

Kompozičně neobvyklé struskové hmoty z polykulturní archeologické lokality Boršice v podhůří Chřibů

Compositionally unusual slag-like artefacts from polycultural archaeological site Boršice (Chřiby Mts., Czech Republic)

Zdeněk Dolníček¹ ✉, Ladislav Kandrnál², Jana Ulmanová¹

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

² Kameňák 145, 696 50 Moravany u Kyjova, Česká republika

Key words:

Chřiby Mts., non-metalurgical slags, wollastonite, chemical composition, glass production

✉ zdenek.dolnicek@nm.cz

Editor:

Zdeněk Losos

Abstract

We present results of laboratory investigation of slag-like artifacts, found on an archaeological site near Boršice, known by occurrence of artifacts from the Early Neolithic (5 700–5 000 BC), Bronze and Early Medieval Ages. The grey-coloured foamy slag-like artifacts reach up to 5 cm in size and often display original lava-like surface. These slags are formed especially by strongly potassic (15–23 wt. % K_2O) silicic (54–72 wt. % SiO_2) glass with elevated contents of Ca (4–15 wt. % CaO), P (1–5 wt. % P_2O_5) and Mg (1–5 wt. % MgO) and only traces of Al, Mn and Fe (below 0.14 wt. % of oxides of each of these elements). Glass phase is partly altered due to weathering, which caused the glass hydration and almost complete loss of K. Sparse minute crystals of wollastonite ($CaSiO_3$) and an unidentified Ca-K-Si-P-O phase (with highly variable compositions and poor stoichiometry) occur in places in the glass phase. We suggest that the origin of the studied slag-like artifacts is probably connected with either modern or ancient production of glass. However, it is certainly not modern foam glass, industrially produced worldwide from used waste glass. Based on average chemical composition of glass, we suggest that the studied artifacts could originate by smelting of a mixture of quartz sand, potash, bone ash, calcitic limestone (or calcitic marble) and dolomite in weight proportions equal to 58.9, 24.6, 4.9, 3.3 and 8.3, respectively.

Úvod

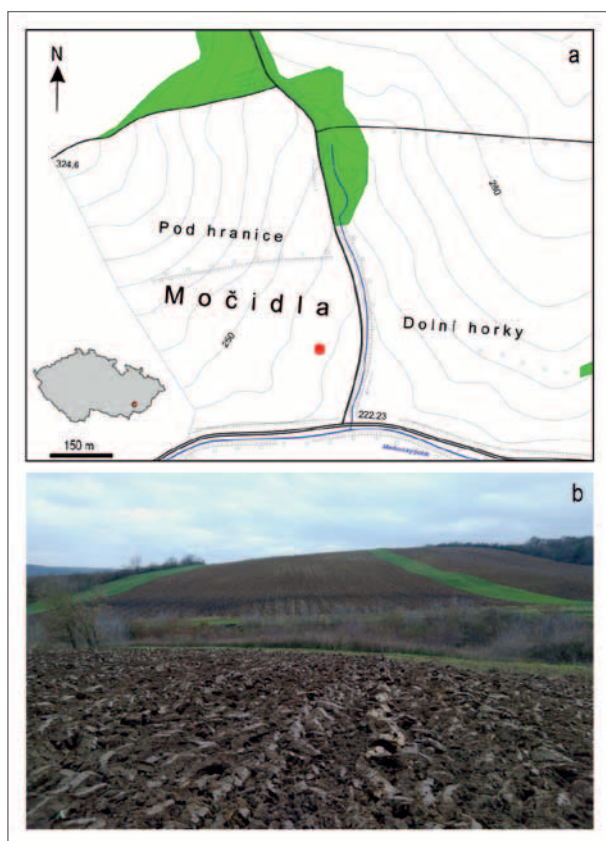
Druhý z autorů této zprávy našel u Boršic v podhůří Chřibů při archeologické prospekci strusky. Místo nálezů je vzdáleno asi 10 km z. od Uherského Hradiště a nachází se asi 2 km západně od kostela sv. Václava v obci Boršice v polní trati Močidla (obr. 1a). Motivem průzkumu byla skutečnost, že dané místo je známo jako polykulturní archeologická lokalita, kde již v roce 1969 Robert Snášil povrchovými sběry prokázal a následně popsal nálezy z doby volutové, bronzové a hradištní (Snášil 1970). Nález zkoumaných artefaktů byl učiněn zhruba 150 m s. od okresní silnice č. 422 spojující Boršice se Stříbrnicemi a 105 m západně od místní komunikace vedoucí na Stříbrnické paseky (N 49°3,77737', E 17°19,43012').

V prostoru lokality se nacházela menší oblast hlubokou orbou porušené kulturní vrstvy se zvýšeným obsahem popela, o rozměrech cca 10 × 20 m (obr. 1b), v níž se vyskytovaly i úlomky v této práci studovaných pěnovitých struskových hmot. Podloží je na lokalitě tvořeno eluviem spraší v nadloží sedimentů vněkarpatského flyšového pásma. Povrchovým sběrem byla v nejhrubší frakci půdního skeletu potvrzena převaha sprašových cicvárů a úlomků flyšových pís-kovců. Horninový materiál nevykazoval ani v jednom případě makroskopicky

Doporučená citace článku:

Zdeněk Dolníček, Z., Kandrnál, L., Ulmanová, J. (2022). Kompozičně neobvyklé struskové hmoty z polykulturní archeologické lokality Boršice v podhůří Chřibů. – *Geologické výzkumy na Moravě a ve Šlezsku*, 29, 1–2, 50–58.

DOI: <https://doi.org/10.5817/GVMS2022-20772>



Obr. 1: (a) Situační mapka místa nálezu studovaných struskových hmot (červený bod). (b) Pohled na lokalitu od východu, oblast s nálezy artefaktů má tmavou barvu půdy, stav z listopadu 2020. Foto L. Kandrnál.

Fig. 1: (a) Localization of occurrence of the studied slags (red point). (b) View on the studied site from the east, the area with finds of artifacts has dark soil coloration, situation in November 2020. Photo by L. Kandrnál.

patrné známky přepálení. V malém množství se vyskytuje i moderní antropogenní znečištění (úlomky cihel, betonu, meliorační keramiky, plasty, asfaltový papír). Ojedinele byly zaznamenány i zlomky historické keramiky a jeden drobný úlomek historické železářské strusky obvyklého vzhledu i fázového složení. Výskyt v této práci blíže studovaných pěnovitých struskových hmot lze charakterizovat jako bodový, s tím, že jejich úlomky jsou rozvečeny ve směru sklonu svahu. Nalezeno bylo několik desítek vzorků těchto strusek.

V tomto příspěvku přinášíme výsledky materiálového rozboru nalezených pěnovitých strusek. Bylo zjištěno velmi neobvyklé chemické i fázové složení těchto artefaktů, což činí tento nález vysoce unikátním v porovnání s běžným struskovým materiálem nalézaným na archeologických lokalitách.

