33.34	33.11	50.92	43.80	42.44
MgO	1.09	0.56	0.17	8.22	0.22	5.07	6.59	0.68	4.72	0.43	1.04	1.72	1.92	4.31
CaO	0.10	b.d.	b.d.	0.15	0.04	0.06	b.d.	0.09	b.d.	0.08	0.06	0.05	0.19	0.08
MnO	0.09	0.15	0.32	0.24	b.d.	0.13	0.10	0.09	0.21	0.16	0.27	0.23	b.d.	0.12
FeO	2.21	0.31	0.00	1.56	1.26	4.97	0.00	1.49	9.44	0.00	0.23	2.09	0.65	6.82
CoO	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.08	0.08	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.07	b.d.	b.d.
NiO	0.17	0.09	0.52	b.d.	0.53	0.27	1.09	b.d.	0.08	0.50	0.45	0.23	0.08	0.20
ZnO	38.79	39.98	35.31	23.29	40.52	20.51	18.56	41.73	14.42	29.57	33.45	16.09	30.77	21.65
CuO	1.85	2.96	6.27	2.80	1.64	4.10	12.78	1.05	2.45	10.31	7.35	15.54	3.74	1.96
Celkem	100.44	100.44	99.90	98.02	99.07	100.20	101.25	100.43	98.67	98.95	99.82	99.68	99.66	99.46
Si	0.031	0.016	0.013	0.022	0.018	b.d.	b.d.	0.010	b.d.	0.029	0.022	0.023	0.009	0.008
Ti	0.008	0.055	0.093	0.018	0.006	0.011	0.002	0.073	0.025	0.077	0.157	0.029	0.044	0.021
Al	1.814	1.525	1.046	1.378	1.908	1.003	1.725	1.633	0.272	0.885	0.743	0.478	0.707	0.841
Cr	0.003	b.d.	b.d.	b.d.	0.003	b.d.	0.010	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.003	b.d.	0.002
Fe ³⁺	0.105	0.334	0.738	0.540	0.040	0.975	0.259	0.201	1.679	0.901	0.900	1.416	1.188	1.098
Mg	0.050	0.027	0.009	0.384	0.010	0.251	0.289	0.032	0.261	0.023	0.056	0.095	0.103	0.221
Ca	0.003	b.d.	b.d.	0.005	0.001	0.002	b.d.	0.003	b.d.	0.003	0.002	0.002	0.007	0.003
Mn	0.002	0.004	0.009	0.006	b.d.	0.004	0.002	0.002	0.007	0.005	0.008	0.007	b.d.	0.003
Fe ²⁺	0.057	0.008	0.000	0.041	0.033	0.138	0.000	0.040	0.292	0.000	0.007	0.065	0.020	0.196
Ca	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.002	0.002	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.002	b.d.	b.d.
Ni	0.004	0.002	0.015	b.d.	0.013	0.007	0.026	b.d.	0.002	0.014	0.013	0.007	0.002	0.006
Zn	0.880	0.956	0.912	0.539	0.928	0.503	0.403	0.980	0.394	0.784	0.892	0.439	0.819	0.550
Cu	0.043	0.072	0.166	0.066	0.038	0.103	0.284	0.025	0.069	0.280	0.201	0.434	0.102	0.051
Catsum	3.000	3.000	3.001	3.000	3.000	3.000	3.001	3.000	3.000	3.001	3.000	3.000	3.000	3.000
A/AF	0.95	0.82	0.59	0.72	0.98	0.51	0.87	0.89	0.14	0.50	0.45	0.25	0.37	0.43
F/FF	0.35	0.02	0.00	0.07	0.45	0.12	0.00	0.16	0.15	0.00	0.01	0.04	0.02	0.15

analýz přítomny Cr (max. 0.02 *apfu*) či V (max. 0.01 *apfu*). Pozice A může být obsazena Zn (0.07 - 1.05 *apfu*), Mg (0.01 - 0.61 *apfu*), Cu (0.00 - 0.49 *apfu*), Fe²⁺ (0.00 - 0.38 *apfu*) a/nebo Ti (0.00 - 0.17 *apfu*), ve stopách pak lokálně i Ni (max. 0.03 *apfu*), Mn (max. 0.02 *apfu*) a Ca (max. 0.01 *apfu*). Obsahy Si dosahují max. 0.03 *apfu* (pět analýz s výrazně vyššími obsahy, pravděpodobně ovlivněnými hostitelskou silikátovou sklovinou, bylo z hodnoceného datového souboru vyloučeno). Poměr Fe²⁺/(Fe²⁺+Fe³⁺) kolísá mezi 0.00 a 0.60; převaha Fe²⁺ nad Fe³⁺ byla však zaznamenána jen v jediné analýze. Podle převažujících kationtů v pozicích A a B lze usuzovat na přítomnost celkem sedmi fází ze spinelidové skupiny (tab. 3). Nejčastější je **gahnit**, zaznamenaný ve více než polovině získaných analýz (n = 54), pocházejících z téměř všech blíže studovaných vzorků strusek a také z jedné vsázky (tab. 1). Vedle Al (0.96 - 1.91 *apfu*) a Zn (0.38 - 1.05 *apfu*) obsahuje i variabilní koncentrace Fe³⁺ (0.04 - 0.97 *apfu*), Mg (0.01 - 0.38 *apfu*), Cu (0.00 - 0.29 *apfu*), Fe²⁺ (0.00 - 0.29 *apfu*) a/nebo Ti (0.00 - 0.11 *apfu*). Průměrný empirický vzorec gahnitu z jablonecké strusky je (Zn_{0.80}Cu_{0.10}Mg_{0.09}Fe²⁺_{0.03}Ti_{0.02}Ni_{0.01})_{Σ1.05}(Al_{1.55}Fe³⁺_{0.37}Si_{0.01})_{Σ1.93}O₄. Dalším spinelidem je **franklinit**, identifikovaný v 15 analýzách, pořízených (stejně jako v případě gahnitu) z téměř všech analyzovaných vzorků strusek (tab. 1).

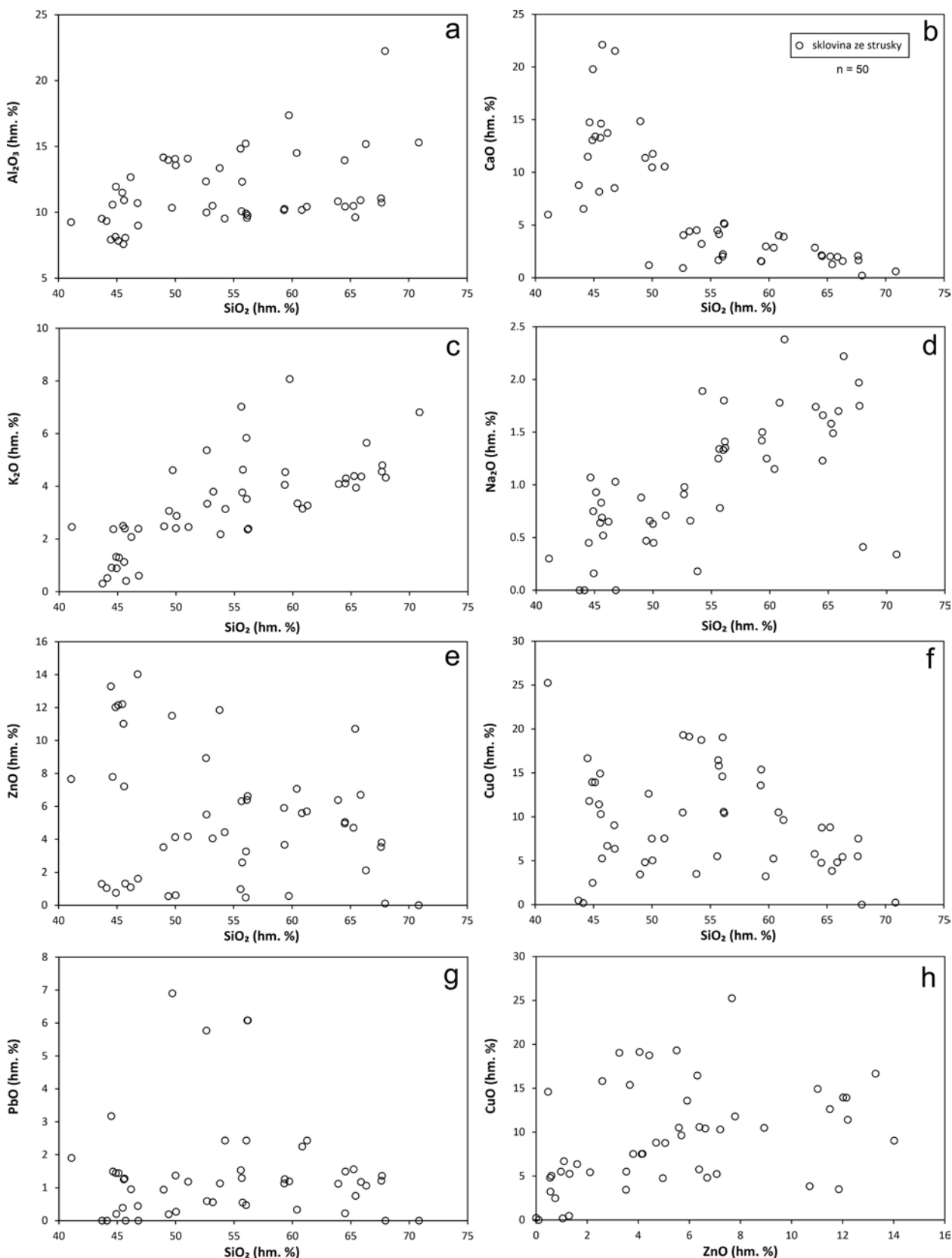
Vedle Fe³⁺ (0.90 - 1.68 *apfu*) a Zn (0.39 - 0.89 *apfu*) obsahuje i variabilní koncentrace Al (0.27 - 0.88 *apfu*), Mg (0.01 - 0.27 *apfu*), Cu (0.05 - 0.43 *apfu*), Fe²⁺ (0.00 - 0.29 *apfu*) a Ti (0.02 - 0.17 *apfu*). Průměrný empirický vzorec franklinitu z jablonecké strusky je (Zn_{0.68}Cu_{0.20}Mg_{0.12}Fe²⁺_{0.07}Ti_{0.07}Mn_{0.01}Ni_{0.01})_{Σ1.16}(Fe³⁺_{1.13}Al_{0.71}Si_{0.01})_{Σ1.85}O₄. **Spinel** byl zjištěn ve 12 analýzách získaných ze tří vzorků strusek (tab. 1). Kromě dominantního Mg (0.35 - 0.61 *apfu*) a Al (1.02 - 1.74 *apfu*) obsahuje i variabilní koncentrace Zn (0.12 - 0.34 *apfu*), Fe²⁺ (0.00 - 0.31 *apfu*), Cu (0.00 - 0.31 *apfu*), a Fe³⁺ (0.20 - 0.90 *apfu*). Průměrný empirický vzorec spinelu z jablonecké strusky je (Mg_{0.48}Zn_{0.25}Cu_{0.15}Fe²⁺_{0.12}Ti_{0.01})_{Σ1.01}(Al_{1.39}Fe³⁺_{0.57}Si_{0.01})_{Σ1.97}O₄. **Magnezioferit** je reprezentován devíti analýzami, získanými ze tří vzorků (tab. 1). Vedle převažujícího Mg (0.33 - 0.52 *apfu*) a Fe³⁺ (0.96 - 1.97 *apfu*) obsahuje i variabilní koncentrace Zn (0.07 - 0.37 *apfu*), Fe²⁺ (0.05 - 0.38 *apfu*), Cu (0.10 - 0.22 *apfu*) a Al (0.03 - 0.94 *apfu*). Průměrný empirický vzorec magnezioferitu z jablonecké strusky je (Mg_{0.43}Fe²⁺_{0.29}Zn_{0.17}Cu_{0.13}Ti_{0.02}Mn_{0.01})_{Σ1.07}(Fe³⁺_{1.49}Al_{0.46}Si_{0.01})_{Σ1.96}O₄. Čtyři analýzy provedené ve třech vzorcích strusek (tab. 1) zastihly **kuprospinel**. Ten obsahuje kromě nominálních komponent - Cu (0.37 - 0.49 *apfu*) a Fe³⁺ (1.17 - 1.59 *apfu*) - i variabilní koncentrace Zn (0.28 - 0.43 *apfu*), Fe²⁺ (0.01 - 0.06 *apfu*), Mg (0.10 - 0.34 *apfu*) a Al

Tabulka 3 pokračování

An. č.	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Fáze	Spl	Spl	Spl	Spl	Spl	Mgf	Mgf	Mgf	Mgf	Mgf	Csp	Csp	Tag	Mgt
Vzorek	JBS-10	JBS-1	JBS-10	JBS-10	JBS-4	JBS-1	JBS-1	JBS-1	JBS-4	JBS-10	JBS-10	JBS-8	JBS-8	JBS-10
SiO ₂	b.d.	0.16	0.17	b.d.	0.22	b.d.	b.d.	b.d.	0.99	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
TiO ₂	0.12	1.38	0.26	0.21	0.89	0.94	0.94	b.d.	0.65	1.24	0.99	1.79	0.16	1.28
Al ₂ O ₃	42.49	27.47	43.96	40.43	53.73	7.88	9.25	0.68	24.32	21.92	19.41	6.84	50.43	21.40
V ₂ O ₃	b.d.	0.12	b.d.	b.d.	0.15	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Cr ₂ O ₃	b.d.	0.20	b.d.	0.10	0.08	b.d.	b.d.	b.d.	0.14	b.d.	b.d.	b.d.	0.36	b.d.
Fe ₂ O ₃	21.73	38.12	21.39	25.04	9.86	61.42	60.54	72.48	38.74	43.65	45.54	55.82	10.75	43.79
MgO	7.87	11.07	11.15	9.97	13.24	8.51	8.30	9.60	7.95	6.80	5.40	1.69	7.02	6.13
CaO	0.07	0.21	0.09	0.05	0.10	0.05	0.04	0.06	0.22	0.04	0.10	b.d.	b.d.	0.08
MnO	0.15	0.20	0.14	0.27	0.08	0.27	0.24	0.50	0.18	0.20	0.20	0.23	0.18	0.23
FeO	0.00	10.12	4.73	1.46	13.51	10.81	10.77	9.06	1.80	11.69	0.65	1.15	2.69	12.64
CoO	0.14	0.15	b.d.	b.d.	b.d.	0.13	0.11	b.d.	b.d.	0.15	0.07	b.d.	b.d.	0.12
NiO	0.21	0.39	b.d.	b.d.	b.d.	0.15	0.15	b.d.	0.12	0.14	0.12	0.23	0.70	0.19
ZnO	14.96	5.12	15.84	9.08	8.03	4.95	6.30	2.66	15.33	10.09	11.13	14.85	11.17	10.06
CuO	13.45	4.61	2.91	13.94	0.15	4.33	4.18	4.41	8.95	4.49	16.97	17.09	16.51	4.43
Celkem	101.19	99.32	100.64	100.55	100.03	99.44	100.82	99.45	99.39	100.41	100.58	99.68	99.97	100.35
Si	b.d.	0.005	0.005	b.d.	0.006	b.d.	b.d.	b.d.	0.033	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Ti	0.003	0.033	0.006	0.005	0.018	0.025	0.024	b.d.	0.016	0.031	0.025	0.051	0.004	0.032
Al	1.503	1.016	1.510	1.425	1.742	0.326	0.377	0.029	0.942	0.853	0.780	0.306	1.747	0.839
V	b.d.	0.003	b.d.	b.d.	0.003	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Cr	b.d.	0.005	b.d.	0.002	0.002	b.d.	b.d.	b.d.	0.004	b.d.	b.d.	b.d.	0.008	b.d.
Fe ³⁺	0.491	0.900	0.469	0.563	0.204	1.624	1.574	1.971	0.958	1.085	1.169	1.592	0.238	1.097
Mg	0.352	0.518	0.484	0.444	0.543	0.446	0.428	0.517	0.389	0.335	0.275	0.095	0.308	0.304
Ca	0.002	0.007	0.003	0.002	0.003	0.002	0.001	0.002	0.008	0.001	0.004	b.d.	b.d.	0.003
Mn	0.004	0.005	0.003	0.007	0.002	0.008	0.007	0.015	0.005	0.006	0.006	0.007	0.004	0.006
Fe ²⁺	0.000	0.266	0.115	0.037	0.311	0.318	0.311	0.274	0.049	0.323	0.019	0.037	0.066	0.352
Co	0.003	0.004	b.d.	b.d.	b.d.	0.004	0.003	b.d.	b.d.	0.004	0.002	b.d.	b.d.	0.003
Ni	0.005	0.010	b.d.	b.d.	b.d.	0.004	0.004	b.d.	0.003	0.004	0.003	0.007	0.017	0.005
Zn	0.332	0.119	0.341	0.201	0.163	0.128	0.161	0.071	0.372	0.246	0.280	0.416	0.242	0.247
Cu	0.305	0.109	0.064	0.315	0.003	0.115	0.109	0.120	0.222	0.112	0.437	0.489	0.367	0.111
Catsum	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
A/AF	0.75	0.53	0.76	0.72	0.90	0.17	0.19	0.01	0.50	0.44	0.40	0.16	0.88	0.43
F/FF	0.00	0.23	0.20	0.06	0.60	0.16	0.17	0.12	0.05	0.23	0.02	0.02	0.22	0.24

(0.31 - 0.78 apfu). Průměrný empirický vzorec kuprospinelu z jablonecké strusky je $(\text{Cu}_{0.44}\text{Zn}_{0.35}\text{Mg}_{0.20}\text{Ti}_{0.04}\text{Fe}^{2+}_{0.03}\text{Mn}_{0.01}\text{Ni}_{0.01})_{\Sigma 1.08}(\text{Fe}^{3+}_{1.37}\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.01})_{\Sigma 1.93}\text{O}_4$. Jedinou analýzou pak bylo zastiženo složení odpovídající thermoerogeni-

tu s empirickým vzorcem $(\text{Cu}_{0.37}\text{Mg}_{0.31}\text{Zn}_{0.24}\text{Fe}^{2+}_{0.07}\text{Ni}_{0.02})_{\Sigma 1.01}(\text{Al}_{1.75}\text{Fe}^{3+}_{0.24}\text{Cr}_{0.01})_{\Sigma 2.00}\text{O}_4$ a magnetitu s empirickým vzorcem $(\text{Fe}^{2+}_{0.35}\text{Mg}_{0.30}\text{Zn}_{0.25}\text{Cu}_{0.11}\text{Ti}_{0.03}\text{Mn}_{0.01}\text{Ni}_{0.01})_{\Sigma 1.06}(\text{Fe}^{3+}_{1.10}\text{Al}_{0.84})_{\Sigma 1.94}\text{O}_4$.