Metodika

Nábrusy ze studovaných strusek byly zhotoveny zalitím odřezků ze čtyř různých vzorků do epoxidové pryskyřice a naleštěním pomocí diamantových suspenzí. Dokumentace nábrusů v odraženém světle byla provedena na odrazovém polarizačním mikroskopu Nikon Eclipse ME600. Následně byl preparát potažen uhlíkovým filmem

o tloušťce 30 nm a studován na elektronové mikrosondě 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 bylo použito urychlovací napětí 15 kV, fokusovaný elektronový svazek o průměru cca 0,7 μm (pro krystalické fáze), respektive defokusuovaný svazek o průměru 10–20 μm (pro sklovina) a proud svazku 10 nA (krystalické fáze), resp. 5 nA (sklovina). Ve všech analýzách byly měřeny obsahy Al, Ba, Ca, Cl, Cr, F, Fe, K, Mg, Mn, N, Na, Ni, P, Si, Sr, Ti, V a Zn; v části analýz skloviny byly měřeny i obsahy S. Použité analytické čáry a standardy: albit (NaK α), almandin (AlK α , FeK α), apatit (CaK α , PK α), baryt (BaL β), BN (NK α), celestin (SK α , SrL β), diopsid (MgK α), halit (ClK α), hematit (FeK α), LiF (FK α), Ni (NiK α), rodonit (MnK α), sanidin (KK α), wollastonit (CaK α , SiK α) a zinkit (ZnK α). Měřicí časy na píku se pohybovaly mezi 10 a 30 s (pro dusík 150 s), měřicí časy každého pozadí trvaly polovinu času měření na píku. Načtená data byla přepočítána na hm. % s použitím standardní PAP korekce (Pouchou, Pichoir 1985). Kyslík byl dopočten ze stechiometrie. Získaná data byla korigována na koincidence PK α vs. CaK β 2 (standard wollastonit, intenzita 5,24 cps/nA). Obsahy měřených prvků, které nejsou uvedeny v níže uvedených tabulkách, byly ve všech případech pod mezí stanovitelnosti, jejíž hodnoty se pohybovaly nejčastěji v intervalu 0,03–0,10 hm. %, u F, N a některých těžších prvků (Zn, Sr, Ba) v intervalu 0,15–0,22 hm. %.

Teplota tání studovaných strusek byla stanovena podle postupu navrženého Kapustou (2013). Vzorek strusky byl položen na šamotovou podložku a zahříván v laboratorní šamotové peci LAC Ht60B na zvolenou teplotu. Náběh pece na teplotu 1 000 °C trval přibližně půl hodiny. Po dosažení zvolené teploty byl vzorek na této teplotě udržován 15 minut. Pokud se vzorek při zvolené teplotě neroztavil, byl následně zahříván znovu při teplotě o 50 °C vyšší. Po každém zahřívacím kroku byla provedena vizuální kontrola a fotodokumentace vzorku. Vzhledem k absenci oxidovatelných prvků (zejména Fe) ve studované struskové hmotě bylo zahřívání prováděno v oxidační atmosféře.

Charakteristika struskových hmot

Nalezené vzorky strusek dosahují velikosti až 5,5 × 3,5 × 2,5 cm (obr. 2) a vizuálně jsou vždy prakticky identické. Většinou jde o úlomky větších kusů; na většině vzorků je však přítomen zachovaný původní oblý „lávový“ povrch. Na čerstvém lomu jsou všechny strusky šedé až téměř černé, skelně lesklé, na povrchu bělavé barvy, matné či skelně lesklé. Strusky mají lasturnatý lom a v tenkých třískách šedavě prosvítají. Jsou silně bublinaté, možno říci až pěnovité a díky tomu i velmi lehké. Bubliny sférického tvaru a rozmanitých velikostí mají až 1 cm v průměru (obr. 2). Ve vnitřních partiích vzorků jsou bubliny prázdné,



Obr. 2: Makroskopický vzhled studovaných vzorků. Foto J. Ulmanová.

Fig. 2: Macroscopic view on studied slags. Photo by J. Ulmanová.

na okrajích jsou vyplněné jemnou hnědou půdou, v níž byly artefakty na lokalitě uloženy.

Z pohledu fázového složení a chemického složení jednotlivých fází byly studovány čtyři různé vzorky. Materiálové složení všech čtyř vzorků je zcela shodné, takže je popisujeme pro všechny vzorky souhrnně. Fázové složení je velmi jednoduché. Naprostá většina objemu strusek je tvořena sklovinou, která velmi lokálně obsahuje malé množství drobných krystalů krystalických fází. Z pohledu chemického složení lze rozlišit dva kompoziční typy krystalických fází: jedna chemicky odpovídá wollastonitu, zatímco druhou, nestálého složení, označujeme pracovním jako Ca-K-Si-P-O fázi. V jediném zrnku byl zaznamenán ještě zirkon. Struktura strusek je tedy převážně sklovitá, jen místy hemikrystalická.

Sklovina je ve studovaných struskových hmotách zcela převažující fází. V BSE obraze je charakteristicky patrná její nehomogenní stavba, kdy jsou snadno rozlišitelné dva základní druhy skloviny: sklovina čerstvá a sklovina navětralá, hydratovaná (obr. 3a–f). Čerstvá sklovina ve vzorcích převažuje a je v obraze BSE zřetelně světlejší. Většina objemu skloviny tohoto typu je v BSE obraze homogenní, méně časté jsou jednoduché

pozvolné difuzní přechody jednoho odstínu šedé barvy v druhý, či dokonce až zřetelné fluidální textury, vzniklé tečením roztaveného materiálu, dobře viditelné díky rozdílům v chemickém složení jednotlivých proužků skloviny. Mírně světlejší odstín šedé barvy mívá na BSE snímcích sklovina v bezprostředním okolí zrn či shluků zrn krystalických fází (obr. 3c–d), není to ale pravidlem. I při velkém zvětšení je sklovina vždy nedevidifikovaná.