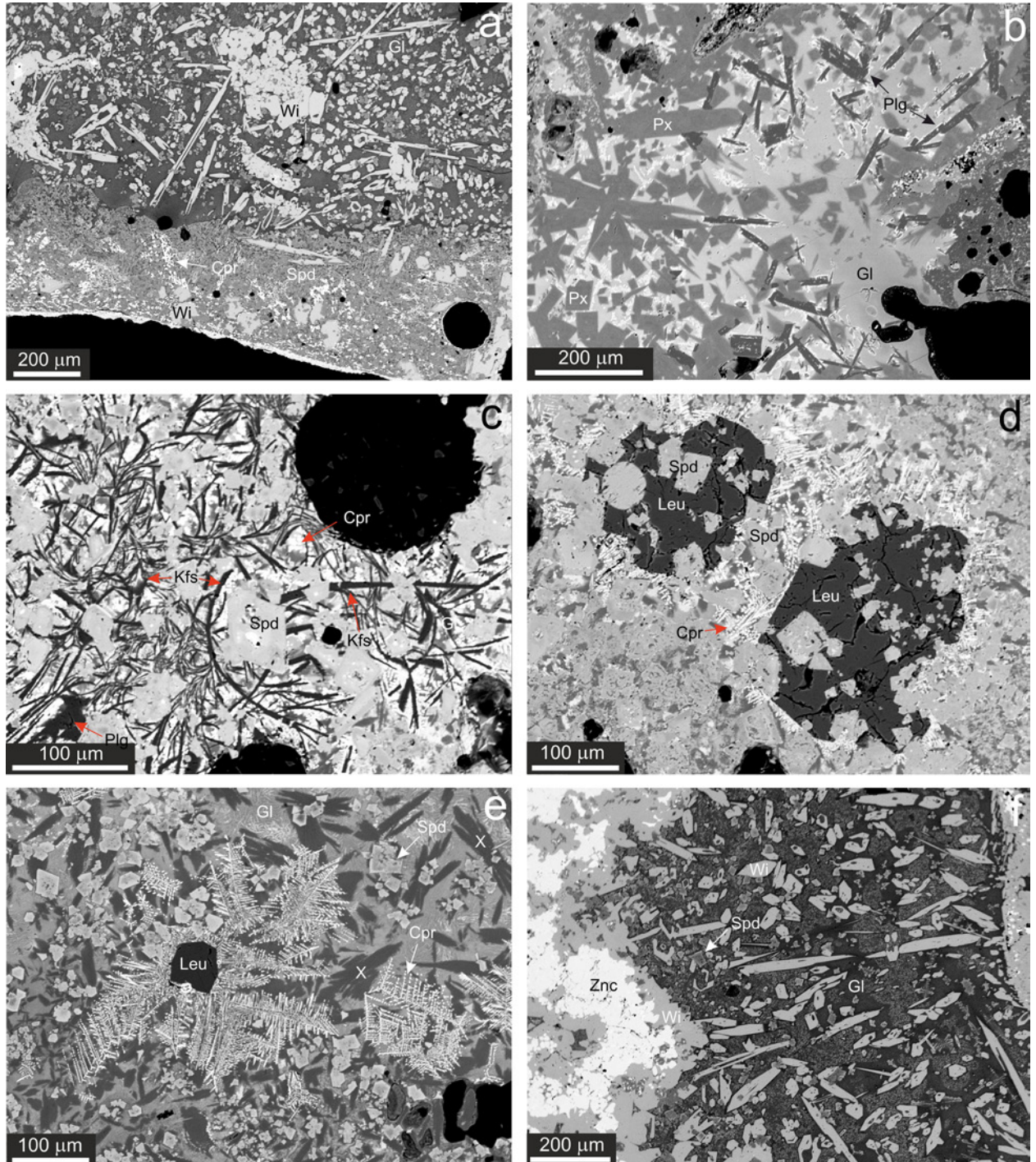


Obr. 5 Variace v chemickém složení skloviny strusek. a - diagram SiO_2 - Al_2O_3 ; b - diagram SiO_2 - CaO ; c - diagram SiO_2 - K_2O ; d - diagram SiO_2 - Na_2O ; e - diagram SiO_2 - ZnO ; f - diagram SiO_2 - CuO ; g - diagram SiO_2 - PbO ; h - diagram ZnO - CuO .

Variace v chemickém složení spinelidů jsou graficky ilustrovány na obr. 7. Korelace mezi obsahy jednotlivých prvků zpravidla neexistují, a to ani mezi obsahy těžkých kovů navzájem. Výjimkou je - pro většinu dat - naznačená pozitivní korelace mezi obsahy Cu a Fe^{3+} (a komplementární negativní korelace mezi obsahy Cu a Al).

Pyroxen vytváří ve dvou vzorcích strusek krátce až dlouze sloupečkovité krystaly s kosočtverečným průře-

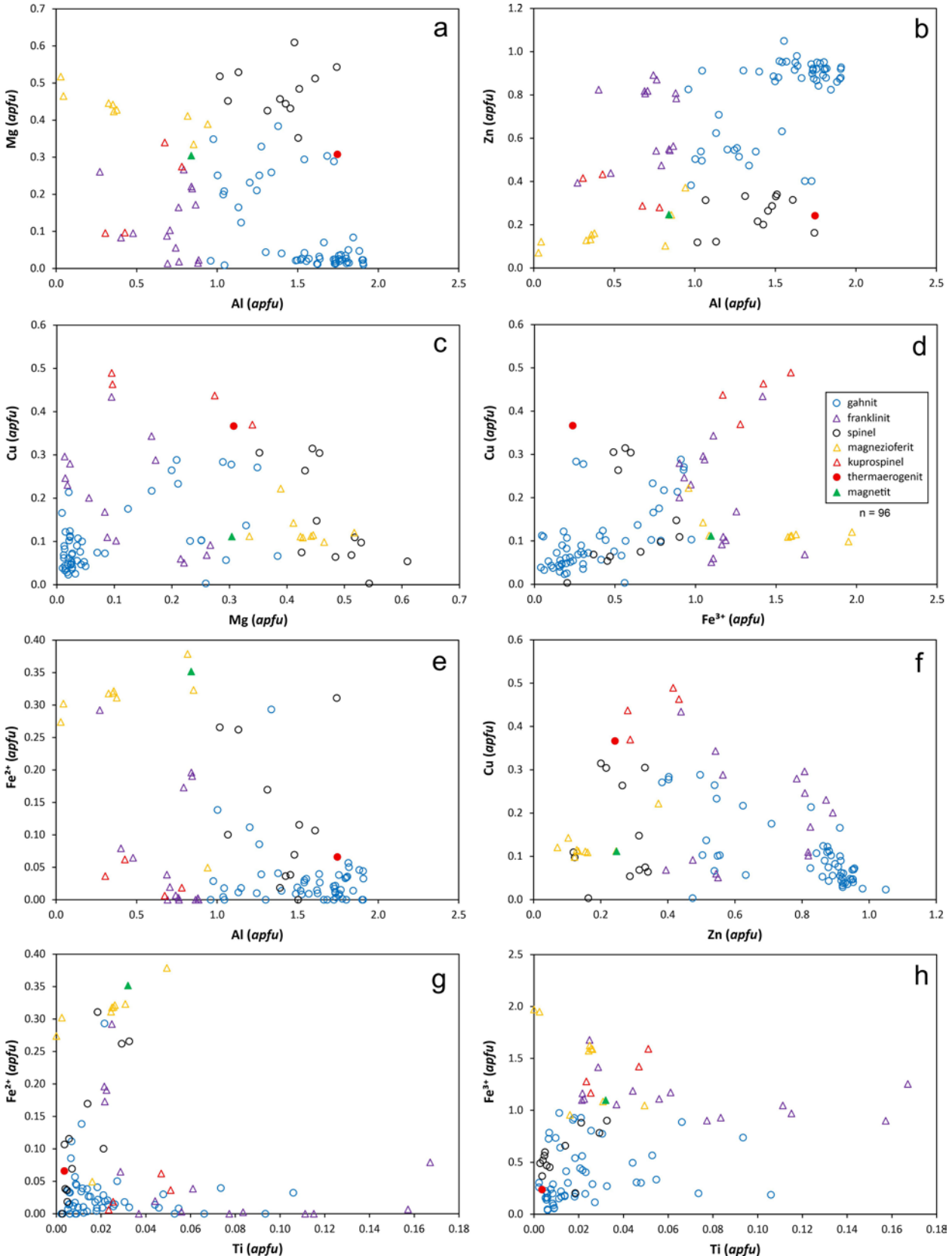
zem o velikosti až 0.25 mm a automorfním až hypauto-morfním omezením (obr. 4c, 6b). Ojedinele jsou různocovitě uspořádány (obr. 6b). Jsou v asociaci s willemitem, spinelidy, kupřitem a sklovinou (JBS-4), respektive plagioklasem, spinelidy a sklovinou (JBS-1). Pyroxen krystalizoval dříve než plagioklas a sklo a později než spinelidy a willemit. V BSE obraze nevykazují žádnou nebo slabou (obr. 4c; světlejší okraj s méně Si a Mg a více Fe, Al a Ti)



Obr. 6 Stavba a fázové složení studovaných artefaktů na BSE snímcích. a - koncentrace spinelidů (Spd) v přípravné vrstvičce strusky, tvořené i sklovinou (Gl), willemitem (Wi) a kupřitem (Cpr), vzorek JBS-1a. b - automorfní krystaly pyroxenu (Px) a plagioklasu (Plg) ve sklovině, vzorek JBS-1. c - rovné a prohnuté tenké tabulkovité krystaly K-živce (Kfs) vedle plagioklasu, spinelidů, kupřitu a skloviny, vzorek JBS-10. d - dva izometrické krystaly leucitu (Leu), poikiloblasticky uzavírající spinelidy, ve spinelidy bohaté partii strusky s dendrity kupřitu, vzorek JBS-10. e - krystal leucitu ve strusce tvořené sklovinou, spinelidy, krystaly neidentifikované Ca-Al-Fe-Mg silikátové fáze (X) a dendrity kupřitu, vzorek JBS-10. f - partie strusky s automorfními krystaly willemitu, krystaly spinelidů a devitrifikovanou sklovinou, v sousedství domény bohaté zinkitem (Znc), vzorek JBS-1. Všechny snímky Z. Dolníček.

kompoziční zonálnost. Chemické složení pyroxenů bylo ověřeno na základě 22 WDS analýz (tab. 4). Celý datový soubor se vyznačuje poměrně značnou variabilitou. Ve všech případech jde o pyroxeny s vysokým obsahem Ca (při přepočtu na základě šesti atomů kyslíku a čtyř kationtů

na vzorcovou jednotku se obsahy Ca pohybují mezi 0.79 a 0.99 *apfu*). Obsahy Si kolísají mezi 1.54 a 1.83 *apfu*. Dalšími majoritními komponentami jsou Mg (0.50 - 0.82 *apfu*), Al (0.18 - 0.57 *apfu*), Fe²⁺ (0.00 - 0.41 *apfu*), Fe³⁺ (0.04 - 0.26 *apfu*), Zn (0.02 - 0.19 *apfu*), Cu (0.00 - 0.08



Obr. 7 Variace v chemickém složení spinelidů. a - diagram Al - Mg; b - diagram Al - Zn; c - diagram Mg - Cu; d - diagram Fe³⁺ - Cu; e - diagram Al - Fe²⁺; f - diagram Zn - Cu; g - diagram Ti - Fe²⁺; h - diagram Ti - Fe³⁺.

apfu), Na (0.00 - 0.08 apfu) a Ti (0.01 - 0.05 apfu). Z minoritních komponent lze zmínit malé obsahy P (až 0.007 apfu) či Mn (max. 0.008 apfu). Zhruba dvě třetiny naměřených analýz se vyznačují převahou kalkulovaného Fe^{3+} nad Fe^{2+} (poměr $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ v nich kolísá mezi 0.00 a 0.32) a jen ve třetině analýz převažuje Fe^{2+} nad Fe^{3+} (s poměrem $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ mezi 0.51 a 0.88). Obsahy Fe^{3+} jsou vždy nižší než obsahy Al, takže lze předpokládat jak přítomnost esseneitové ($\text{CaFe}^{3+}[\text{AlSiO}_6]$), tak i „tschermakitové“ ($\text{CaAl}[\text{AlSiO}_6]$) komponenty, s čímž dobře koresponduje i deficit Si (pod ideální hodnotou 2 apfu) zjištěný ve všech analýzách pyroxenů. Obsahy esseneitové komponenty jsou často značně vysoké, přesahující 25 mol. %. V Fe-Mg-Ca diagramu pro klasifikaci pyroxenů (Morimoto et al. 1988) padá většina získaných analýz do pole vápníkem bohatých (Wo-rich) pyroxenů, méně často i do pole diopsidu (obr. 8a). Průměrný empirický vzorec pyroxenu z jablonecké strusky je $(\text{Ca}_{0.92}\text{Na}_{0.02}/\Sigma 0.94)(\text{Mg}_{0.63}\text{Fe}^{3+}_{0.17}\text{Fe}^{2+}_{0.10}\text{Zn}_{0.07}\text{Al}_{0.05}\text{Ti}_{0.03}\text{Cu}_{0.02}/\Sigma 1.07)(\text{Si}_{1.74}\text{Al}_{0.26}/\Sigma 2.00)\text{O}_6$.

Plagioklasy byly zaznamenány ve čtyřech vzorcích strusek (tab. 1). Vytvářejí lištovité automorfně omezené průřezy o velikosti až 100 μm v mezerní sklovité hmotě mezi staršími lištami pyroxenů a krystaly spinelidů (obr.

4b,c, 6b). Někdy jsou tabulky plagioklasu růžovitě srostlé (obr. 4c). Protážené průřezy plagioklasů nikdy nevykazují fluidální uspořádání. V BSE obraze nemají viditelnou zonalitu. Zcela ojediněle byla na plagioklasovém jádře zaznamenána vnější růstová zóna tvořená K-živcem. Chemické složení plagioklasu bylo ověřeno na základě 33 WDS analýz (tab. 5). Vedle běžných komponent (Si, Al, Ca, Na, K, ojediněle Sr a Ba) obsahuje menší část analýz i zvýšené koncentrace Cu, které nelze interpretovat jako kontaminaci z okolí vzhledem k vyhovující stechiometrii analýz i absenci Cu-obsahujících fází v kontaktu s analyzovanými zrny. V chemismu plagioklasu značně převažuje anortitová komponenta (68 - 97 mol. %), méně je zastoupena i albitová (0 - 25 mol. %), ortoklasová (1 - 17 mol. %), Cu-živcová ($\text{CuAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; 0 - 8 mol. %) a slawsonitová (0 - 1 mol. %) složka (tab. 5). Klasifikačně odpovídají analyzované živce přechodným členům mezi ortoklasem a plagioklasem s atomovým poměrem Na/Ca blízkým hodnotě 1 (obr. 8b), což jsou složení z přírodních systémů neznámá. Složením podobné živce však zjistili Dolníček et al. (2021) ve struskách po experimentální tavně pelosideritových železných rud z Chřibů a Kapusta (2022) z historických hutnických strusek po zpracování

Tabulka 4 Příklady chemického složení pyroxenů ze studovaných strusek. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základě 6 atomů kyslíku a 4 kationtů. b.d. - pod mezí stanovitelnosti, n.a. - neanalyzováno. F/FF = $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Vzorek	JBS-1	JBS-1	JBS-1	JBS-1	JBS-1	JBS-4	JBS-4	JBS-4	JBS-4	JBS-4	JBS-4	JBS-4	JBS-4	JBS-4
P_2O_5	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.16	b.d.	0.07	0.07	0.21	0.14	0.13	0.12
SiO_2	46.24	40.28	48.38	43.48	47.09	47.62	44.89	45.93	48.27	44.30	43.30	47.53	46.89	46.16
TiO_2	0.83	1.65	0.82	0.79	0.48	0.93	1.10	1.16	0.97	1.35	1.36	0.19	0.39	0.42
Al_2O_3	7.77	12.72	5.32	9.74	6.49	5.86	6.49	6.19	5.75	7.71	7.99	4.04	4.47	4.77
Fe_2O_3	7.15	9.09	3.90	8.94	3.32	3.05	7.11	4.10	1.38	8.28	9.18	4.97	6.19	6.76
MgO	13.30	9.64	14.66	10.30	11.31	11.02	8.98	8.67	11.70	11.52	10.48	11.28	10.12	10.20
MnO	0.13	0.11	0.18	0.14	0.17	0.14	0.19	0.26	0.14	b.d.	0.10	0.09	b.d.	0.09
FeO	0.00	1.17	1.70	0.00	3.63	8.77	8.52	12.67	9.26	0.51	0.00	0.77	0.00	0.00
ZnO	1.50	0.77	2.10	1.96	2.62	1.63	2.13	2.69	1.05	1.26	1.28	6.58	6.13	6.67
CuO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	b.d.	b.d.	b.d.	0.13	2.00	2.76	1.72	2.28	2.33
CaO	23.42	23.81	22.42	24.28	23.77	21.68	20.18	19.09	21.40	23.10	22.85	22.60	21.91	22.73
Na_2O	0.26	b.d.	b.d.	0.33	b.d.	b.d.	0.55	0.16	b.d.	0.17	0.97	b.d.	1.11	0.21
F	b.d.	b.d.	b.d.	0.17	0.19	0.18	0.16	b.d.	b.d.	0.15	b.d.	b.d.	0.15	b.d.
Celkem	100.61	99.24	99.49	100.13	99.07	100.88	100.44	100.92	100.12	100.41	100.49	99.89	99.77	100.46
P	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.005	b.d.	0.002	0.002	0.007	0.004	0.004	0.004
Si	1.713	1.536	1.805	1.644	1.793	1.800	1.731	1.772	1.822	1.675	1.647	1.825	1.810	1.778
Ti	0.023	0.047	0.023	0.023	0.014	0.026	0.032	0.034	0.028	0.038	0.039	0.006	0.011	0.012
Al	0.339	0.572	0.234	0.434	0.291	0.261	0.295	0.281	0.256	0.344	0.358	0.183	0.204	0.217
Fe^{3+}	0.199	0.261	0.110	0.254	0.095	0.087	0.206	0.119	0.039	0.236	0.263	0.143	0.180	0.196
Mg	0.734	0.548	0.815	0.580	0.642	0.621	0.516	0.499	0.658	0.649	0.594	0.646	0.582	0.586
Mn	0.004	0.004	0.006	0.004	0.005	0.004	0.006	0.008	0.004	b.d.	0.003	0.003	b.d.	0.003
Fe^{2+}	0.000	0.037	0.053	0.000	0.116	0.277	0.275	0.409	0.292	0.016	0.000	0.025	0.000	0.000
Zn	0.041	0.022	0.058	0.055	0.074	0.046	0.061	0.077	0.029	0.035	0.036	0.186	0.175	0.190
Cu	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	b.d.	b.d.	b.d.	0.004	0.057	0.079	0.050	0.066	0.068
Ca	0.930	0.973	0.896	0.984	0.970	0.878	0.833	0.789	0.866	0.936	0.931	0.930	0.906	0.938
Na	0.018	b.d.	b.d.	0.024	b.d.	b.d.	0.041	0.012	b.d.	0.012	0.072	b.d.	0.083	0.015
F	b.d.	b.d.	b.d.	0.020	0.023	0.021	0.019	b.d.	b.d.	0.018	b.d.	b.d.	0.019	b.d.
Celkem	4.003	4.000	4.000	4.002	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.029	4.000	4.022	4.006
F/FF	0.00	0.13	0.33	0.00	0.55	0.76	0.57	0.77	0.88	0.06	0.00	0.15	0.00	0.00
Fs	0.0	2.4	3.0	0.0	6.7	15.6	16.9	24.1	16.1	1.0	0.0	1.5	0.0	0.0
Wo	55.9	62.4	50.8	62.9	56.1	49.4	51.3	46.5	47.7	58.5	61.1	58.1	60.9	61.6
En	44.1	35.2	46.2	37.1	37.2	35.0	31.8	29.4	36.2	40.5	38.9	40.3	39.1	38.4

polymetalických rud z Českomoravské vysočiny. Průběžnými příměsemi jsou v plagioklasu Fe (0.010 - 0.106 *apfu*) a Zn (0.002 - 0.046 *apfu*) a ve většině analýz i Mg (max. 0.028 *apfu*). Průměrný empirický vzorec plagioklasu z jablonecké strusky je $(Ca_{0.85}Na_{0.10}K_{0.04}Cu_{0.02})_{\Sigma 1.01}(Mg_{0.01}Zn_{0.02}Fe_{0.05}Al_{1.76}Si_{2.17})_{\Sigma 4.01}O_8$.

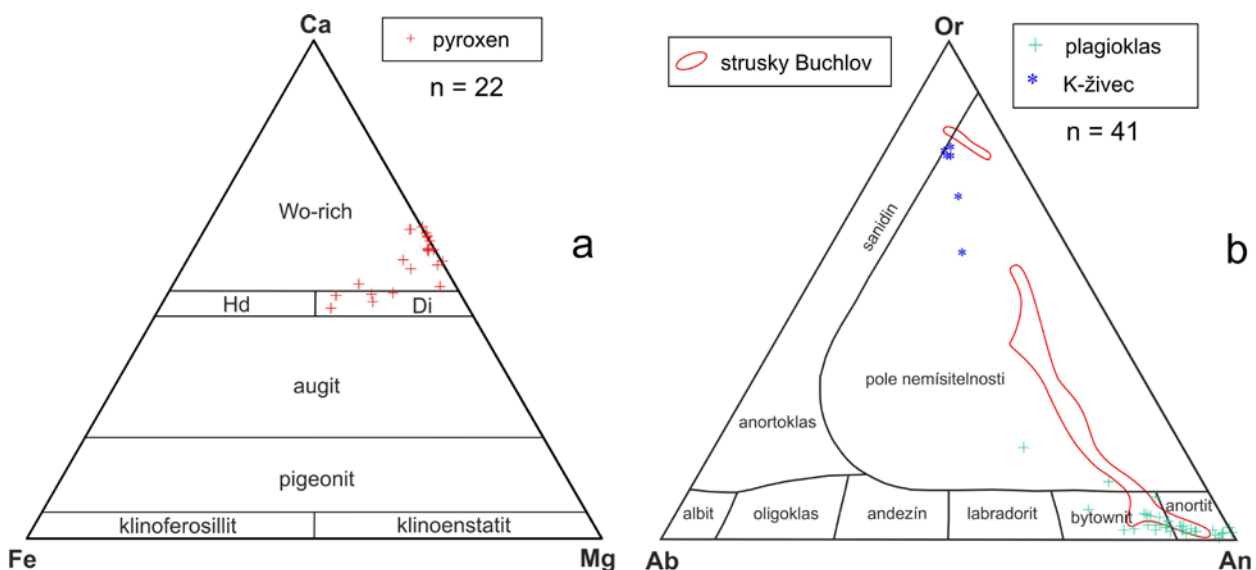
K-živce byl zjištěn jen ve dvou vzorcích strusek. Vytváří jednak rovné, jednak lukovitě prohnuté a vějířovitě uspořádané tenké tabulkovité krystaly o délce až 100 μm a šířce do 5 μm (obr. 6c). Ojedinelý větší krystal (obr. 6c) má plagioklasové jádro ($An_{48}Ab_{25}Or_{17}Cu-fs_7$), lemované vnější růstovou zónou K-živce. K-živce jsou v asociaci s plagioklasem, sklovinou, oxidy Cu a spinelidy. Chemické složení K-živce bylo studováno na základě 6 WDS analýz (tab. 5). Ve složení K-živce převažuje ortoklasová komponenta (54 - 77 mol. %), méně je zastoupena i albitová (10 - 18 mol. %), anortitová (9 - 22 mol. %), *Cu-živcová* (0 - 8 mol. %), celsianová (0 - 3 mol. %) a slawsonitová (0 - 1 mol. %) složka (tab. 5). Je třeba zdůraznit, že se všechny analyzované K-živce vyznačují nezvykle vysokými obsahy anortitové komponenty (obr. 8b), což jsou složení z přírodních systémů neznámá. Složením podobné živce však zjistili Dolníček et al. (2021) ve struskách po experimentální tavbě pelosideritových železných rud z Chřibů. Dalšími příměsemi jsou v K-živci Fe (0.021 - 0.036 *apfu*) a Zn (0.003 - 0.035 *apfu*) a ve většině analýz i P (max. 0.011 *apfu*). Průměrný empirický vzorec K-živce z jablonecké strusky je $(K_{0.69}Ca_{0.13}Na_{0.13}Cu_{0.04}Sr_{0.01}Ba_{0.01})_{\Sigma 1.01}(Zn_{0.02}Fe_{0.03}Al_{1.16}Si_{2.81})_{\Sigma 4.02}O_8$.

Leucit byl zaznamenán jen v jediném vzorku strusky. Vytváří zde poměrně velké automorfně až hypautomorfně omezené krystaly o velikosti až 200 μm (obr. 6d,e) v asociaci se spinelidy, sklovinou, kupřitem a neidentifikovanou Ca-Al-Fe-Mg fází. V jednom místě hojně poikiliticky uzavírá automorfní krystaly spinelidů, zatímco kupřitem, sklovina a neidentifikovaná Ca-Al-Fe-Mg silikátová fáze jsou mladší (obr. 6d,e). V BSE obraze nevykazuje zonalitu. Šest WDS analýz (tab. 5) ukázalo oproti ideálnímu vzorci leucitu systematický posun směrem k Si bohatšímu a hliníkem a alkáliemi chudšímu složení. Obsahy Si jsou mezi 2.07 - 2.10 *apfu*, Al mezi 0.87 a 0.92 *apfu* a K mezi 0.84 a 0.87 *apfu*. V tetraedrické pozici pravděpodobně vystu-

pují i malé obsahy Fe (0.02 *apfu*) a Zn (0.01 - 0.02 *apfu*). Draslík je slabě zastupován Na (0.01 - 0.04 *apfu*) a Cu (0.01 - 0.02 *apfu*). Posuny v chemismu leucitu dobře reflektují v tektosilikátech obvyklou substituci $Si = Al + Me^+$. Průměrný empirický vzorec leucitu z jablonecké strusky je $(K_{0.86}Na_{0.02}Cu_{0.01})_{\Sigma 0.89}(Zn_{0.01}Fe_{0.02}Al_{0.90})_{\Sigma 0.93}Si_{2.08}O_6$.

Neidentifikovaná Ca-Al-Fe-Mg silikátová fáze vytváří dlouze čočkovité až lištovité průřezy o délce až 100 μm v asociaci se spinelidy, sklovinou, dendritickým kupřitem a leucitem ve struskovém vzorku JBS-10 (obr. 6e). Krystaly této fáze někdy snopkovitě či vějířovitě srůstají. Fáze je mladší než spinelidy a leucit, ale starší než kupřitem a sklovina. Zonalitu v obraze BSE nevykazuje. Chemické složení je charakterizováno 18.7 - 19.4 at. % Si, 7.0 - 7.7 at. % Ca, 4.4 - 5.0 at. % Al, 3.1 - 4.1 at. % Mg, 1.3 - 1.9 at. % Fe^{3+} , 0.8 - 1.1 at. % Zn, 0.6 - 1.1 at. % K, 0.3 - 0.7 at. % Na, 0.3 - 0.4 at. % Ti, 0.0 - 0.1 at. % P a 0.0 - 0.2 at. % F (tab. 6). Sumy WDS analýz jsou mezi 94.7 a 96.4 hm. %. Průměrný empirický vzorec neidentifikované Ca-Al-Fe-Mg silikátové fáze z jablonecké strusky, vypočítaný na bázi 100 atomů na vzorcovou jednotku, je $K_{0.88}Na_{0.55}Ca_{7.28}Zn_{0.96}Mn_{0.03}Mg_{3.63}Fe^{3+}_{1.59}Al_{4.56}Ti_{0.32}Si_{19.04}P_{0.06}O_{60.85}F_{0.16}$. Základní stechiometrie empirického vzorce odpovídá pyroxenům (kyslík vůči kationtům je v poměru 3 : 2, přibližně polovinu kationtů zaujímají atomy Si), ovšem nízké sumy analýz a přítomnost K pyroxenům neodpovídají.

Willemit je velmi hojnou součástí vsázky v kelímčích, v menší míře i strusek (tab. 1), v nichž charakteristicky hlavně lemuje domény obsahující ryzí kovy a oxidy Zn, Cu a Pb. Vyznačuje se výbornou krystalizační schopností. Ve struskách vytváří často automorfně omezené izometrické až lištovité krystaly s šestibokým obrysem na příčném řezu, jež dosahují velikosti až kolem 500 μm (obr. 4a,d,e, 6a,f). V centrální části obsahují krystaly willemitu často velkou okrouhlou uzavřeninu skloviny. Uzavírají také krystaly spinelidů (obr. 4d) či shluky okrouhlých inkluzí zinkitu a/nebo kupřitem (obr. 4e, 6f) a samy jsou obrostlé plagioklasem, pyroxeny či kupřitem. Ve vsázce kelímku je pozdní fází, která spolu s málo zastoupenou sklovinou a hardystonitem vyplňuje zbylé mezery mezi kapkami kovových slitin a oxidů Zn a Cu (obr. 9a). V BSE obraze krystaly často nemají viditelnou kompoziční zo-



Obr. 8 a - klasifikační diagram pro pyroxeny (Morimoto et al. 1988) s analýzami pyroxenů ze studovaných strusek. **b** - diagram Ab-Or-An (Deer et al. 1992) s analýzami živců ze studovaných strusek.

nalitu, v některých případech však mají tmavší jádra či naopak okraje (obr. 9b) - v obou případech se zvýšeným obsahem Mg. Podrobně bylo studováno chemické složení willemitu - z celkem sedmi vzorků bylo naměřeno 31 bodových analýz (tab. 7). Vedle Zn a Si je průběžnou příměsí hlavně Mg (0.03 - 0.36 *apfu*), méně Cu (0.01 - 0.14 *apfu*), Fe (0.01 - 0.10 *apfu*) a F (0.02 - 0.03 *apfu*). Ve většině analýz vystupuje i příměs Al (max. 0.033 *apfu*). Jen ojediněle byly zastíženy malé obsahy Ni, Ca a/nebo Pb (v intervalu 0.002 - 0.007 *apfu*). Průměrný empirický vzorec jabloneckého willemitu je $(\text{Zn}_{1.77}\text{Mg}_{0.13}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{0.03}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 1.99}\text{Si}_{1.00}(\text{O}_{3.99}\text{F}_{0.02})_{\Sigma 4.00}$.