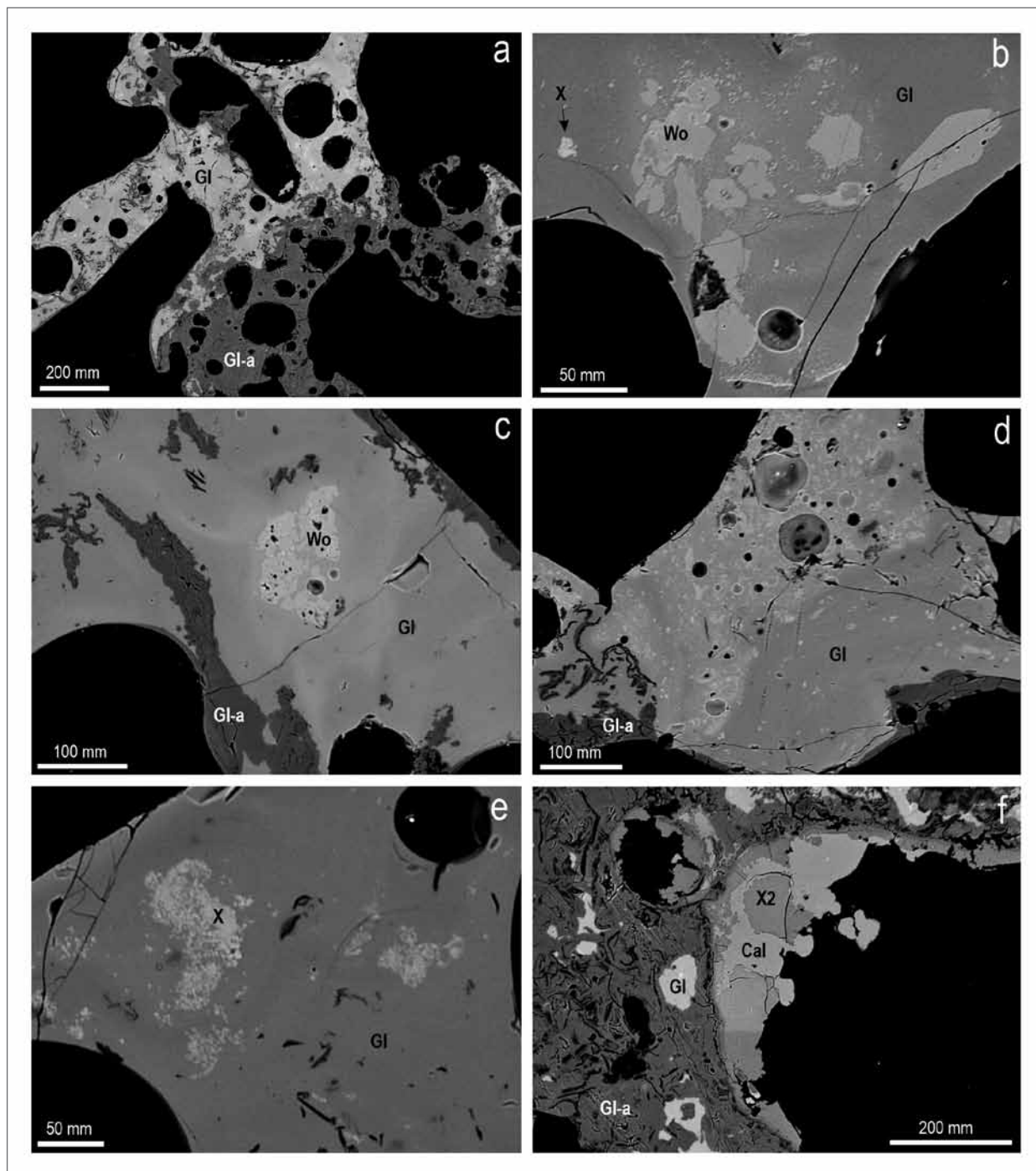
Navětralá (hydratovaná) sklovina je přítomna v menším množství než sklovina čerstvá. Hydratovaná sklovina je na BSE snímcích vždy výrazně tmavší (obr. 3a, c, d, f). Hydratovaná sklovina často vytváří různé mocné lemy, od okrajů vzorku, podél prasklin či od okrajů bublin zatlačující čerstvou sklovinu. Jindy je vztah obou typů skloviny méně „čitelný“, kdy hydratovaná sklovina může vytvářet i izolované uzavření nepravidelného tvaru v čerstvé sklovině. V některých partiích vzorků je sklovina hydratována kompletně v celé šíři vzorku; jde však o celkem řídký jev. Běžné jsou naopak partie, kde dominuje čerstvá sklovina.

Podrobně bylo studováno chemické složení skloviny. Celkem bylo pořízeno 35 bodových WDS analýz ze všech čtyř studovaných vzorků. Reprezentativní výběr analýz je uveden v tabulce 1 a graficky jsou variace v chemismu skloviny ilustrovány na obrázku 4. Sklovina má poměrně jednoduché specifické složení, neobsahuje těžké kovy a prakticky ani hliník a přechodné kovy. Čerstvá sklovina obsahuje 54,4–71,6 hm. % SiO_2 , 14,7–22,6 hm. % K_2O , 4,4–14,9 hm. % CaO , 0,9–4,9 hm. % MgO , 0,8–4,7 hm. % P_2O_5 , 0,1–0,9 hm. %, Na_2O , 0,0–0,5 hm. % SO_3 a max. 0,3 hm. % MnO , FeO , Al_2O_3 , BaO , F a Cl (tab. 1). Analytické sumy jsou vždy mírně pod 100 % (94,2–98,9 hm. %). Hydratovaná sklovina má výrazně snížené analytické sumy (86,5–89,9 hm. %), dále značně snížené obsahy draslíku (jen 0,2–0,7 hm. % K_2O), nižší obsahy vápníku (2,5–4,3 hm. % CaO) a vyšší obsahy SiO_2 (77,1–84,1 hm. %), zatímco obsahy ostatních prvků se pohybují v podobných rozsazích v porovnání s čerstvou sklovinou (tab. 1). V korelačních diagramech jsou pro

Tab. 1: Příklady chemického složení čerstvé (Č) a alterované (A) skloviny ze studovaných strusek (hm. %). Prm – průměr z 26 (čerstvá sklovina), resp. 9 (alterovaná sklovina) bodových analýz. na – neanalyzováno, bdl – obsah pod mezí stanovitelnosti.

Tab. 1: Examples of compositions of fresh (Č) and altered (A) glass from the studied slags (wt. %). Prm – averages from 26 and 9 individual spot EPMA analyses of fresh and altered glass, respectively. na – not analysed, bdl – below detection limit.