Hardystonit vytváří spolu s willemitem základní matici vsázky ve vzorcích JBS-2 a JBS-7. Vytváří automorfně omezené izometrické krystaly či nepravidelná zrna s xenomorfním omezením o velikosti až 150 μm (obr. 9a). Vedle willemitu je v asociaci s kovovou mědí lemovanou kupritem, oxidy Pb, Zn-bohatými spinelidy a zinkitem. Obrůstá willemitem a spinelidy. V BSE obraze je hardystonit nezonální. Chemické složení bylo ověřeno na základě 8 bodových analýz (tab. 7), jež ukázaly vedle hlavních

komponent (Ca, Zn, Si) i zvýšené obsahy Al (0.05 - 0.07 *apfu*), Mg (0.02 - 0.04 *apfu*) a Fe (0.01 - 0.02 *apfu*). Průměrný empirický vzorec jabloneckého hardystonitu je $(\text{Ca}_{1.95}\text{Zn}_{0.91}\text{Mg}_{0.03}\text{Fe}_{0.02}\text{Al}_{0.06}\text{Si}_{2.97})_{\Sigma 2.97}\text{Si}_{2.00}\text{O}_7$.

Zinkit je lokálně jednou z hlavních složek vsázky v kelímčích a menší míře se v menších prostorově omezených doménách vyskytuje i ve struskách. Je vždy doprovázen willemitem, oxidy Pb a Cu-oxidickými fázemi (kupritem, tenoritem), v kelímčích dále i hardystonitem, olovem, kapkami mědi a/nebo slitin Cu-Zn. Ve struskách není nikdy v přímém kontaktu se silikátovým sklem, vždy je od něj oddělen willemitem či oxidy Cu (obr. 4d, 9a,b). Vytváří drobnozrnnou masu (obr. 6f) či jednotlivá okrouhlá zrna o velikosti do 100 μm s xenomorfním omezením (obr. 9a-c). V BSE obraze je nezonální. Chemické složení bylo ověřeno 15 analýzami z pěti vzorků (tab. 8). Vedle dominantního Zn byly zjištěny průběžné příměsi Cu (0.01 - 0.05 *apfu*) a Fe (0.002 - 0.013 *apfu*), v přibližně polovině analýz i Al (do 0.011 *apfu*), či Mg (max. 0.005 *apfu*). Průměrný empirický vzorec jabloneckého zinkitu je $(\text{Zn}_{0.96}\text{Cu}_{0.03}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma 1.00}\text{O}$.

Tabulka 5 Příklady chemického složení K-živce (Kfs), plagioklasu (Plg) a leucitu (Lc) ze studovaných strusek. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základě 8 (živce), respektive 6 (leucit) atomů kyslíku, obsahy kationových členů v mol. %. b.d. - pod mezí stanovitelnosti

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fáze	Kfs	Kfs	Kfs	Kfs	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Lc	Lc	Lc
Vzorek	JBS-1	JBS-10	JBS-10	JBS-10	JBS-1	JBS-1	JBS-1	JBS-10	JBS-10	JBS-10	JBS-4	JBS-10	JBS-10	JBS-10
P ₂ O ₅	0.25	b.d.	0.06	b.d.	b.d.	b.d.	0.06	0.12	0.06	0.06	b.d.	0.07	b.d.	b.d.
SiO ₂	60.60	60.49	60.10	56.26	46.37	46.37	44.35	50.08	47.65	50.96	45.52	58.60	58.25	59.27
Al ₂ O ₃	21.99	19.94	20.50	23.21	30.57	31.22	34.74	28.61	31.75	29.16	33.30	21.83	21.27	20.84
MgO	b.d.	b.d.	b.d.	0.22	0.16	0.24	0.11	0.10	0.14	0.16	0.20	b.d.	b.d.	0.09
FeO	0.55	0.64	0.67	0.91	1.75	1.58	0.31	0.93	1.89	1.32	0.74	0.63	0.80	0.69
ZnO	0.12	0.54	0.82	0.34	1.02	0.97	0.20	3.11	0.42	0.29	0.29	0.65	0.26	0.27
CaO	2.17	1.86	3.24	4.41	16.95	17.63	19.23	9.62	16.90	14.22	19.40	b.d.	b.d.	b.d.
SrO	b.d.	0.44	0.29	0.24	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.26	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
BaO	b.d.	1.44	0.91	0.35	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.22	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
CuO	0.15	1.30	1.16	2.27	0.39	0.33	0.11	2.09	0.32	0.66	0.15	0.32	0.68	0.89
PbO	b.d.	0.17	0.23	0.15	b.d.	b.d.	b.d.	0.28	0.18	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Na ₂ O	1.16	1.20	1.46	1.99	1.46	0.85	0.23	2.78	1.23	1.81	b.d.	0.25	0.51	0.33
K ₂ O	13.03	11.72	10.69	9.01	0.36	0.48	0.23	2.82	0.79	1.96	0.29	19.13	19.15	18.54
Celkem	100.02	99.75	100.14	99.34	99.03	99.67	99.57	100.54	101.33	101.08	99.89	101.48	100.92	100.92
P	0.010	b.d.	0.002	b.d.	b.d.	b.d.	0.002	0.005	0.002	0.002	b.d.	0.002	b.d.	b.d.
Si	2.802	2.852	2.813	2.658	2.191	2.174	2.064	2.347	2.194	2.341	2.116	2.073	2.078	2.103
Al	1.198	1.108	1.131	1.292	1.702	1.726	1.906	1.581	1.723	1.579	1.824	0.910	0.894	0.872
Mg	b.d.	b.d.	b.d.	0.015	0.011	0.017	0.008	0.007	0.010	0.011	0.014	b.d.	b.d.	0.005
Fe	0.021	0.025	0.026	0.036	0.069	0.062	0.012	0.036	0.073	0.051	0.029	0.019	0.024	0.020
Zn	0.004	0.019	0.028	0.012	0.036	0.034	0.007	0.108	0.014	0.010	0.010	0.017	0.007	0.007
Ca	0.108	0.094	0.162	0.223	0.858	0.886	0.959	0.483	0.834	0.700	0.966	b.d.	b.d.	b.d.
Sr	b.d.	0.012	0.008	0.006	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.007	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Ba	b.d.	0.027	0.017	0.006	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.004	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Cu	0.005	0.046	0.041	0.081	0.014	0.012	0.004	0.074	0.011	0.023	0.005	0.009	0.018	0.024
Pb	b.d.	0.002	0.003	0.002	b.d.	b.d.	b.d.	0.004	0.002	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Na	0.104	0.110	0.133	0.182	0.134	0.077	0.021	0.253	0.110	0.161	b.d.	0.017	0.035	0.023
K	0.769	0.705	0.638	0.543	0.022	0.029	0.014	0.169	0.046	0.115	0.017	0.863	0.872	0.839
Catsum	5.021	5.001	5.004	5.058	5.036	5.016	4.996	5.066	5.019	5.004	4.981	3.909	3.928	3.892
An	10.8	9.4	16.2	22.3	85.8	88.6	95.9	48.3	83.4	70.0	96.6			
Slw	0.0	1.2	0.8	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	0.0			
Cn	0.0	2.7	1.7	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0			
Cu-fs	0.5	4.6	4.1	8.1	1.4	1.2	0.4	7.4	1.1	2.3	0.5			
Ab	10.4	11.0	13.3	18.2	13.4	7.7	2.1	25.3	11.0	16.1	0.0			
Or	76.9	70.5	63.8	54.3	2.2	2.9	1.4	16.9	4.6	11.5	1.7			

Tabulka 6 Příklady chemického složení neidentifikované fáze ze vzorku strusky JBS-10. Obsahy oxidů v hm. %, obsahy prvků v at. %. b.d. - pod mezí stanovitelnosti

An. č.	1	2	3	4	5	6
P ₂ O ₅	0.21	0.17	0.20	0.21	0.14	0.20
SiO ₂	48.31	48.10	49.41	48.77	50.02	48.05
TiO ₂	1.29	1.12	1.04	1.11	1.06	1.12
Al ₂ O ₃	10.00	9.82	9.99	10.75	10.51	10.02
Fe ₂ O ₃	6.17	6.22	4.90	5.41	4.98	6.42
MgO	5.96	7.03	6.78	5.30	5.90	6.47
MnO	0.09	0.10	0.11	0.08	b.d.	0.14
ZnO	3.46	3.31	3.05	3.74	3.61	3.36
CaO	17.35	18.31	17.52	16.64	17.01	18.33
Na ₂ O	0.39	0.50	0.93	0.86	0.84	0.66
K ₂ O	1.73	1.40	1.80	2.05	2.13	1.31
F	0.18	0.16	0.15	0.19	0.16	b.d.
Celkem	95.14	96.24	95.88	95.11	96.36	96.08
P	0.07	0.06	0.07	0.07	0.05	0.07
Si	18.96	18.65	19.08	19.09	19.27	18.69
Ti	0.38	0.33	0.30	0.33	0.31	0.33
Al	4.63	4.49	4.55	4.96	4.77	4.59
Fe	1.82	1.82	1.42	1.59	1.44	1.88
Mg	3.49	4.06	3.90	3.09	3.39	3.75
Mn	0.03	0.03	0.04	0.03	b.d.	0.05
Zn	1.00	0.95	0.87	1.08	1.03	0.97
Ca	7.30	7.61	7.25	6.98	7.02	7.64
Na	0.30	0.38	0.70	0.65	0.63	0.50
K	0.87	0.69	0.89	1.02	1.05	0.65
F	0.22	0.20	0.18	0.24	0.19	b.d.
O	60.93	60.74	60.75	60.86	60.86	60.89
Celkem	100	100	100	100	100	100

Kuprit je přítomen ve všech studovaných vzorcích. Makroskopicky má tmavě červenou barvu, místy až s diamantovým leskem (obr. 10). Na hranách je často průsvitný. Kuprit jednak lemuje kapky ryzích kovů ve struskách i vsázkách kelímků (obr. 9d, 10a), jednak je součástí i směsné oxidické matrice vsázky (obr. 9c). Ve struskách se hlavně podílí na složení malých domén bohatých na těžké kovy, v menší míře je ale přítomen i ve větší vzdálenosti od nich. Tvoří v nich i víceméně samostatné zrnité agregáty (obr. 10b,c), vzácně s drobnými drúzovými dutinami (obr. 10c,d), v nichž mají krystaly kupritu tvar krychle, s rohy ojedinele otupenými plochami oktaedru (obr. 10d). Kuprit je doprovázen zejména willemitem, zinkitem, mědí, slitinami Cu-Zn, ve struskách i spinelidy, pyroxeny, živci, leucitem a sklovinou. Ve vsázce kelímků vytváří obvykle litou celistvou masu prorůstající se s dalšími fázemi (zinkitem, willemitem, hardystonitem; obr. 9c). Ve struskách s vysokým podílem skloviny jsou charakteristicky přítomny pěkně vyvinuté jemné prostorové dendrity rostlé podle krystalografických směrů (obr. 6d,e, 9b). Jsou mladší než spinelidy, pyroxeny, živce i leucit. Chemické složení bylo ověřeno v šesti vzorcích na základě 17 WDS analýz (tab. 8). Složení je velmi jednoduché, jen v části získaných analýz byly vedle Cu zjištěny i malé obsahy Zn (do 0.011 *apfu*) či Fe (do 0.003 *apfu*). Průměrný empirický vzorec jabloneckého kupritu je Cu_{1.99}O.

Tenorit se vzácně vyskytl ve třech vzorcích v doménách velmi bohatých těžkými kovy. Asociuje se zinkitem, kupritem, willemitem a spinelidy. Jeho tenké celistvé lemy o mocnosti do 20 μm jsou vyvinuty kolem litého kupritu v sousedství otevřených dutin (obr. 9e). Jindy je součástí masivních oxidických agregátů s převahou zinkitu a kupritu. V nich vytváří buď nepravidelná xenomorfně omezená zrna o velikosti až 250 μm, nebo, méně často, automorfní krystaly kosočtverečného průřezu o velikosti až 40 μm, jež jsou od okrajů korodovány hostitelským kupritem (obr.

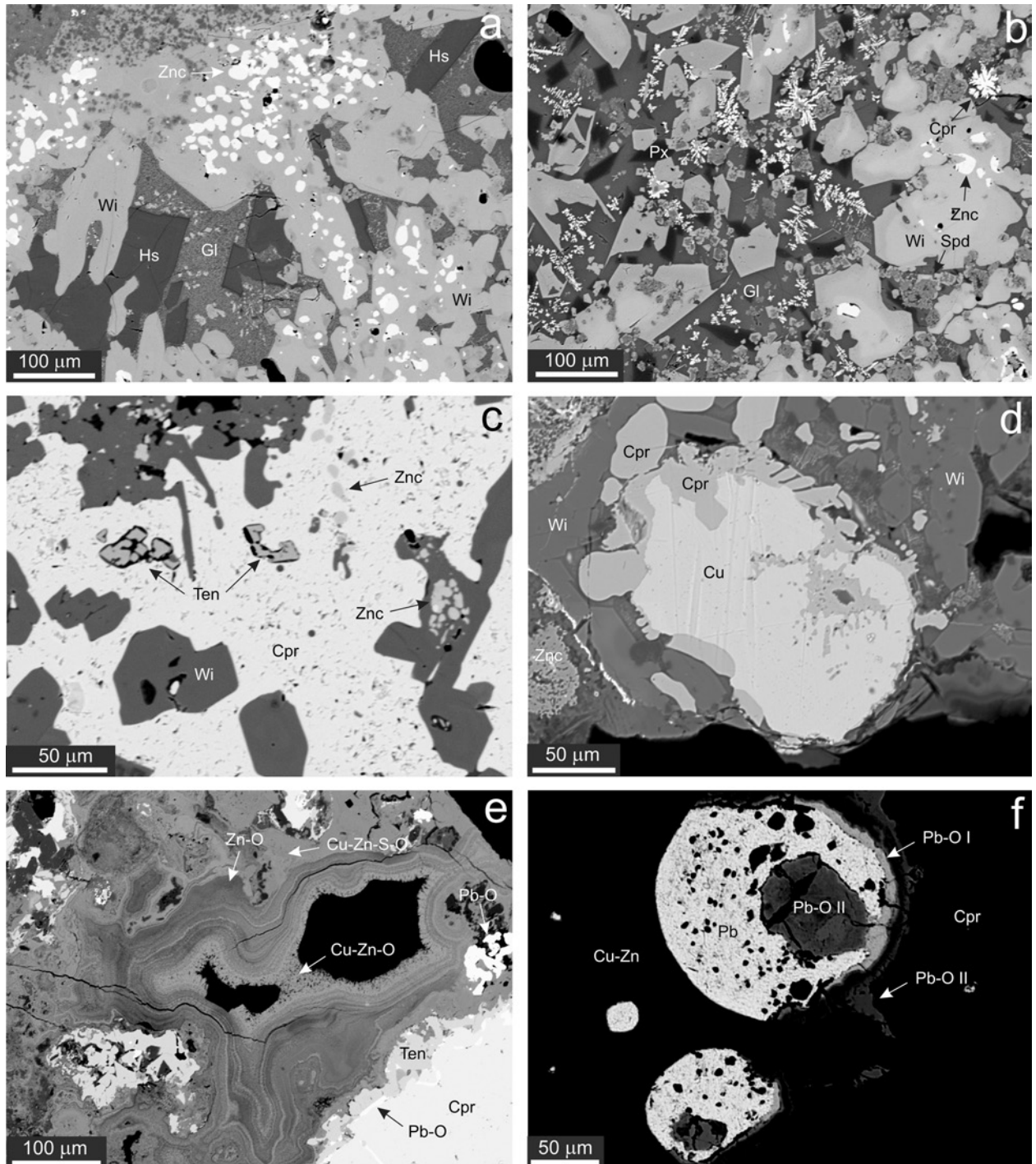
Tabulka 7 Příklady chemického složení willemitu (Wi) a hardystonitu (Hs) ze studovaných strusek. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty *apfu* jsou vypočítány na základě čtyř (willemit), respektive sedmi (hardystonit) atomů kyslíku. b.d. - pod mezí stanovitelnosti