An. č.	Typ	SO_3	P_2O_5	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	MnO	FeO	Na_2O	K_2O	F	Cl	$\text{O}=\text{F}+\text{Cl}$	Celkem
Prm	Č	0,16	2,35	64,90	0,10	2,01	7,89	0,12	0,13	0,40	18,49	0,00	0,09	-0,04	96,62
2	Č	na	4,74	54,39	0,07	4,94	14,86	0,11	0,15	0,10	19,32	0,19	0,07	-0,1	98,85
3	Č	0,50	3,12	57,31	0,07	2,45	10,35	0,18	0,17	0,59	19,50	bdl	bdl	0,00	94,24
4	Č	bdl	2,78	59,77	0,13	1,86	8,41	bdl	0,13	0,77	22,62	0,23	bdl	-0,1	96,60
5	Č	na	3,17	59,92	0,19	2,62	10,29	0,12	0,17	0,35	22,02	0,17	bdl	-0,07	98,95
6	Č	0,37	2,24	61,30	bdl	1,96	9,33	0,19	0,17	0,39	20,29	bdl	0,69	-0,16	96,77
7	Č	bdl	2,93	67,79	bdl	1,37	4,75	0,15	bdl	0,71	16,74	bdl	bdl	0,00	94,44
8	Č	na	2,04	71,34	0,16	1,81	6,89	0,15	0,28	0,10	14,71	bdl	bdl	0,00	97,48
9	Č	0,12	0,82	71,56	bdl	0,97	5,43	0,13	0,18	0,75	16,28	bdl	0,12	-0,03	96,33
Prm	A	0,13	2,24	80,68	0,07	1,08	3,41	0,07	0,08	0,12	0,39	0,00	0,11	-0,03	88,29
11	A	0,11	4,82	77,11	bdl	2,14	3,14	0,20	0,15	0,30	0,31	bdl	0,16	-0,04	88,40
12	A	0,15	2,32	80,40	bdl	1,25	3,21	bdl	bdl	0,75	0,48	bdl	0,03	-0,01	88,58
13	A	na	1,24	82,67	0,09	0,92	4,27	0,11	0,13	bdl	0,43	bdl	0,13	-0,03	89,96
14	A	na	0,76	84,11	0,07	0,41	2,48	bdl	0,17	bdl	0,73	bdl	bdl	0,00	88,73

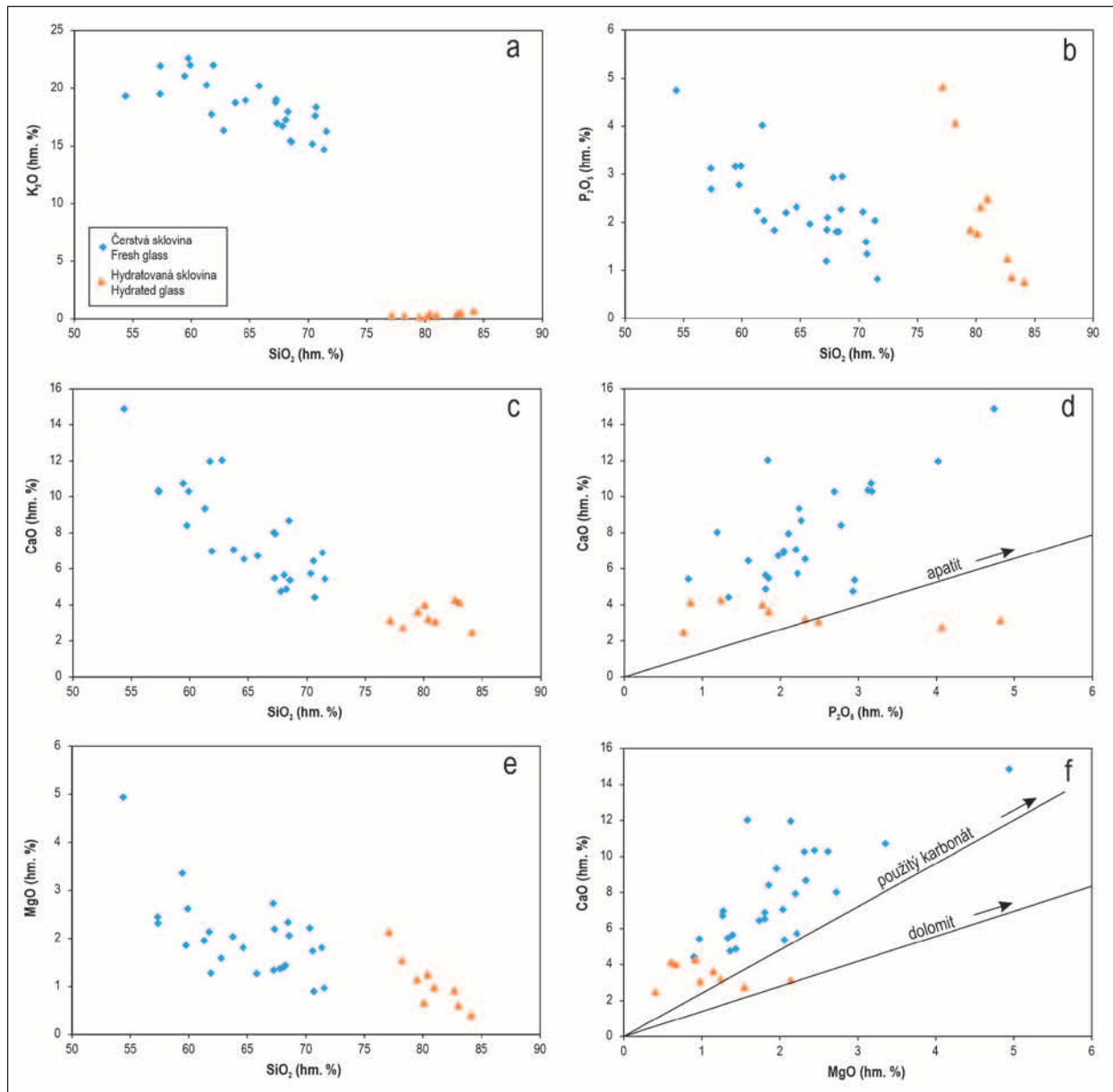


Obr. 3: Stavba a fázové složení studovaných vzorků na BSE snímcích. (a) Stavba strusky, složené z čerstvé skloviny (Gl), zvětrávaným alterovaně skloviny (Gl-a) a hojných kulatých pórů (bublin). (b) Shluk krystalů wollastonitu (Wo) v sousedství ojedinelého krystalu Ca-K-Si-P-O fáze (X) uzavřených ve sklovině. (c) Slabě kompozičně nehomogenní čerstvá sklovina (Gl) v okolí drobného shluku zrn wollastonitu (Wo). (d) Zonální sklovina s hojnými drobnými krystaly wollastonitu. (e) Shluky velmi drobných zrn Ca-K-Si-P-O fáze (X) ve sklovině. (f) Sekundární výplň pórů v alterovaném skle tvořená pravděpodobným kalcitem (Cal) a nespecifikovanou Ca-Mg-Si-P-O fází (X2). Všechny snímky Z. Dolníček.

Fig. 3: Fabric and phase composition of the studied samples on BSE images. (a) Fabric of a slag, composed of fresh glass (Gl), altered (weathered) glass (Gl-a) and abundant spherical pores (bubbles). (b) A group of crystals of wollastonite (Wo) in neighbourhood of a crystal of an unspecified Ca-K-Si-P-O phase (X) enclosed in the glass. (c) Weakly zoned fresh glass (Gl) in the neighbourhood of a small cluster of grains of wollastonite (Wo). (d) Zoned glass with frequent small crystals of wollastonite. (e) Clusters of very small grains of a Ca-K-Si-P-O phase (X) enclosed in glass. (f) Secondary fill of pores hosted by altered glass (Gl-a) and formed by probable calcite (Cal) and an unspecified Ca-Mg-Si-P-O phase (X2). All photos by Z. Dolníček.

čerstvou sklovinu patrné nepřímé úměrné vztahy mezi SiO_2 a obsahy K, Mg, Ca i P (obr. 4) a absence korelace mezi obsahy K a P. Mezi obsahy Ca a P je patrná ne příliš

výrazná pozitivní korelace, přičemž všechny datové body padají nad linii charakterizující poměr obou prvků v apatitu (obr. 4d). Obdobně lze konstatovat ne příliš výraznou



Obr. 4: Variace v chemickém složení skloviny. (a) Diagram SiO₂-K₂O; (b) Diagram SiO₂-P₂O₅; (c) Diagram SiO₂-CaO; (d) Diagram CaO-P₂O₅; (e) Diagram SiO₂-MgO; (f) Diagram MgO-CaO. Přímkami je vizualizováno složení směsi s dolomitem, apatitem a karbonátem pravděpodobně použitým k sestavení surovinové směsi.

Fig. 4: Variations of chemical composition of glass (values in wt. %). (a) Plot SiO₂-K₂O; (b) Plot SiO₂-P₂O₅; (c) Plot SiO₂-CaO; (d) Plot CaO-P₂O₅; (e) Plot SiO₂-MgO; (f) Plot MgO-CaO. Lines indicate the compositions of mixtures with ideal dolomite, ideal apatite, and a carbonate, which was probably used for the preparation of a mixture of raw materials which was melted.

pozitivní korelaci mezi obsahy Ca a Mg, přičemž všechny datové body padají nad linii definující poměr obou prvků v čistém dolomitu (obr. 4f).

Jen na okraj poznamenáváme, že čerstvá sklovina je pro mikrosondu problematickou maticí z pohledu stanovení obsahu draslíku (srov. též Varshneya et al. 1966). Při použití fokusovaného svazku a proudu 10 nA byly získány přibližně poloviční obsahy K₂O, než při použití proudu 5 nA a šířce svazku 10 či 20 μm. Pro různé šířky svazku při nižším proudu byly zjištěny již vzájemně dobře srovnatelné hodnoty K₂O. Podobně „měkké“ podmínky jsou doporučovány pro měření chemismu draselných skel i v literatuře (např. Barrera a Velde 1989). V celém

článku prezentujeme jen data získaná při „měkkých“ podmínkách měření.

Wollastonit představuje nejčastěji zjištěnou krystalickou fází ve studovaných struskových hmotách, jeho objemové zastoupení je však jen zanedbatelné. Vytváří automorfně, hypautomorfně i xenomorfně omezené izometrické či mírně protažené krystaly o velikosti do 50 μm, které jsou uloženy ve skle buď jednotlivě, nebo častěji jsou nakumulovány do nepravidelných shluků (obr. 3b-d). V BSE obraze nejsou krystaly zonální. Vzácně uzavírají drobné okrouhlé inkluze skloviny. WDS analýzy (tab. 2) ukázaly stálé složení, odpovídající wollastonitu s dobrou stechiometrií a malými průběžnými příměsemi K, P a F, a ojediněle i Mg (0,96-1,01 apfu Ca, 0,00-0,04 apfu K,

Tab. 2: Příklady chemického složení wollastonitu (Wo) a Ca-K-Si-P-O fáze (X) ze studovaných strusek. Oxidy v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na základ 3 atomů kyslíku. bdl – obsah pod mezí stanovitelnosti.

Tab. 2: Examples of compositions of wollastonite (Wo) and Ca-K-Si-P-O phase (X) from the studied slags. Oxides in wt. %, corresponding apfu values are based on 3 atoms of oxygen. bdl – below detection limit.

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fáze	Wo	Wo	Wo	Wo	Wo	Wo	Wo	X	X	X	X	X	X	X
P ₂ O ₅	0,42	0,58	2,32	3,17	3,73	3,02	6,45	34,53	34,00	43,59	39,26	37,80	38,12	34,33
SiO ₂	51,21	50,11	48,03	47,98	47,08	47,81	40,07	19,28	20,42	4,67	9,96	11,89	8,86	17,29
Al ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	0,24	bdl	bdl	0,11	0,27	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
MgO	bdl	bdl	bdl	bdl	1,35	1,26	5,63	1,05	0,72	0,06	0,26	0,73	0,50	1,13
CaO	48,22	48,12	46,46	47,48	46,31	45,71	45,18	28,05	28,09	36,05	36,22	40,81	42,60	38,96
BaO	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,49	0,42	0,20	0,23	bdl
MnO	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,14	0,18	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
FeO	bdl	bdl	bdl	bdl	0,14	bdl	0,27	bdl	bdl	0,19	0,15	bdl	bdl	bdl
Na ₂ O	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,33	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
K ₂ O	0,15	0,25	1,51	1,37	0,89	1,21	1,12	15,54	15,05	13,38	12,58	6,78	6,80	5,45
F	0,16	0,21	0,18	0,20	0,24	0,19	0,17	0,24	0,20	0,23	0,27	0,39	0,23	0,27
Cl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,22	bdl	0,42	bdl	bdl	bdl	bdl	0,76	1,36	1,27
O=F+Cl	-0,07	-0,09	-0,08	-0,08	-0,15	-0,08	-0,17	-0,10	-0,08	-0,10	-0,11	-0,34	-0,40	-0,40
Celkem	100,09	99,18	98,42	100,12	100,05	99,26	99,32	98,69	98,99	98,56	99,01	99,02	98,30	98,30
P ⁵⁺	0,007	0,010	0,039	0,052	0,061	0,050	0,108	0,572	0,560	0,742	0,662	0,628	0,649	0,566
Si ⁴⁺	0,991	0,981	0,950	0,932	0,912	0,933	0,792	0,377	0,397	0,094	0,198	0,233	0,178	0,336
Subtot.	0,998	0,991	0,989	0,984	0,974	0,983	0,900	0,949	0,956	0,836	0,861	0,861	0,827	0,902
Al ³⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	0,005	bdl	bdl	0,002	0,006	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Mg ²⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	0,039	0,037	0,166	0,031	0,021	0,002	0,008	0,021	0,015	0,033
Ca ²⁺	1,000	1,010	0,984	0,988	0,962	0,956	0,957	0,588	0,585	0,777	0,773	0,857	0,918	0,812
Ba ²⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,004	0,003	0,002	0,002	bdl
Mn ²⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,002	0,003	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Fe ²⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	0,002	bdl	0,004	bdl	bdl	0,003	0,003	bdl	bdl	bdl
Na ⁺	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,012	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
K ⁺	0,004	0,006	0,038	0,034	0,022	0,030	0,028	0,388	0,373	0,343	0,320	0,170	0,174	0,135
Subtot.	1,003	1,016	1,022	1,022	1,030	1,025	1,159	1,009	0,998	1,129	1,107	1,050	1,109	0,981
F ⁻	0,010	0,013	0,011	0,012	0,015	0,012	0,011	0,015	0,012	0,015	0,017	0,024	0,015	0,017
Cl ⁻	bdl	bdl	bdl	bdl	0,007	bdl	0,014	bdl	bdl	bdl	bdl	0,025	0,046	0,042
Catsum	2,001	2,007	2,011	2,007	2,004	2,007	2,060	1,958	1,954	1,965	1,968	1,910	1,936	1,883

0,79–0,99 apfu Si, 0,01–0,11 apfu P, 0,01–0,02 apfu F, 0,00–0,17 apfu Mg; báze přepočtu 3 atomy kyslíku).