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fáze	Wi	Wi	Wi	Wi	Wi	Wi	Wi	Wi	Wi	Wi	Hs	Hs	Hs	Hs
Comment	JBS-1a	JBS-1a	JBS-4	JBS-4	JBS-4	JBS-4	JBS-4	JBS-3	JBS-3	JBS-1	JBS-7	JBS-7	JBS-7	JBS-7
SiO ₂	27.52	27.09	27.74	28.69	27.20	29.07	29.32	27.39	27.63	27.62	38.29	37.88	38.57	38.48
Al ₂ O ₃	0.78	0.28	0.55	0.29	b.d.	0.07	b.d.	b.d.	0.10	0.33	0.80	0.66	1.12	1.23
MgO	1.97	1.51	0.94	6.21	1.21	5.59	7.03	1.70	1.20	1.56	0.54	0.51	0.41	0.27
FeO	0.89	0.31	1.56	3.01	0.83	3.53	1.02	0.16	0.20	0.29	0.30	0.41	0.38	0.34
NiO	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.09	0.10	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
ZnO	65.60	67.95	69.25	59.66	69.65	61.49	61.33	66.30	67.54	68.79	23.59	22.97	23.90	23.78
CuO	2.42	1.69	1.02	1.74	0.48	1.42	1.65	3.68	3.58	1.51	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
CaO	b.d.	b.d.	b.d.	0.06	b.d.	0.07	0.09	b.d.	b.d.	b.d.	34.79	34.92	34.71	35.14
F	0.26	0.19	0.21	0.16	0.18	0.23	0.14	0.26	0.22	0.16	0.28	0.22	0.19	0.20
Celkem	99.44	99.02	101.27	99.82	99.55	101.47	100.58	99.58	100.57	100.26	98.59	97.57	99.28	99.44
Si	0.997	0.997	0.999	0.997	1.001	1.002	1.006	1.003	1.004	1.001	2.004	2.003	2.002	1.995
Al	0.033	0.012	0.023	0.012	b.d.	0.003	b.d.	b.d.	0.004	0.014	0.049	0.041	0.069	0.075
Mg	0.106	0.083	0.050	0.322	0.066	0.287	0.360	0.093	0.065	0.084	0.042	0.040	0.032	0.021
Fe	0.027	0.010	0.047	0.087	0.026	0.102	0.029	0.005	0.006	0.009	0.013	0.018	0.016	0.015
Ni	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.003	0.003	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Zn	1.756	1.847	1.842	1.531	1.893	1.564	1.554	1.792	1.813	1.842	0.912	0.897	0.916	0.910
Cu	0.066	0.047	0.028	0.046	0.013	0.037	0.043	0.102	0.098	0.041	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Ca	b.d.	b.d.	b.d.	0.002	b.d.	0.003	0.003	b.d.	b.d.	b.d.	1.951	1.978	1.930	1.952
F	0.030	0.022	0.024	0.018	0.021	0.025	0.015	0.030	0.025	0.018	0.046	0.037	0.031	0.032
Catsum	2.986	2.996	2.989	2.997	2.999	2.997	2.994	2.997	2.994	2.992	4.971	4.977	4.964	4.968

9c). V BSE obraze je tenorit nezonální. Chemické složení bylo ověřeno devíti analýzami pořízenými ze třech vzorků (tab. 8). Ty ukázaly, že vedle dominující Cu jsou průběžnou minoritní příměsí Zn (0.011 - 0.029 *apfu*) a Fe (0.001 - 0.004 *apfu*). Ojedinele byly zaznamenány ještě slabě zvýšené obsahy Mg, Ca, Al a/nebo Ni (mezi 0.001 a 0.004

apfu). Průměrný empirický vzorec tenoritu z Jablonce n. Nisou je $(\text{Cu}_{0.97}\text{Zn}_{0.02})_{\Sigma 0.99}\text{O}$.

Oxidy Pb tvoří okrouhlé či protažené inkluze s xenomorfním omezením (obr. 9e). Jsou v malém množství většinou přítomny v těžkými kovy bohatých oxidických asociacích s převahou kupritu, zinkitu a willemitu (ve vsázce



Obr. 9 Stavba a fázové složení studovaných artefaktů na BSE snímcích. a - krystaly hardystonitu (Hs) v mezerách mezi krystaly willemitu (Wi) s uzavřeními zinkitu (Znc). Zbytkové prostory jsou vyplněny devitrifikovanou sklovinou (Gl), vzorek JBS-2. b - zonální automorfní krystaly willemitu spolu s krystaly pyroxenu (Px) a spinelidů (Spd) a dendrity kupritu (Cpr) ve sklovině, vzorek JBS-4. c - korodované krystaly tenoritu (Ten) a willemitu (Wi) uzavřené v litém kupritu s inkluzemi zinkitu, vzorek JBS-3. d - kapka mědi (Cu) lemovaná kupřitem a uzavřená v agregátu willemitu a zinkitu, vzorek JBS-5. e - kupřit lemovaný tenoritem a Pb-oxidem (Pb-O) v sousedství dutiny s detailně zonální výplní supergenních fází (Zn-O, Cu-Zn-O, Cu-Zn-S-O), vzorek JBS-7. f - kapky olova (Pb) s inkluzemi Pb-oxidu (Pb-O), uzavřené ve slitině Cu-Zn (Cu-Zn). V místě styku olověné kapky s kupřitem je olověná kapka lemována Pb-oxidem s vyšším poměrem Pb/O, vzorek JBS-1a. Všechny snímky Z. Dolníček.

kelímků i ve struskách). Dále substituují a místy i lemují kovové olovo uzavřené v kovové mědi či Cu-Zn slitinách, zejména tam, kde je olověná inkluze v kontaktu s oxidickými fázemi (obr. 9f) či sklovinou. Ojedinele byl zjištěn i tenký lem Pb-oxidů kolem kapek Cu-Zn slitin (obr. 11a). Vytvářejí i tenké neprůběžné lemy v intergranulárech mezi kupřitem a jej lemujičím tenoritem (obr. 9e). Chemicky nebyly blíže studovány, vzhled v BSE (dva odstíny šedé; obr. (obr. 9f) naznačuje přítomnost dvou fází s různým poměrem Pb/O.

Měď a **slitiny Cu-Zn** vytvářejí drobné sférické kapky o velikosti až 2 mm ve vsázce či na stěnách metalurgických kelímků (obr. 11b) a méně často i v těžkých kovy bohatých malých doménách strusek. Od okraje bývají kapky lemovány či až silně zatlačovány kupřitem (obr. 9d, 10a), s nímž ještě někdy bývá asociován tenký povlak oxidů Pb (obr. 11a). Kapky mědi a Cu-Zn slitin uvnitř často obsahují kulovité inkluze kovového olova či oxidů olova o průměru až 150 μm , které jsou v kovu rozmístěny zcela náhodně a ve velmi variabilních koncentracích (obr. 9d, 11a,c,d). V BSE obraze není v kapkách mědi a Cu-Zn slitin patrná žádná chemická zonalita. To potvrdily i provedené bodové analýzy, které ukázaly v rámci jedné a téže kapky variabilitu v obsazích hlavních složek (Cu, Zn) v rámci max. 0.6 hm. %. Obsahy Cu se pohybují mezi 65 a 100 hm. %, obsahy Zn mezi 0 a 34 hm. % (tab. 9). Jednotlivé kapky se ovšem v rámci jednoho vzorku mohou složením odlišovat výrazněji (první jednotky hm. %) až velmi výrazně (ve vzorku JBS-5 byla zjištěna jak kapka čisté mědi bez detekovaného obsahu Zn, tak i kapka Cu-Zn slitiny s nejvyšším zjištěným obsahem Zn kolem 34.5 hm. %). Podobně lze konstatovat v rámci jednoho nábrusu v různých kapkách rozdíly i v obsazích minoritních komponent: detekovatelné obsahy Sb a As (oba prvky kolem 0.2 hm. %; tab. 9) byly zjištěny jen v jedné kapce mědi ve vzorku JBS-9, zatímco v dalších dvou kapkách z téhož vzorku nikoliv, podobně měřitelné obsahy Ag byly zaznamenány opět jen ve dvou kapkách mědi ze vzorků JBS-5 a JBS-7. Charakteristickým minoritním elementem Cu-Zn slitin je Ni, jenž byl zjištěn v koncentracích mezi 0.15 a 0.29

hm. % (tab. 9), opět s odlišnými obsahy v rámci různých vzorků. Měď obsahuje měřitelný obsah Ni pouze ve vzorku JBS-3 (0.20 - 0.28 hm. %). Korelace mezi obsahy Ni a Zn ve studovaných Cu a Cu-Zn slitinách není patrná (obr. 12). Průběžným elementem se v obou typech slitin zdá být In (bylo však měřeno asi jen v polovině analýz) s obsahy 0.03 - 0.06 hm. % (tab. 9). Podobně lze pouze v některých vzorcích mědi i Cu-Zn slitin zaznamenat slabě zvýšené obsahy Fe (v intervalu 0.06 - 0.48 hm. %). Ojedinele pak byly zaznamenány ve dvou vzorcích Cu-Zn slitin i nepatrné obsahy Sn (0.04 - 0.07 hm. %; tab. 9).

Olovo vytváří sférické inkluze o velikosti do 150 μm uzavírané téměř vždy jen ve slitinách Cu-Zn či v kovové mědi (obr. 11a,c,d). Výjimečně tyto inkluze vyčnívají z hostitelské kovové matrice do okolní hmoty tvořené zejména oxidickými fázemi (kupřitem, zinkitem) a v tom případě bývají z této vnější strany lemovány vrstvičkou oxidů Pb (obr. 9f, 11d). Olovo je špatně lešitelné (obr. 9f). Větší inkluze mohou uzavírat okrouhlé inkluze o velikosti až 50 μm , tvořené Pb-O fází s vyšším obsahem kyslíku (tmavší v BSE obraze) než má výše zmíněný vnější Pb-O lem okolo inkluzí olova (obr. 9f). Zonalita olova není v obraze BSE patrná. Chemické složení bylo ověřeno ve dvou různých vzorcích. Má jednotný trend (tab. 10). Průběžnými příměsami jsou toliko Cu (0.40 - 1.40 hm. %) a Zn (0.09 - 1.07 hm. %). V malých obsazích byly v části analýz zjištěny i In (do 0.09 hm. %), Cl (do 0.07 hm. %) a/nebo Fe (do 0.05 hm. %). Stříbro bylo vždy pod mezí stanovitelnosti.

Cu-S fáze byly zjištěny ve formě tří kapkovitých útvarů o velikosti mezi 40 a 350 μm ve struskovém vzorku JBS-1. Dva větší objekty uzavírají inkluze dalších fází - jeden fází Cu-S-O, druhý sfalerit a thiospinely. V BSE obraze je hmota největšího objektu homogenní (obr. 11e), což potvrdily i bodové chemické analýzy, ukazující vždy stechiometrii **anilitu**. Druhé dva objekty jsou složeny vždy ze dvou fází s odlišným poměrem Me/S. V jedné převažuje fáze v BSE obraze tmavší, ve druhé fáze světlejší (obr. 11f, 13a). Tmavší fáze patří podle provedených WDS analýz vždy **spionkopitu**. Světlejší fáze je chemicky va-

Tabulka 8 Příklady chemického složení zinkitu (Znc), tenoritu (Ten) a kupřitu (Cpr) ze studovaných strusek a vsázky kelímků. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základ jednoho atomu kyslíku. b.d. - pod mezí stanovitelnosti

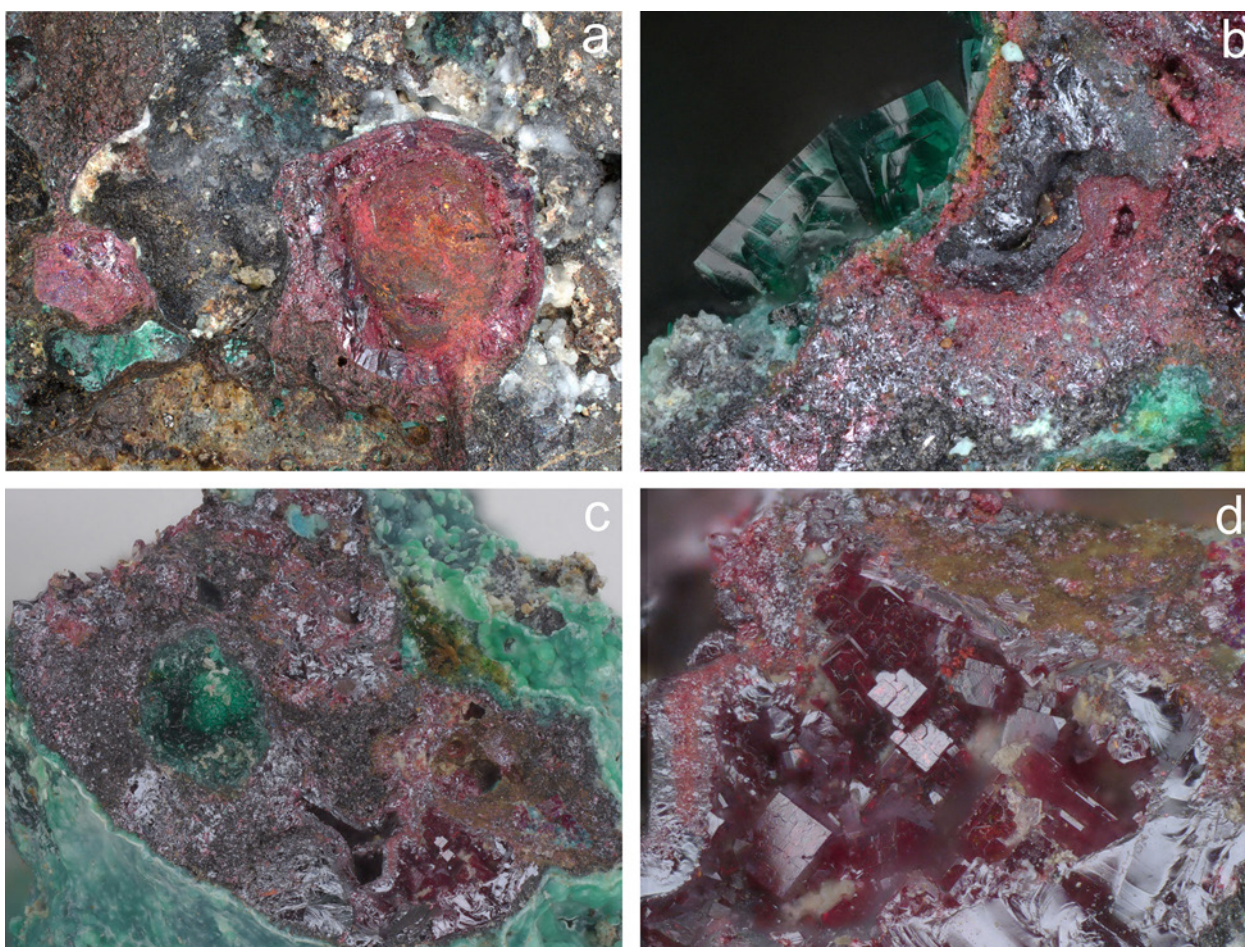
An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fáze	Znc	Znc	Znc	Znc	Znc	Znc	Ten	Ten	Ten	Ten	Cpr	Cpr	Cpr	Cpr
Vzorek	JBS-7	JBS-7	JBS-5	JBS-1	JBS-1	JBS-1	JBS-1	JBS-1	JBS-1	JBS-7	JBS-7	JBS-5	JBS-1a	JBS-3
Al ₂ O ₃	0.73	0.08	b.d.	b.d.	0.27	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.11	b.d.	0.06	b.d.	b.d.
MgO	0.27	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.11	0.15	0.18	0.09	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
FeO	0.82	0.50	0.07	1.05	0.17	0.16	0.19	0.38	0.19	0.13	b.d.	0.08	0.16	b.d.
NiO	0.20	0.08	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
ZnO	93.20	98.24	97.22	94.81	95.52	97.21	2.59	2.81	2.97	1.12	0.60	0.39	0.25	0.22
CuO	4.82	0.78	1.54	3.99	2.53	1.82	98.19	97.48	97.63	98.95				
Cu ₂ O											99.13	100.39	99.03	98.96
Celkem	100.04	99.68	98.83	99.85	98.49	99.30	101.12	100.85	100.88	100.31	99.73	100.92	99.44	99.18
Al	0.011	0.001	b.d.	b.d.	0.004	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.002	b.d.	0.002	b.d.	b.d.
Mg	0.005	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.002	0.003	0.004	0.002	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Fe	0.009	0.006	0.001	0.012	0.002	0.002	0.002	0.004	0.002	0.001	b.d.	0.002	0.003	b.d.
Ni	0.002	0.001	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Zn	0.918	0.984	0.983	0.947	0.965	0.977	0.025	0.027	0.029	0.011	0.011	0.007	0.004	0.004
Cu ²⁺	0.049	0.008	0.016	0.041	0.026	0.019	0.970	0.965	0.967	0.985				
Cu ⁺											1.979	1.978	1.985	1.992
Catsum	0.994	0.999	1.000	1.000	0.998	1.000	1.000	1.000	1.000	0.999	1.989	1.988	1.992	1.996

riabilnější, bodové analýzy ukázaly složení odpovídající **anilitu, geeritu, digenitu/roxbyitu a djurleitu**. Trendy ve složení jsou u všech Cu-S fází rámcově podobné (tab. 11). Průběžnou příměsí je jen Fe (0.06 - 1.99 hm. %; obsahy přes 0.7 hm. % byly zaznamenány jen v největším agregátu obsahujícím inkluze sfaleritu a thiospinelů) a vyjma dvou analýz i In (0.03 - 0.06 hm. %). V malé části analýz byly zaznamenány i malé obsahy Ag (0.06 - 0.12 hm. %; většinou jen ve spionkopitu nejmenšího agregátu) a/nebo Pb (do 0.14 hm. %). Průměrný (n = 7) empirický vzorec anilitu z jablonecké strusky, vypočítaný na bázi 11 atomů na vzorcovou jednotku, je $(\text{Cu}_{6.83}\text{Fe}_{0.14})_{\Sigma 6.97}\text{S}_{4.03}$. Průměrný (n = 3) empirický vzorec digenitu/roxbyitu z jablonecké strusky, vypočítaný na bázi 14 atomů na vzorcovou jednotku, je $(\text{Cu}_{8.94}\text{Fe}_{0.02})_{\Sigma 8.96}\text{S}_{5.04}$. Průměrný (n = 12) empirický vzorec spionkopitu z jablonecké strusky, vypočítaný na bázi 67 atomů na vzorcovou jednotku, je $(\text{Cu}_{37.77}\text{Fe}_{0.15}\text{Ag}_{0.02}\text{In}_{0.01}\text{Pb}_{0.01})_{\Sigma 37.96}\text{S}_{29.04}$. Empirický vzorec geeritu z jablonecké strusky, vypočítaný na bázi 13 atomů na vzorcovou jednotku, je $(\text{Cu}_{7.96}\text{Fe}_{0.02})_{\Sigma 7.98}\text{S}_{5.02}$. Empirický vzorec djurleitu z jablonecké strusky, vypočítaný na bázi 47 atomů na vzorcovou jednotku, je $(\text{Cu}_{30.50}\text{Fe}_{0.10})_{\Sigma 30.60}\text{S}_{16.40}$.