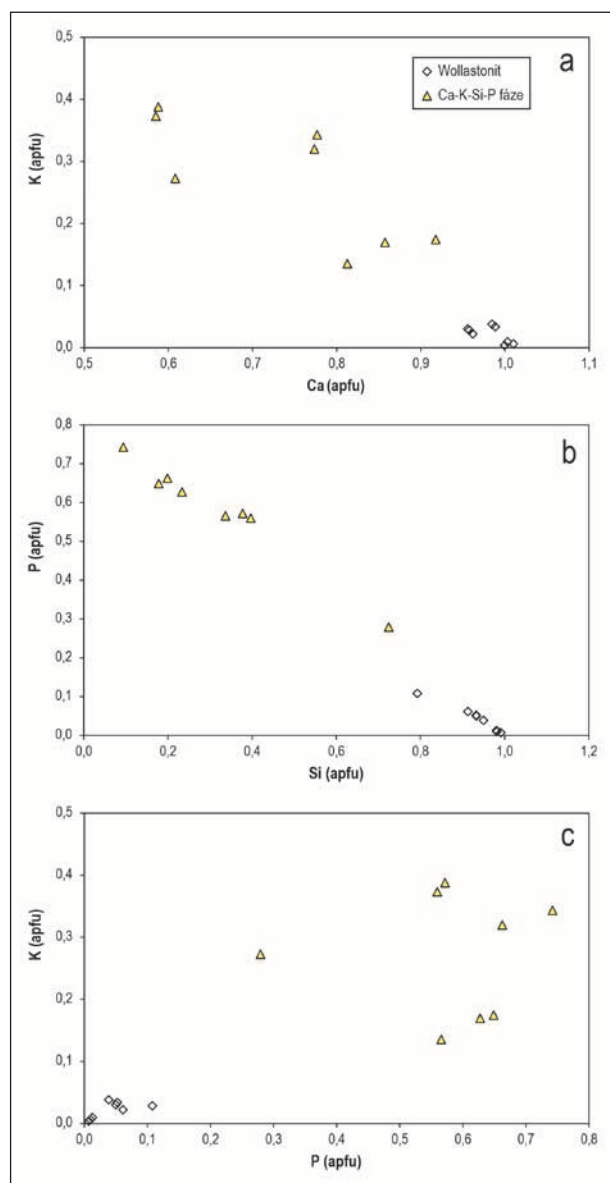
Ca-K-Si-P-O fáze je přítomna méně často než wollastonit. Vyskytuje se v podobě drobných (max. 50 µm velkých) xenomorfních izometrických zrn a jejich agregátů, uzavíraných ve sklovině buď samostatně nebo v blízkosti wollastonitu, nikdy však v přímých srůstech s touto fází (obr. 3b, e). Chemické složení této fáze značně kolísá (tab. 2) a vyznačuje se proměnlivými obsahy oxidů čtyř hlavních složek – Si, P, Ca a K a také mírně zvýšenými obsahy Mg a F (tab. 2). Složení neodpovídá žádné známé fázi. Nejvíce se stechiometrie analýz blíží wollastonitu (cca 1 kationt kovů a cca 1 kationt nekovových prvků na tři atomy O); afinitě k této fázi by mohly nasvědčovat i zvýšené obsahy K a P běžně zjištěné ve wollastonitu (tab. 2). Negativní korelace mezi obsahy Si a P a mezi K a Ca, stejně jako i pozitivní korelace mezi obsahy K a P (obr. 5) by mohly naznačovat substituci CaSiO₃-KPO₃. Ta však z přírodních výskytů wollastonitu není známa. Ani při vysokoteplotních (1 200–1 300 °C) a vysokotlakých (až 29 kbar) experimentech nebyla zjištěna významnější vzájemná mísitelnost (obsahy K₂O a P₂O₅ ve wollastonitu nepřesáhly 0,7 hm. % každého z obou oxidů; Steinberg 2005). Pravděpodobnější se zdá tedy spíše možnost, že jde

jen o jemnozrnnou směs dvou či více fází, a to i s ohledem na dosti variabilní celkovou stechiometrii a také kolísavý poměr sumy kovových a nekovových kationtů (tab. 2).

Zirkon byl zaznamenán jen zcela ojediněle, v podobě zrna o velikosti 5 µm, uzavřeného v čerstvé sklovině. Předpokládáme, že jde o neprotavený relikv, pocházející buď z taveného materiálu nebo z konstrukčního materiálu zařízení, v němž tavení probíhalo.

V pórech (bublinách) přítomných v alterované sklovině byly místy zaznamenány nárůsty druhotných fází (obr. 3f), vzniklých během větrání skla. Běžně byla dokumentována přítomnost fáze, v jejímž EDS spektru byl identifikován vedle O i Ca. Předpokládáme, že jde pravděpodobně o kalcit. Vzácněji byla zaznamenána v asociaci s kalcitem i blíže nespecifikovaná Ca-Mg-Si-P-O fáze, velmi nestabilní pod fokusovaným elektronovým svazkem.

Výsledek tavných pokusů je ilustrován na obrázku 6. Struska se začala na hranách otavovat při 800 °C, přičemž došlo ke značnému zesvětlení její barvy. Výraznější tavení nastalo při teplotě 1 050 °C, a to zejména ve vnitřních partiích vzorku. Povrchová bělavá vrstvička, ochuzená o alkálie, zůstávala i při této teplotě rezistentní.



Obr. 5: Variace v chemickém složení wollastonitu a nespecifikované Ca-K-Si-P-O fáze. (a) Diagram Ca-K; (b) Diagram Si-P; (c) Diagram P-K.

Fig. 5: Variations of chemical compositions of wollastonite and an unspecified Ca-K-Si-P-O phase. (a) Plot Ca-K; (b) Plot Si-P; (c) Plot P-K.

Diskuze

Provedené analytické práce ukázaly velmi jednoduché fázové složení studovaných struskových artefaktů. Zatímco krystalické fáze (wollastonit a nespecifikovaná Ca-K-Si-P-O fáze) se vyskytují jen velmi vzácně, zcela převažující fází je sklovina, na jejímž složení se podílí v podstatě jen pět základních oxidů – zejména SiO_2 , K_2O , CaO a v podstatně menší míře i MgO a P_2O_5 . Pozoruhodné jsou zejména velmi nízké obsahy Al_2O_3 , MnO a FeO^{tot} , z nichž zastoupení každého v průměru nepřesahuje 0,13 hm. %.

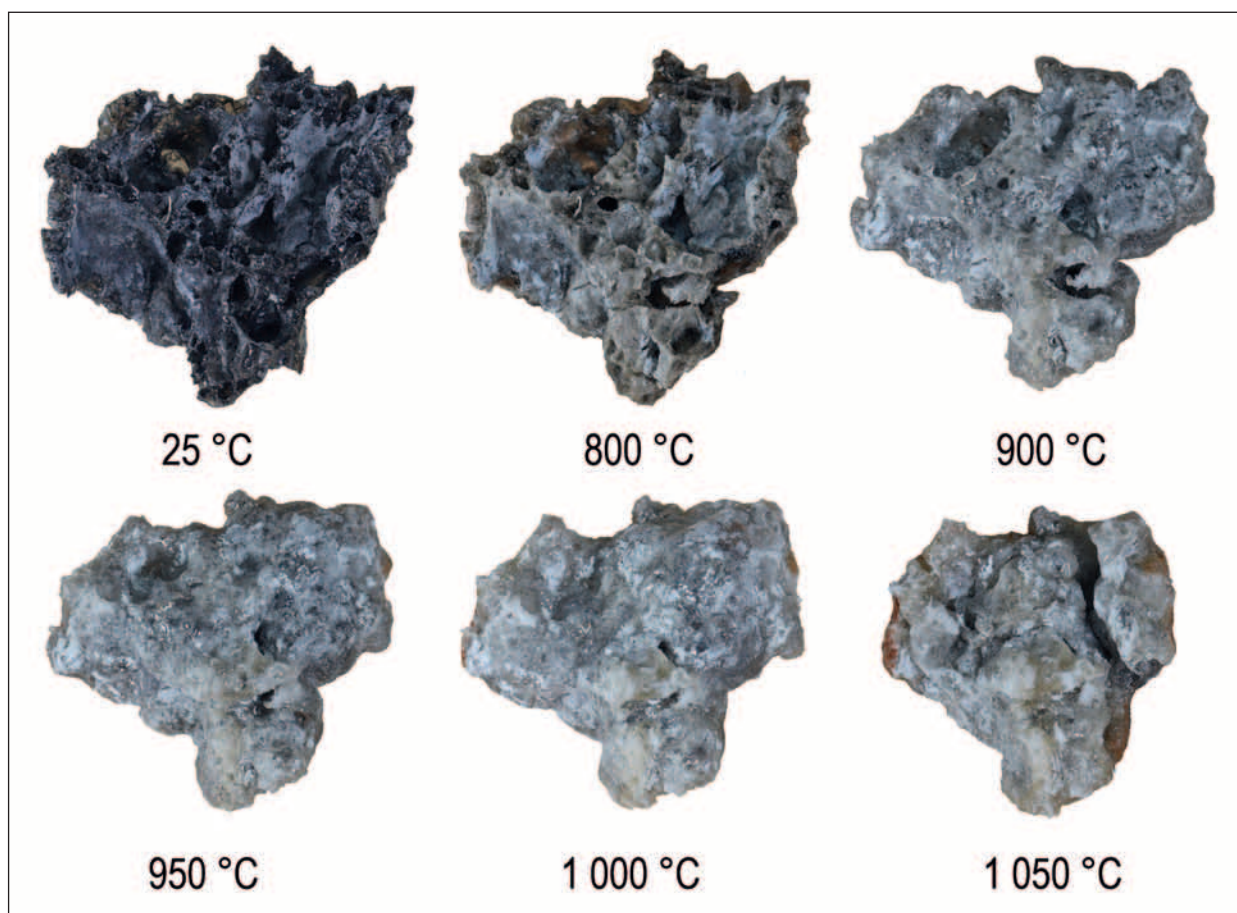
Právě toto velmi „čisté“ chemické složení značně limituje interpretaci možného původu studovaných struskových hmot. Je prakticky vyloučeno, že by tyto artefakty mohly vzniknout v metalurgických zařízeních, v nichž jsou v současnosti či v nichž byly v minulosti vyráběny či

zpracovávány kovy včetně železa a barevných kovů. Stejně tak není možné, že by uvedené strusky vznikly zcela náhodně (např. natavením vyzdívky) v dalších typech pecí (např. vápenických či potravinářských). Jak popeloviny vznikající spalováním dřeva i uhlí, tak i jakýkoliv běžný horninový materiál (skalní horniny, pisky, jíly, hlíny), který se k výstavbě těchto pecí používal, vždy obsahuje alespoň malé množství Al, Fe či Mn (např. Gregerová 1996; Kropáč 2005), které při natavení materiálu vždy minimálně zčásti přecházejí i do taveniny, která má díky tomu vždycky komplexní chemické složení (např. Kropáč 2005; Kropáč a Dolníček 2013). Stejně tak nejde ani o pěnosclo, vyráběné v současnosti z jemné frakce směsi odpadního použitého (sběrového) skla (např. El Haggag 2007).

Vysoká chemická čistota skloviny a také zcela analogické chemické a fázové složení všech studovaných vzorků naopak naznačuje, že šlo pravděpodobně o produkt cílené výroby, při níž byly použity zjevně jen chemicky velmi čisté suroviny. Domníváme se, že studované struskové hmoty mohly vzniknout v souvislosti s výrobou skla. Všechny hlavní oxidy námi zjištěné ve studované sklovině mohou být ve sklech obsaženy (Gregerová 1996), stejně jako velmi nízké obsahy Fe a Mn (tyto prvky v již nepatrné koncentraci významně ovlivňují barvu skla a jejich obsahy jsou tedy v technologii skla bedlivě hlídány), takže zjištěný chemismus artefaktů by byl s touto interpretací zcela v souladu. Experimentálně zjištěné teploty tání studované skloviny rovněž odpovídají produktům sklářské výroby (Gregerová 1996). Silně napěněný charakter námi studovaných vzorků nekorresponduje s obvyklým vzhledem sklářského odpadu, mohlo by ale jít snad o pěnu, omylem (přídavek karbonátu do roztavené skloviny?) či možná i záměrně vytvořenou např. kvůli vyčištění utavené skloviny (? odstranění vyloučených krystallků wollastonitu či dalších fází).