Sfalerit byl ojediněle zjištěn v největším agregátu anilitu, v němž vytváří několik inkluzí nepravidelného tvaru o

velikosti max. 40 μm , zejména při jeho okrajích (obr. 11e). V BSE obraze je sfalerit homogenní. Podle provedených bodových analýz (tab. 12) jsou průběžnými příměsemi zejména Cu (0.043 - 0.072 *apfu*), méně Fe (0.005 - 0.012 *apfu*) a Ni (0.001 - 0.004 *apfu*). Ve většině analýz byly zaznamenány i malé obsahy In (max. 0.0005 *apfu*) a zhruba v polovině analýz i podobně nízké obsahy Pb a/nebo Co. Průměrný (n = 9) empirický vzorec sfaleritu z jablonecké strusky je $(\text{Zn}_{0.94}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma 1.00}\text{S}_{1.00}$.

Thiospinely byly zaznamenány v podobě nepatrných inkluzí v největším agregátu Cu-sulfidů (obr. 11e). Inkluze mají nepravidelný, silně protažený a zprohýbaný tvar a jsou v asociaci s inkluzemi sfaleritu (zcela ojediněle jsou obě minoritní fáze v jedné inkluzi i ve vzájemném kontaktu). Zonalita není v obraze BSE patrná. Přesto bodové WDS analýzy (tab. 12) ukázaly složení odpovídající dvěma fázím z thiospinelové skupiny - polydymitu a fletcheritu. **Polydymit** obsahuje 2.78 - 2.84 *apfu* Ni, 0.12 - 0.21 *apfu* Cu, 0.02 - 0.04 *apfu* Fe, 0.01 - 0.02 *apfu* Co a 3.97 - 3.98 *apfu* S. Jeho průměrný (n = 3) empirický vzorec je $(\text{Ni}_{2.81}\text{Cu}_{0.16}\text{Fe}_{0.03}\text{Co}_{0.01})_{\Sigma 3.01}\text{S}_{3.97}$. **Fletcherit** obsahuje 2.10 - 2.42 *apfu* Ni, 0.54 - 0.84 *apfu* Cu, 0.04 *apfu* Fe, 0.01 - 0.02 *apfu* Co, max. 0.01 *apfu* Zn a 3.98 - 4.00 *apfu* S. Jeho průměrný (n = 3) empirický vzorec je $(\text{Ni}_{2.24}\text{Cu}_{0.71}\text{Fe}_{0.04}\text{Co}_{0.01}\text{Zn}_{0.01})_{\Sigma 3.01}\text{S}_{3.99}$.



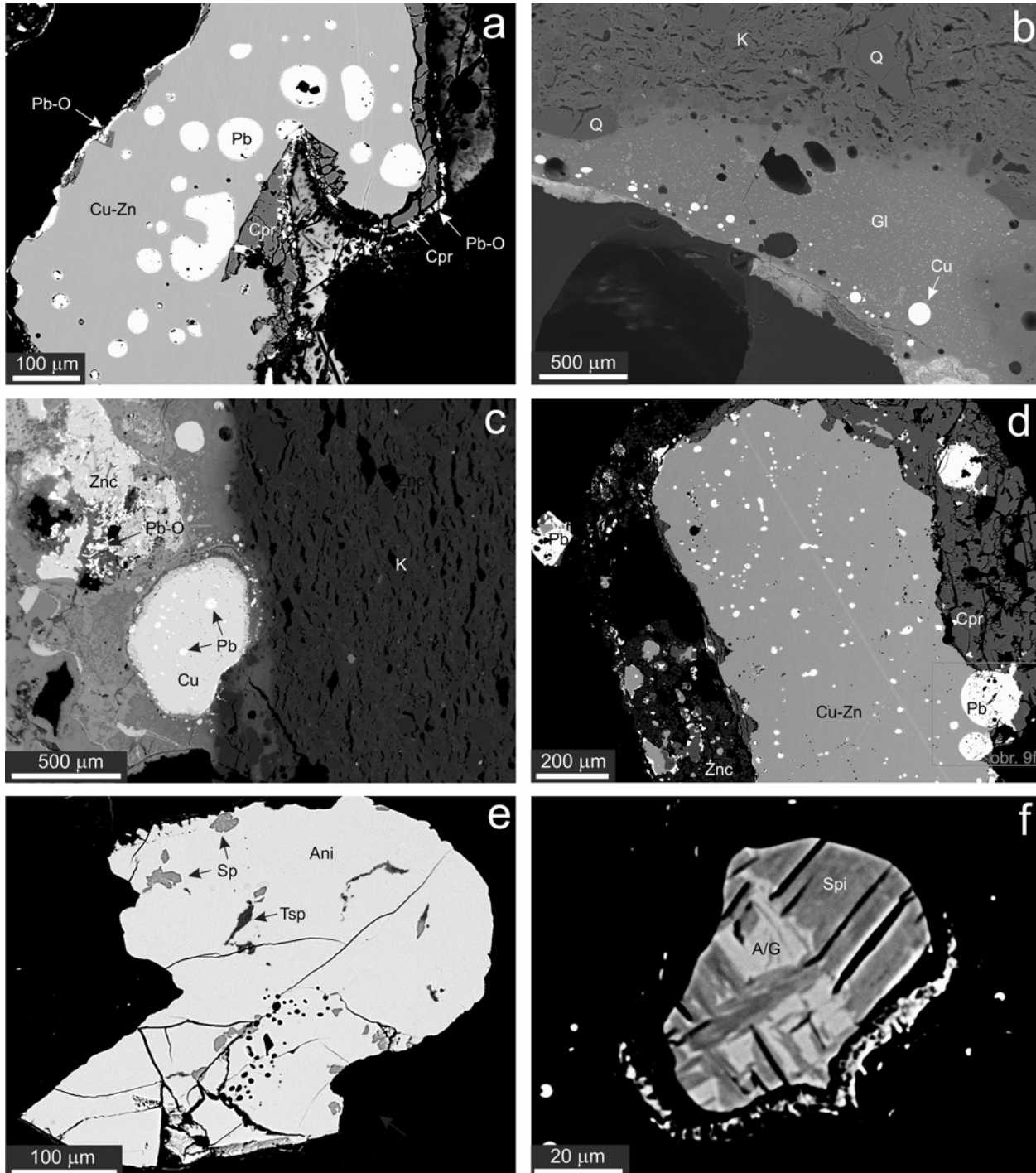
Obr. 10 Vzhled kupritu ze studovaných artefaktů v napadajícím světle. a - lemy červeného kupritu kolem částečně zoxidovaných kovových kapek ve strusce, vzorek JBS-4, šířka záběru 9 mm. b - zonální agregát červeného kupritu ve strusce s nárůstem krystalů malachitu, vzorek JBS-3, šířka záběru 1.4 mm. c - zrnitý agregát červeného kupritu s drobnou drúzovou dutinou v pravé dolní části, s bohatými nárůsty dutinových agregátů malachitu na povrchu vzorku, vzorek JBS-7, šířka záběru 2.75 mm. d - detail drúzové dutiny z předchozího snímku s krychlovými krystaly kupritu, vzorek JBS-7, šířka záběru 0.65 mm. Snímky L. Vrtiška.

Metalurgické kelímky

Nalezené zlomky metalurgických kelímků jsou tenkostěnné (síla stěny většinou kolem 5 mm, ojediněle 3 mm, často mírně kolísá i na krátké vzdálenosti v rámci jednoho a téhož vzorku - obr. 3f) a jejich střepe nemá glazuru. Z dochovaných větších zlomků lze odhadovat původní výšku kelímků kolem 10 cm při průměru dna asi

8 - 9 cm. Na čerstvém řezu má střepe kelímků světle okrovou barvu (obr. 3a-f). Z vnější strany a také na lomných plochách jsou kelímky místy polepené sklovitou struskovou hmotou a místy také pokryty práškovitými bílými a zelenými supergenními výkvěty. Výrobní značky nebyly na kelímcích zaznamenány.

Mikrostruktura keramického střepe kelímků se vyzna-



Obr. 11 Stavba a fázové složení studovaných artefaktů na BSE snímcích. a - kapka Cu-Zn slitiny (Cu-Zn) s hojnými inkluzemi olova (Pb). Kapka je lemována kupřitem (Cpr) a Pb-oxidem (Pb-O). Vzorek JBS-2. b - drobné kapky mědi (Cu) ve sklovině na sklovinou korodované vnitřní stěně kelímku (K), jehož střepe obsahuje hojné křemenné (Q) ostrěvo, vzorek JBS-9. c - kapka mědi s inkluzemi olova ve vsázce tvořené hlavně sklovinou a zinkitem (Znc) a minoritně oxidem Pb, vzorek JBS-5. d - kapka Cu-Zn slitiny s inkluzemi olova a lemem kupřitu a zinkitu, vzorek JBS-1a. e - agregát anilitu (Ani) s inkluzemi sfaleritu (Sp) a thiospinelů (Tsp), vzorek JBS-1. f - agregát Cu-S fází s převahou spionkopitu (Spi) nad anilitem až geeritem (A/G), vzorek JBS-1a. Všechny snímky Z. Dolníček.

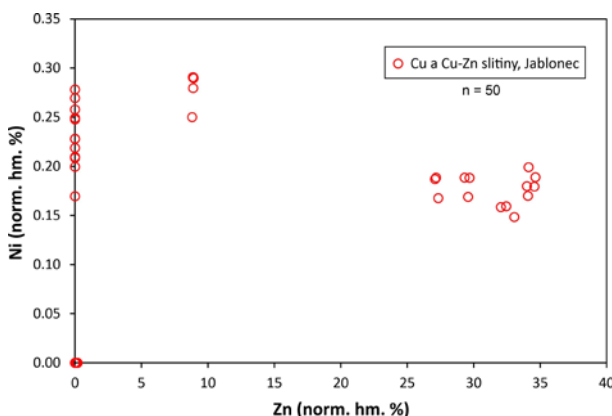
čuje homogenní stavbou, jemnou porozitou, přítomností hojného křemenného ostřiva a nízkým stupněm slinutí. Jedinými zjištěnými komponentami jsou křemen, Al-Si fáze a malé množství skloviny. Z vnitřní strany střepu je často patrná pokročilá korozí roztavenou vsázkou, projevující se zálivovitými proniky skloviny do hloubky střepu s relikty neroztaveného křemene (obr. 11b,c).

Křemen je objemově hlavní složkou keramického střepu. Ostrohranná zrna křemene dosahují velikosti do 0.5 mm.

Al-Si fáze je rovněž hlavní komponentou použitých metalurgických kelímků. Její chemické složení (tab. 13) rámcově odpovídá „ideálně bezvodému“ metakaolinitu (atomový poměr Al : Si = cca 1 : 1, analytické sumy

Tabulka 9 Příklady chemického složení mědi a Cu-Zn slitin ze studovaných strusek a vsázky kelímků. Obsahy v hm. % b.d. - pod mezí stanovitelnosti, n.a. - neanalyzováno

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Vzorek	JBS-5	JBS-5	JBS-1a	JBS-1a	JBS-1a	JBS-8	JBS-9	JBS-4	JBS-7	JBS-7	JBS-9	JBS-9	JBS-3	JBS-3
Ag	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.09	0.06	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Fe	0.34	0.30	0.35	0.45	0.43	b.d.	0.24	0.48	b.d.	b.d.	0.07	0.10	b.d.	b.d.
Ni	0.18	0.18	0.15	0.19	0.19	0.29	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.17	0.28
Cu	65.52	65.17	67.08	70.60	72.80	90.68	100.06	99.86	100.43	100.53	100.09	100.34	100.08	100.38
Zn	34.02	34.70	33.43	29.56	27.39	8.84	0.21	0.18	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
In	n.a.	n.a.	0.05	0.04	0.04	n.a.	n.a.	0.04	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.05	0.06
Sn	b.d.	0.04	0.07	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
As	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.21	0.22	b.d.	b.d.
Sb	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.20	0.17	b.d.	b.d.
Celkem	100.06	100.39	101.13	100.84	100.85	99.81	100.51	100.56	100.52	100.59	100.57	100.83	100.30	100.72



Obr. 12 Variace v chemickém složení Cu a Cu-Zn slitin z Jablonce n. Nisou v diagramu Zn vs. Ni.