I když samozřejmě nelze vyloučit, že jde o moderní technolit „ze současnosti“ (nálezné okolnosti v našem případě nejsou, pokud jde o možné stáří a pozici artefaktů, nijak průkazné), může jít i o starší artefakt. Silně draselná skla byla např. ve středověku používána do oken velkých katedrál, zatímco draselná skla s nízkým obsahem Mg jsou typická pro evropskou produkci od konce druhého tisíciletí do prvního tisíciletí před Kristem (Silberman 2012). Sklářská výroba má v zájmové oblasti dlouhou tradici. Novodobá sklárna nejbližší námi studované lokalitě byla situována ve Starých Hutích vzdálených cca 9 km severně a pracovala od 1. poloviny 17. století do roku 1876 (Goldmann 1996), ale sklářství jako takové se uchovalo v oblasti dodnes (sklárna na obalové sklo v Kyjově).

Dostatečné chemické čistoty skloviny mohlo být dosaženo i ve starších dobách použitím vhodných surovin pro vsázku (srov. též chemické analýzy středověkých skel v práci Barrery a Veldeho 1989). Sklovina s námi zjištěným průměrným složením hlavních oxidů přepočtených na 100 hm. % (67,9 hm. % SiO_2 , 19,3 hm. % K_2O , 8,3 hm. % CaO , 2,5 hm. % P_2O_5 a 2,1 hm. % MgO) mohla být vyrobena například ze surovinové směsi složené z 58,9 hm. % křemenného písku, 24,6 hm. % potaše,



Obr. 6: Změny vzhledu struskového vzorku po krokových zahřívacích pokusech. Foto J. Ulmanová.

Fig. 6: Changes in appearance of a studied slag sample after stepped heating experiments. Photo by J. Ulmanová.

11,6 hm. % vápnitého dolomitu a 4,9 hm. % kostního popela. Vápnitý dolomit je jedinou složkou, jejíž složení není na jednotlivých výskytech v přírodě stálé; musel by být v našem případě složen ze 72 hm. % dolomitu a z 28 hm. % kalcitu. Místo něj lze ovšem samozřejmě uvažovat i dvě separátní složky: čistě kalcitický vápenec (či kalcitický krystalický vápenec) a čistě dolomitický sedimentární dolomit (nebo krystalický dolomit). Takové karbonáty lze v přírodě skutečně reálně získat. Místo 11,6 hm. % vápnitého dolomitu by tedy v tom případě v surovinové směsi bylo 3,3 hm. % vápence (nebo kalcitického mramoru) a 8,3 hm. % dolomitu. Výše uvedená modelová surovinová skladba vsázky respektuje i poznatky plynoucí z korelačních diagramů popisujících trendy ve složení skloviny (obr. 4), tj. že Si a K byly v samostatných složkách neobsahujících další ve sklovině přítomné hlavní prvky, Mg do směsi vstupoval zároveň s Ca, P do směsi vstupoval zároveň s Ca a ve vsázce musely být minimálně dvě různé složky s obsahem Ca. Zjištěná poměrně značná chemická heterogenita skla ovšem nasvědčuje nedokonalé zhomogenizované surovinové vsázce použité k tavbě a pravděpodobně i krátké době, po níž tavenina setrvala v kapalném stavu.

Závěr

V příspěvku jsou prezentovány výsledky laboratorního studia struskových artefaktů, nalezených na polykulturní archeologické lokalitě Boršice v podhůří Chřibů. Pěnovité strusky jsou tvořeny hlavně silně draselnou křemičitou sklovinou se zvýšenými obsahy Ca a méně i P a Mg; jen ve stopách jsou v ní přítomny Al, Mn a Fe. Ve sklovině jsou vzácně přítomny vyloučené krystalky wollastonitu a blíže nespecifikované Ca-K-Si-P-O fáze se značně kolísavým složením a nepříliš stálou stechiometrií. Předpokládáme, že studované strusky svým vznikem patrně souvisejí se sklářskou výrobou. Na základě zjištěného průměrného chemického složení skloviny bylo kvantifikováno následující potenciální složení surovinové směsi použité pro tavbu: 58,9 hm. % křemenného písku, 24,6 hm. % potaše, 4,9 hm. % kostního popela, 3,3 hm. % vápence (nebo kalcitického mramoru) a 8,3 hm. % dolomitu.

Poděkování

Analytické práce byly finančně podpořeny Ministerstvem kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2019-2023/1.III.d, 00023272). K. Kropáčovi (UP Olomouc) a anonymnímu recenzentovi děkujeme za konstruktivní připomínky, které přispěly k vylepšení rukopisu.

Literatura

- Barrera, J., Velde B. (1989). A study of french medieval glass composition. – *Archéologie médiévale*, 19, 81–130.
- El Hagggar, S. M. (2007). Sustainability of Municipal Solid Waste Management. – In: El Hagggar, S. M. (ed.). *Sustainable Industrial Design and Waste Management. Cradle-to-Cradle for Sustainable Development*: 149–196. Academic Press. ISBN 978-0-12-373623-9.
- Goldmann, J. (1996). Zaniklé sklárny v oblasti Chřibů. – *Vlastivědný věstník moravský*, 48, 2, 169–173.
- Gregerová, M. (1996). Petrografie technických hmot. – Masarykova univerzita. 139 s. Brno. ISBN: 80-210-1427-X.
- Kapusta, J. (2013). Mineralogie a chemismus strusek po tavně stříbrných rud z vybraných lokalit v jihlavském rudním revíru. – MS, diplomová práce, PŘF UP Olomouc.
- Kropáč, K. (2005). Petroarcheologický výzkum stavebního kamene zříceniny hradu Obřany. – MS, diplomová práce, PŘF UP Olomouc.
- Kropáč, K., Dolníček, Z. (2013). Non-metallurgical slags in the masonry of Obřany Castle in the Czech Republic: Evidence for the local production of hydraulic lime in the 14th century? *Geoarchaeology*, 28, 544–556.
- Pouchou, J. L., Pichoir, F. (1985). “PAP” ($\rho\rho Z$) procedure for improved quantitative microanalysis. – In: Armstrong, J. T. (ed.) *Microbeam Analysis*, 104–106. San Francisco Press, San Francisco.
- Silberman, N. A. (2012). *The Oxford companion to archaeology*. Oxford University Press. New York.
- Snášil, R. (1970). Slovanské sídliště u Stříbrnic, okr. Uherské Hradiště. – *Archeologické rozhledy*, 22, 98–99.
- Steinberg, H. K. (2005). Hochdruckexperimente an Calciumsilikatphasen zur Rekonstruktion der Aufstiegs-geschichte von Diamanten. – MS, disertační práce, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main.
- Varshneya, A. K., Cooper, A. R., Cable, M. (1966). Changes in composition during electron micro-probe analysis of K_2O - SrO - SiO_2 glass. – *Journal of Applied Physics*, 37, 2199.