Tabulka 10 Příklady chemického složení olova ze studovaných strusek a vsázky kelímků. Obsahy v hm. % b.d. - pod mezí stanovitelnosti, n.a. - neanalyzováno

An. č.	1	2	3	4	5	6	7
Vzorek	JBS-5	JBS-5	JBS-1a	JBS-1a	JBS-1a	JBS-1a	JBS-1a
Pb	99.31	98.20	97.95	98.46	98.89	97.62	97.54
Fe	0.05	0.04	0.04	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Cu	1.21	1.39	1.08	0.88	0.40	0.77	0.31
Zn	0.85	0.64	1.07	0.94	0.20	0.41	0.09
Cd	0.10	b.d.	b.d.	0.10	b.d.	b.d.	b.d.
In	n.a.	n.a.	0.09	0.07	b.d.	0.05	0.06
Cl	n.a.	n.a.	0.07	0.06	b.d.	b.d.	0.07
Celkem	101.52	100.33*	100.30	100.51	99.55*	98.85	98.07

* - včetně 0.06 hm. % Sn
* - včetně 0.06 hm. % Te

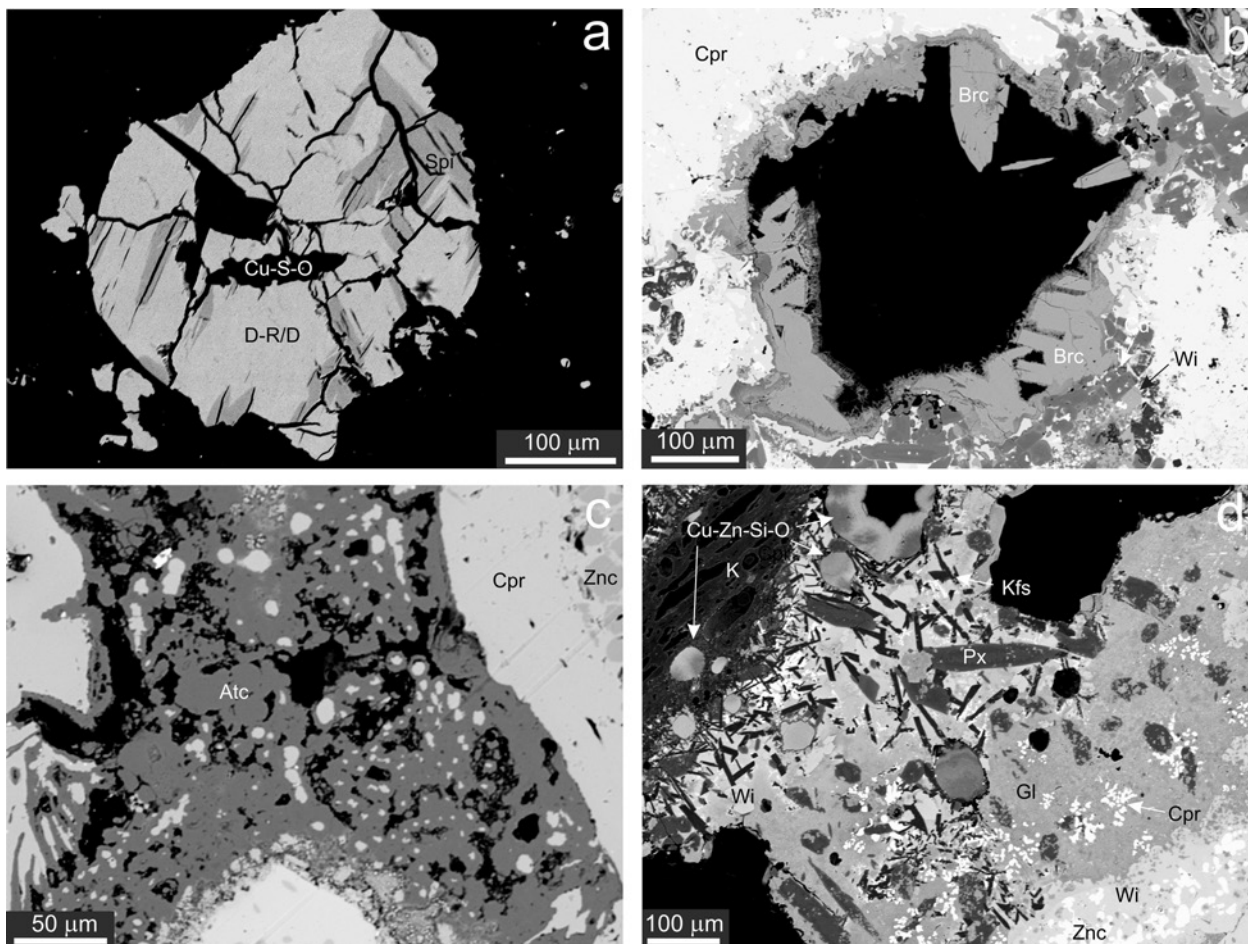
Tabulka 11 Příklady chemického složení Cu-sulfidů (Ani - anilit, Dju - djurleit, Gee - geerit, D-R - digenit/roxbyit, Spi - spionkopit) ze strusky JBS-1. Obsahy v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na uvedenou sumu apfu. b.d. - pod mezí stanovitelnosti

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fáze	Ani	Ani	Ani	Ani	Dju	Gee	D-R	D-R	Spi	Spi	Spi	Spi	Spi	Spi
Ag	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.06	b.d.	b.d.	0.06	b.d.	0.08	0.07	0.12	0.07
Pb	b.d.	b.d.	0.10	b.d.	b.d.	0.10	b.d.	0.12	b.d.	b.d.	b.d.	0.11	b.d.	b.d.
Fe	1.92	1.57	0.16	0.14	0.23	0.17	0.24	0.06	0.15	0.35	0.20	0.16	0.19	0.18
Cu	75.77	76.30	77.19	78.03	78.55	75.83	78.43	78.30	73.12	72.58	71.66	72.12	71.89	71.31
In	0.03	0.04	0.06	0.05	b.d.	0.04	0.05	0.06	b.d.	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04
S	22.73	22.66	22.97	22.44	21.32	24.12	22.19	22.33	27.71	27.35	28.30	28.22	28.32	29.07
Celkem	100.45	100.57	100.48	100.66	100.10	100.32	100.91	100.87	101.04	100.32	100.28	100.73	100.56	100.67
Ag	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.004	b.d.	b.d.	0.018	b.d.	0.025	0.022	0.037	0.021
Pb	b.d.	b.d.	0.003	b.d.	b.d.	0.003	b.d.	0.004	b.d.	b.d.	b.d.	0.018	b.d.	b.d.
Fe	0.195	0.160	0.016	0.014	0.102	0.020	0.031	0.008	0.089	0.210	0.119	0.095	0.113	0.106
Cu	6.775	6.823	6.905	6.996	30.495	7.955	8.948	8.934	38.201	38.228	37.496	37.652	37.534	36.982
In	0.001	0.002	0.003	0.002	b.d.	0.002	0.003	0.004	b.d.	0.012	0.012	0.014	0.012	0.011
Catsum	6.972	6.984	6.927	7.013	30.596	7.985	8.982	8.950	38.308	38.450	37.652	37.801	37.695	37.121
S	4.028	4.016	4.073	3.987	16.404	5.015	5.018	5.050	28.692	28.550	29.348	29.199	29.305	29.879
Apfu	11	11	11	11	47	13	14	14	67	67	67	67	67	67

Tabulka 12 Chemické složení sfaleritu (Sp), polydymitu (Pld) a fletcheritu (Fle) ze strusky JBS-1. Obsahy v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na bázi dvou (sfalerit), respektive sedmi (thiospinely) apfu. b.d. - pod mezí stanovitelnosti

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fáze	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Pld	Pld	Pld	Fle	Fle	Fle
Pb	b.d.	b.d.	b.d.	0.10	b.d.	0.11	0.12	0.11	0.19	0.11	0.12	0.12	0.13	0.12
Fe	0.38	0.32	0.40	0.59	0.67	0.41	0.31	0.52	0.56	0.68	0.41	0.77	0.73	0.80
Co	0.03	b.d.	b.d.	0.03	b.d.	b.d.	0.03	0.03	0.28	0.28	0.29	0.27	0.28	0.29
Ni	0.08	0.05	0.04	0.04	0.22	0.17	0.26	0.05	54.28	54.67	53.69	42.15	47.02	40.14
Cu	4.21	3.15	3.66	2.84	4.21	3.39	2.94	4.73	3.30	2.47	4.33	15.71	11.30	17.26
Zn	62.72	63.92	63.33	63.94	62.34	62.94	63.78	61.84	0.09	0.10	0.13	0.08	0.12	0.15
In	b.d.	0.04	0.04	0.03	0.06	0.04	0.03	0.03	0.05	b.d.	b.d.	0.03	b.d.	0.04
S	33.06	33.17	33.49	33.08	32.62	32.72	32.77	33.17	41.71	41.86	41.81	42.03	42.15	41.58
Te	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.06	0.07	0.06	0.05	0.04	0.04
Celkem	100.48	100.65	100.96	100.65	100.12	99.78	100.24	100.48	100.52	100.24	100.84	101.21	101.83*	100.42
Pb	b.d.	b.d.	b.d.	0.000	b.d.	0.001	0.001	0.001	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
Fe	0.007	0.006	0.007	0.010	0.012	0.007	0.005	0.009	0.031	0.037	0.022	0.042	0.040	0.044
Co	0.000	b.d.	b.d.	0.000	b.d.	b.d.	0.000	0.000	0.014	0.014	0.015	0.014	0.014	0.015
Ni	0.001	0.001	0.001	0.001	0.004	0.003	0.004	0.001	2.820	2.841	2.782	2.189	2.423	2.104
Cu	0.064	0.048	0.055	0.043	0.065	0.052	0.045	0.072	0.158	0.119	0.207	0.754	0.538	0.836
Zn	0.929	0.945	0.932	0.946	0.929	0.940	0.949	0.915	0.004	0.005	0.006	0.004	0.006	0.007
In	b.d.	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	b.d.	b.d.	0.001	b.d.	0.001
Catsum	1.001	1.000	0.995	1.002	1.009	1.003	1.005	0.999	3.032	3.017	3.034	3.004	3.024*	3.009
S	0.999	1.000	1.005	0.998	0.991	0.997	0.995	1.001	3.968	3.983	3.966	3.996	3.976	3.991

* - včetně 0.06 hm. %, respektive 0.002 apfu Ag



Obr. 13 Stavba a fázové složení studovaných artefaktů na BSE snímcích. a - agregát Cu-S fází s převahou digenitu-roxbyitu až djurleitu (D-R/D) nad spionkopitem (Spi), vzorek JBS-1a. b - krystaly brochantitu (Brc) v dutině v kupritu (Cpr) s minoritním willemitem (Wi), vzorek JBS-7. c - atacamit (Atc) ve výplni dutiny v agregátu kupritu se zinkitem (Znc), vzorek JBS-7. d - kompozičně zonální sekundární Cu-Zn-Si-O fáze v dutinkách ve strusce i použitém kelímku (K). Struska je složena ze skloviny (Gl), pyroxenu (Px), K-živce (Kfs), willemitu, kupritu a zinkitu, vzorek JBS-2. Všechny snímky Z. Dolníček.

mezi 99.4 a 100.7 hm. %). Malé obsahy Na, K a Ca spolu s odchýlením stechiometrie směrem k Si bohatšímu a Al chudšímu složení (2.02 - 2.03 *apfu* Si, 1.91 - 1.93 *apfu* Al) mohou naznačovat kontaminaci analyzovaných míst okolní sklovinou. Průměrný ($n = 3$) empirický vzorec je $(K_{0.09}Na_{0.02}Ca_{0.01})_{\Sigma 0.12}(Al_{1.92}Fe_{0.01})_{\Sigma 1.93}Si_{2.02}O_7$.

Sklovina vytváří v keramickém střepu tmelící hmotu. Vsázkou nekontaminovaná sklovina se vyznačuje převahou Si a vysokým obsahem Al, v menší míře i K (tab. 2).

Supergenní fáze

Sekundární fáze, vzniklé na povrchu a ve volných dutinách uvnitř artefaktů při zvětrávacích procesech, byly sledovány jen velmi okrajově. Někdy tvoří i instruktivně vyvinuté dutinové agregáty s dobře vyvinutými krystaly (obr. 14). Pomocí EDS spekter, WDS analýz a mikroRamanovy spektroskopie byly identifikovány malachit (obr. 14a,b), azurit (obr. 14c), brochantit (obr. 13b, 14b,c,d),

atacamit (obr. 13c), cerusit, nespecifikovaná a pod elektronovým svazkem nestabilní Zn-O (podle EDS spektra) fáze a nespecifikované Cu-Zn-O, Cu-Zn-S-O (obr. 9e) a Cu-Zn-Si-O (obr. 13d) fáze.

Diskuse

Interpretace materiálového složení artefaktů

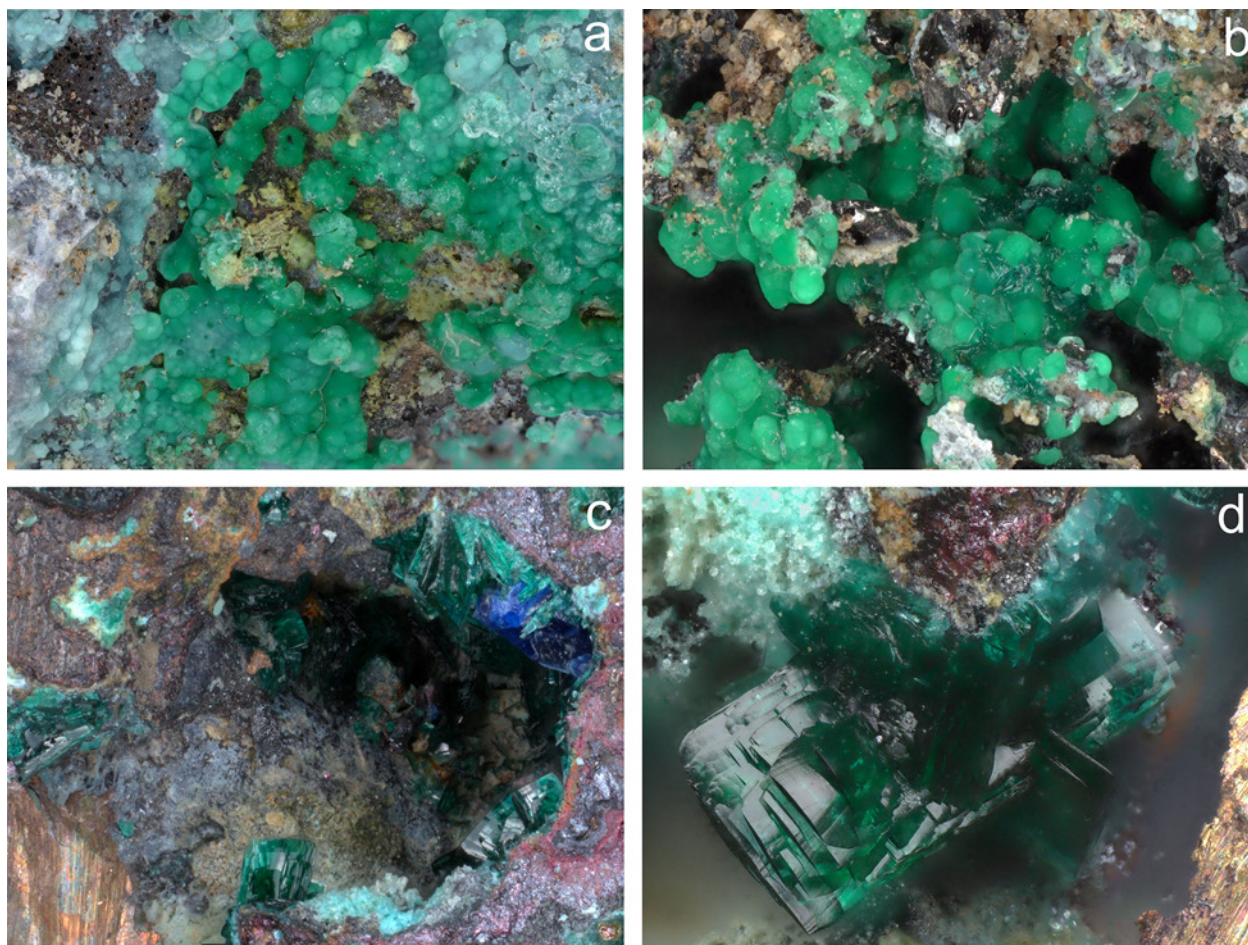
Použité metalurgické kelímky představují z pohledu mikrostruktury a fázového složení méně kvalitní průmyslově (strojně) vyrobené šamotové zboží. Přítomnost hojného křemenného ostřiva v keramickém střepu kelímku dokládá, že šlo o křemenný šamot.

Jako zdroje tepla bylo při metalurgické aktivitě, při níž vznikly studované artefakty, použito uhlí. Vzhledem k jeho vysoké popelnatosti a malé pevnosti a nízké soudržnosti jeho ojediněle zjištěných nespálených zbytků (obr. 2f) lze soudit, že šlo o málo kvalitní drobně kusové hnědé uhlí.

Tabulka 13 Chemické složení Al-Si fáze ze střepu kelímku ze vzorku JBS-1. Obsahy oxidů v hm. %, hodnoty *apfu* jsou vypočítány na základ sedmi atomů kyslíku. *b. d.* - pod mezí stanovitelnosti

An. č.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Celkem	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Catsum
1	54.35	44.05	0.38	0.06	0.25	1.64	100.73	2.021	1.931	0.012	0.002	0.018	0.078	4.062
2	53.99	43.51	0.40	0.05	0.00	1.62	99.57	2.028	1.927	0.013	0.002	0.000	0.078	4.047
3	53.11	42.58	0.61	0.32	0.47	2.14	99.37*	2.016	1.905	0.019	0.013	0.035	0.104	4.100*

* - včetně 0.14 hm. % MgO, respektive 0.008 *apfu* Mg



Obr. 14 Supergenní fáze studovaných vzorků v napadajícím světle. *a* - ledvinitý dutinový agregát malachitu, vzorek JBS-A, šířka záběru 2.7 mm. *b* - ledvinitý dutinový agregát malachitu s narostlými krystaly tmavěji zeleného brochantitu, vzorek JBS-A, šířka záběru 2 mm. *c* - krystaly azuritu a brochantitu v dutině v sousedství červeného kupřitu a naběhlé kapky mosazi, vzorek JBS-3, šířka záběru 3.7 mm. *d* - detail krystalu brochantitu ze spodní části předchozího snímku, vzorek JBS-3, šířka záběru 1.23 mm. Snímky L. Vrtiška.

Použité materiály (uhlí jako palivo, průmyslově vyrobené šamotové kelímky) datují studovanou metalurgickou aktivitu z Jablonce n. Nisou do moderní doby (19. - 20. století). S tím jsou zcela v souladu i úložné poměry studovaných artefaktů na lokalitě, kde se vyskytují jen v nejvyšších vrstvách odkrytého profilu (obr. 1).

Pomineme-li fáze s vysokým obsahem těžkých kovů, tak fázové složení studovaných strusek je odlišné od obvyklého uváděného složení strusek vzniklých spalováním uhlí. Gregerová (1996) a Smolka-Danielowska et al. (2019) popisují ze strusek vzniklých při spalování uhlí převahu skloviny, reliktní křemen, spinelidy, hematit, kalcit, mullit, cordierit, živce. V případě jabloneckých strusek je patrné zejména obohacení Ca, dokumentované zejména běžným výskytem Ca-pyroxenů a plagioklasů, ojediněle i neidentifikované Ca-Al-Fe-Mg silikátové fáze. Nejjednodušší vysvětlení by spočívalo v kontaminaci použitého paliva například vápnem. Domény bohaté těžkými kovy, přítomné ve struskách, mají shodné fázové složení jako vsázka z kelímků a interpretujeme ji tedy jako materiál vsázky, vytekly do hořícího paliva při prasknutí kelímku během jeho zahřívání. Takovému scénáři zcela odpovídá i přítomnost taveniny bohaté těžkými kovy na vnějším povrchu zlomků kelímků a také na jejich lomných plochách. Uvedená zjištění svědčí o tom, že kelímky se vsázkou byly zahřívány přímo v topeništi, kde byly v těsném kontaktu s hořícím palivem.

Individualizované složení kapek kovové fáze může mít dvojitou příčinu. Za prvé může jít o artefakt samotného zárovňovacího procesu, jemuž byl kov podroben. Při tom může docházet k částečnému odstranění těkavých komponent ze slitiny. V daném případě se nabízí takto interpretovat variabilní poměry Cu/Zn v Cu-Zn slitinách, neboť při dlouhodobém zahřívání mosazi nad bod tání dochází k odpařování Zn, jehož bod varu je jen 906 °C (Vetiška 1961; Němec, Provozník 2008). Reziiduální tavenina se v důsledku toho tedy obohacuje o netěkavé komponenty (Cu, Ni, In). Vzhledem k tomu, že neexistují korelace mezi obsahy Cu a obsahy uvedených minoritních příměsí (obr. 12), je zřejmé, že se v daném případě musel uplatnit i druhý faktor, jímž jsou primární rozdíly ve složení kovu použitého do vsázky (některé kapky Cu-Zn slitiny obsahují Ni i při vysokém obsahu Zn, jiné Ni nemají i při malém obsahu Zn, kapky mědi Ni také obsahují i neobsahují; tab. 9). To ostatně jasně ilustrují i v jednom vzorku ojediněle zjištěné kapky s výhradně sulfidickým složením (obr. 11e,f, 13a).

Metalurgické kelímky byly velmi pravděpodobně používány k tavbám opakovaně. Nasvědčuje tomu v první řadě přítomnost kovových kapek s odlišnými obsahy minoritních „netěkavých“ komponent (např. rozdílné obsahy Ni, In, As či Sb v Cu a Cu-Zn slitinách) v jednom kelímku. V této souvislosti poznamenáváme, že As a Sb sice těkavé jsou, ale jejich měřitelné obsahy by měly být zaznamenány v oxidaci vzniklém kupritu (srov. Dolníček et al. 2024), v němž nikdy zjištěny nebyly, takže jejich vysoké či zvýšené obsahy v kovu vsázky nelze v našem případě předpokládat. Dalším dokladem opakovaného použití kelímků je běžný výskyt hladkých náteků a kapek taveniny na některých lomných plochách odebraných zlomků kelímků, které nasvědčují jejich rozpadu v průběhu právě probíhající tavby. I když není materiál kelímků nejvyšší kvality, jde o běžné žáruvzdorné zboží, u něhož nelze očekávat rozpad v průběhu hned první tavby. Mnohem větší pravděpodobnost takové nehody je však po několika pracovních cyklech, kdy již došlo k propagaci mikrotrhlin vzniklých v důsledku jednak nerovnoměrného ohřevu či ochlazova-

ní kelímků a jednak objemových změn zrn křemenného ostřiva při reverzibilních fázových přechodech křemene $\alpha \leftrightarrow \beta$ při teplotě 573 °C (Fenner 1912). Tyto mechanické degradační procesy byly dále posíleny chemickou korozí keramického střepu roztavenou vsázkou. Jinými slovy, je velmi pravděpodobné, že kelímky byly používány opakovaně tak dlouho, dokud se fyzicky nerozpadly.

Přítomnost vysokých obsahů esseneitové komponenty v pyroxenech (tab. 4), stejně jako vysoce oxidovaný stav Fe ve spinelidech (tab. 3; pouze v jedné analýze (spinelu) převažuje Fe^{2+} nad Fe^{3+} a jen v jediné analýze (magnetitu) je Fe^{2+} dominantním kationtem v A pozici) nasvědčuje vysoce oxidačním podmínkám vzniku těchto struskových fází. U strusek vzniklých při spalování uhlí je ovšem tento závěr zcela pochopitelný, neboť uhelné palivo je až na sporné výjimky dokonale spálené (vyhořelé). Vysoce oxidační prostředí lze však interpretovat i v zahřívání vsázce kelímků. Nasvědčuje tomu běžná přítomnost oxidových lemů (kuprit, tenorit, oxidy Pb) kolem kapek mědi a olova (obr. 9d,f, 10a, 11a) a také vysoké obsahy zinkitu v kombinaci s velmi variabilními obsahy Zn v Cu-Zn slitinách v důsledku již zmíněného odpařování Zn z roztavené kovové slitiny a následné oxidace par Zn na ZnO v oxidačně působícím prostředí. Je ovšem velmi pravděpodobné, že k výraznější oxidaci vsázky došlo až po rozpadu kelímků v průběhu dalšího zahřívání v topeništi. Velké rozdíly v teplotách varu kovového Zn (jen 906 °C) a ZnO (cca 2360 °C; Chaudhuri a Newesely 1993, Warchulski et al. 2020) pak byly příčinou na jedné straně ztrát Zn z Cu-Zn slitin a na straně druhé vysokých obsahů oxidované formy Zn jak ve vsázce kelímků, tak ve struskách. Atmosférická depozice ZnO je indikována i vysokou koncentrací Zn-bohatých spinelidů v povrchové vrstvě strusky (obr. 6a).

Možný účel metalurgické aktivity

Studovaná metalurgická aktivita z Jablonce n. Nisou nebyla zaměřena na výrobu kovů z rud, ale používala jako vstupní surovinu již hotové kovy a jejich slitiny. Usuzujeme tak na základě výskytu měděných a olověných kapek, jejichž kov neobsahuje žádné další příměsí, které se běžně vyskytují v rudách těchto kovů a v průběhu hutnění přecházejí do vyredukované kovové fáze (např. příměsí Ag). Podle zjištěného chemického složení lze předpokládat, že použitými kovovými vstupními surovinami byly různé kompoziční typy mosazi, elektrovodná měď (zcela bez příměsí), minoritně snad i pakfong (obsahující Ni), případně i (pre)historická měď (pro níž jsou často charakteristické obsahy As a/nebo Sb; McKerrell, Tylecote 1972; Mödlinger et al. 2019; Dolníček et al. 2024). V tomto kontextu je neobvyklá běžná a nezanedbatelná přítomnost olova ve vsázce. Olovo se s mědí či slitinami typu mosazi v roztaveném stavu nemísí (Vetiška 1961; Němec, Provozník 2008), což ostatně potvrzují i námi získané WDS analýzy Cu a Cu-Zn slitin, které Pb téměř nikdy neobsahují, a to ani když uzavírají velké množství kapek olova. Kov vyrobený prostým stavením olova a mědi (respektive olova a mosazi) by tak měl nutně pokaždé jiné vlastnosti, a to i v rámci jedné várky vzhledem k rozdílu v hustotách mědi/mosazi a olova, jež by zapříčinily gravitační separaci obou nemísitelných kovů během chladnutí taveniny. Lze zmínit několik možností, jak přítomnost olova vysvětlit. Olovo mohlo být samozřejmě do vsázky z nějakého důvodu přidáváno záměrně - například za účelem zvýšení objemu či hmotnosti kovové taveniny, nebo pro zlepšení vlastností taveniny (podle sdělení K. Malého olovo zlepšuje tekutost roztavené mosazi při lití). Nelze ani vyloučit

odmíšení olova při tavbě vsázky s převahou automatové mosazi (určené pro strojní obrábění) vyráběné přibližně do konce 20. století, jež obsahovala 1 - 3 % jemně rozptýleného Pb (Vetiška 1961; Němec, Provazník 2008), či při zpracování například mosazného šrotu pájeného olovem.

Malé objemy použitých kelímků i velmi jednoduchý způsob provedení taveb (kelímky byly zahřívány přímým kontaktem s hořícím uhlím) nenasvědčují tomu, že by šlo o artefakty po nějaké profesionální (průmyslové) výrobě (respektive slévárně).

Předpokládáme tedy, že jde nejspíše o produkt příležitostné či neprofesionální metalurgické aktivity. V tomto směru se nabízejí tři možnosti. Za prvé mohou studované artefakty reprezentovat odpad z malé řemeslné dílny vyrábějící drobné kovové předměty, u nichž příliš nezáleželo na složení a čistotě použitého kovu. V Jablonci n. Nisou působila ve druhé polovině 19. století až první polovině 20. století řada malých až velkých kovozpracujících firem, zaměřených zejména na pasířství a lisování kovů pro zdejší bižuterní výrobu, v období světových válek i na komponenty pro municie, letadla, motory a zbraně (https://www.msb-jablonec.cz/1882-1945?utm_source=chatgpt.com). Žárové zpracování kovového odpadu (odstřížky, zmetky) vzniklého při „hlavní“ výrobě v těchto podnicích a využití staveného kovu k výrobě nenáročného „doplňkového“ sortimentu (např. ozdobných předmětů) se v tomto kontextu zdá jako velmi pravděpodobné vysvětlení vzniku námi studovaných artefaktů. Za druhé by mohlo jít o odpad vzniklý při zájmové metalurgické aktivitě s využitím různých vstupních surovin při jednotlivých pokusných tavebách, při nichž bylo motivací poznání metalurgického chování použitých kovů, jejich směsí, slitin, či sulfidů. Za třetí mohou být studované artefakty odpadem z přetavování zcizených artefaktů zhotovených z barevných kovů, za účelem znemožnění jejich identifikace ve výkupu na základě jejich vzhledu.

Závěr

Strusky a zlomky metalurgických kelímků s připravenými zbytky vsázky, pocházející z nově zjištěné lokality na Smetanově ulici v Jablonci nad Nisou, byly studovány pomocí elektronové mikrosondy. Bylo zjištěno pestré fázové složení. Zbytky vsázky obsahují kovové kapky tvořené mědí či slitinami Cu-Zn s variabilním složením a často i v obou kovech uzavíranými inkluzemi olova. Kovové kapky jsou uzavřeny v matici tvořené Pb bohatou sklovinou, willemitem, hardystonitem, zinkitem, tenoritem, kupritem a oxidy Pb. Strusky mají vždy hemikrystalickou strukturu a obsahují silikátovou sklovinu, spinelidy (gahnit, franklinit, spinel, magnezioferit, kuprospinel, thermoerogenit, magnetit), plagioklas ($\text{An}_{68-97}\text{Ab}_{0-25}\text{Or}_{1-17}\text{Cu-fs}_{0-8}\text{Slw}_{0-1}$), K-živce ($\text{Or}_{54-77}\text{Ab}_{10-18}\text{An}_{9-22}\text{Cu-fs}_{0-8}\text{Cn}_{0-3}\text{Slw}_{0-1}$), leucit, Ca-bohaté pyroxeny, křemen, neidentifikovanou Ca-Al-Fe-Mg silikátovou fázi, zinkit, tenorit, kuprit, oxidy Pb, Cu-S fáze (anilit, spionkopit, geerit, digenit/roxbyit, djurleit), thiospinely (polydymit, fletcherit), sfalerit, olovo, slitinu Cu-Zn, měď a zbytky (ne)spáleného uhlí. Použité kelímky jsou běžné zboží zhotovené z křemenného šamotu. Předpokládáme, že studované artefakty jsou produktem moderní (<150 let) metalurgické aktivity zaměřené hlavně na přetavování kovové mědi a mosazi. Zahřívání kelímků s náplní bylo realizováno v přímém kontaktu s hořícím uhlím. Cíl studované metalurgické aktivity není na základě získaných informací zcela jasný, mohlo však jít (i) o malou řemeslnou dílnu vyrábějící drobné nenáročné předměty z kovového odpadu; (ii) o zájmovou experimentální činnost motivovanou po-

znáním metalurgických vlastností použitých kovů, sulfidů a slitin z autopsie, nebo (iii) o kriminální činnost s cílem znemožnit identifikaci odcizených předmětů zhotovených z barevných kovů.

Poděkování

Autoři děkují K. Malému (Muzeum Vysočiny Jihlava) a J. Kapustovi (Univerzita Palackého Olomouc) za konstruktivní recenzní připomínky, které přispěly k vylepšení rukopisu. Práce na dané problematice byly finančně podpořeny Ministerstvem kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2024-2028/1. III.b, 00023272).

Literatura

- DEER WA, HOWIE RA, ZUSSMAN J (1992) An introduction to the rock-forming minerals. Essex
- DOLNÍČEK Z, KANDRNÁL L, ULMANOVÁ J, VRATISLAVSKÁ E, HOJAČ P (2021) Strusky z redukční tavy pelosideritové železné rudy realizované na hradě Buchlově (jv. Chříby) v roce 2019: extrémní variabilita fázového složení a chemismu jednotlivých fází. Bull Mineral Petrolog 29(1): 59-76
- DOLNÍČEK Z, VELEBIL D, VODRÁŽKA R (2024) Charakteristika měděného slitku ze zlatého dolu na Zlatém vrchu v Mníšku pod Brdy (střední Čechy, Česká republika). Bull Mineral Petrolog 32(1): 23-30
- FENNER CN (1912) The various forms of silica and their mutual relations. J Washingt Acad Sci 2(20): 471-480
- GREGEROVÁ M (1996) Petrografie technických hmot. Masarykova univerzita, Brno.
- CHAUDHURI JNB, NEWSELY H (1993) Mineralogical characterization of old Harz Mountain slags. Can Metallurg Quart 32(1): 1-12
- KAPUSTA J (2022) Historické strusky po zpracování polymetalických rud z vybraných lokalit Českomoravské vrchoviny: fázové a chemické složení a environmentální rizikovost. MS, disertační práce, PřF MU Brno
- McKERRELL H, TYLECOTE RF (1972) The working of copper-arsenic alloys in the Early Bronze Age and the effect on the determination of provenance. Proc Prehistor Soc 38: 209-218
- MÖDLINGER M, DE ORO CALDERON R, HAUBNER R (2019) Arsenic loss during metallurgical processing of arsenical bronze. Archaeol Anthropolog Sci 11(1): 133-140
- MORIMOTO N, FABRIES J, FERGUSON AK, GINZBURG IV, ROSS M, SEIFERT FA, ZUSSMAN J, AOKI K, GOTTARDI G (1988) Nomenclature of pyroxenes. Mineral Mag 50: 535-550
- NĚMEC M, PROVAZNÍK J (2008) Slévárenské slitiny neželezných kovů. České vysoké učení technické, Praha
- POUCHOU JL, PICOIR F (1985) "PAP" (φφZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: ARMSTRONG JT (ed.) Microbeam Analysis: 104-106. San Francisco Press, San Francisco
- SMOLKA-DANIELOWSKA D, KĄDZIOLKA-GAWĘŁ M, KRZYKAWSKI T (2019) Chemical and mineral composition of furnace slags produced in the combustion process of hard coal. Int J Environm Sci Technol 16: 5387-5396
- VETIŠKA A (1961) Nauka o materiálu V - Neželezné kovy a slitiny. Vysoké učení technické v Brně, Praha
- WARCZULSKI R, SZCZUKA M, KUPCZAK K (2020) Reconstruction of 16th-17th century lead smelting processes on the basis of slag properties: a case study from Sławków, Poland. Minerals 10: 1039