

## Redukce olova železem?

Milan Holub

*Dariusz Rozmus a jeho spolupracovníci dospěli v posledních letech k názoru, že hutníci ve Slezsku v 11. až 13. stol. používali k hutnění olovených rud originální, „později zapomenutou“ metodu, kterou nazývají „redukce olova železem“. Olovené rudy skutečně lze, při dodržení určitých podmínek, redukovat železem a/nebo kyslíčnickem železnatým. Základní podmínkou takové technologie je oddělení vsázky od paliva, neboť uhlík a kyslíčnick uhelnatý jsou podstatně silnějšími reduktanty než železo a jeho sloučeniny. Oddělení vsázky a paliva nebylo na studovaných objektech prokázáno. Co si však z výzkumu zaslouží pozornost (a co autoři opomněli podrobněji studovat), je prokazatelné použití železářských strusek jako součástí vyzdívky či výmazu olovářských pecí.*

Slezsko – středověk – metalurgie – olovo – železo

*The reduction of lead by iron? Dariusz Rozmus and his co-workers have come to the conclusion in recent years that metallurgists in Silesia between the eleventh and thirteenth centuries used an original and 'later forgotten' method to smelt lead ores in a process they describe as the 'reduction of lead by iron'. When certain conditions are maintained, lead ore truly can be reduced by iron and/or iron oxide. The basic condition for using this method is the separation of the charge from the carbon-containing fuel (wood, charcoal) in the furnace – for example by placing the charge in crucibles. Carbon and carbon monoxide are stronger reductants than iron and its compounds. The division of the ore charge and the fuel were not proven in the studied features. Meriting attention from the research, however (something the authors neglected to study in great detail), is the demonstrable use of iron-making slag as part of the lining of the lead smelting furnace.*

Silesia – Middle Ages – metalurgy – lead – iron

### Úvod

Klasické pyrometalurgické technologie zpracování olovených rud jsou stále více nahrazovány hydrometalurgickými postupy. Pyrometalurgie se stává objektem zájmu historiků. Jak postupně mizí zkušenosti s hutněním olova, mizí i možnosti detailního pochopení technologií v dobových souvislostech, a to i z archivních dokumentů. Při studiu pozůstatků starých hutí jsou používány moderní analytické metody i výsledky fyzikálně chemických experimentů, které nebyly většinou před polovinou 20. století k dispozici. Je proto pochopitelné, že vznikají nové interpretace starých technologií. Objevují se ovšem i zjednodušené „originální“ názory. Jedním z takových nových mýtů je hypotéza o středověkém hutnění olova, zvaná „redukce olovených rud železem“.

R. K. Dube nedávno interpretoval metalurgický text z přelomu 13. a 14. století, jehož autorem je polyhistor Thakkura Pheru, mj. jiný královský mincmistr v Dillí. Originální text přepisuje Dube (2006, 18) do angličtiny takto: „*The ore rocks obtained from lead ore mines are crushed, ground and washed with water for beneficiation. The resulting material, containing gangue fraction as well, is mixed with iron in one-sixth proportion. The mixture is charged into crucibles of capacity 100 palas. Thirty such crucibles are placed in a furnace and heated/fused. Lead is obtained in weight equivalent to one-fourth of the starting material*“. Autor vychází z předpokladu, že olovenou rudou byl „obviously“ galenit. Obsáhle diskutuje, proč je železa přidáváno do vsázky v tyglíku méně, než vyžaduje stechiometrie výměnné reakce  $PbS + Fe = Pb + FeS$ . O formě přidávaného železa se Pheruův text nezmiňuje. Další část Dubeho článku je rešerší práce *Johna Percyho (1870)* a zabývá se přidáváním železitých substancí do vsázek olovených rud v západoevropských hutích (i v Příbrami) od poloviny 18. do 2. poloviny 19. století. Technologie, originálně různě označované, R. K. Dube nazývá „*Extraction of the lead by iron*“ či „*Reduction of the lead ore by iron*“. Pomíjí skutečnost, že v evropských technologiích byla olovená ruda a další složky vsázky v přímém kontaktu s palivem – dřevěným či fosilním uhlím, tj. podstatně aktivnějším a levnějším reduktantem – uhlíkem a kyslíčnickem uhelnatým. To je podstatný rozdíl proti indickému textu, podle něž byla vsázka v tyglíku bez přímého kontaktu s palivem.

Ideu redukce olovených rud železem a jeho sloučeninami používá při interpretaci archeologických nálezů z 11.–13. století ve Slezsku Dariusz Rozmus s kolegy (*Rozmus 2013a*, 324–325; *Suliga et al. 2013*). D. Rozmus popisuje různé postupy hutnění olovených rud (*Rozmus – Szmoniewski 2014*, 207; *Rozmus 2014*). Za nejběžnější pokládá hutnění hromad rudy a paliva (*sztosy*) – dřeva či dřevěného uhlí – na otevřených ohništích. Za reduktant při této technologii považuje uhlík a kysličník uhelnatý. Odlišnou technologii hutnění olovených rud interpretují zmínění autoři v případě objektu 1/2002 v lokalitě Dąbrowa Górnicza – Łosień. Ten považuje D. Rozmus za typový objekt jámových či zahloubených pecí (jeho typ I), v nichž reduktantem bylo železo či jeho sloučeniny (*Rozmus 2014*, 159–162). Při interpretaci technologie se D. Rozmus soustředí na čistě chemickou stránku jednoduchého fázového systému Fe-O-Pb-S, který bohužel neodpovídá nálezové realitě (viz diskuse). Ostatní fyzikálně chemické, fyzikální a technologické principy hutnění všeobecně, a olovených rud zvláště, opomíjí, odvolává se na společnou práci *Suliga et al. (2013)*. Ta však je zaměřena hlavně na studium olovářských a železářských strusek společně se vyskytujících v pozůstatcích vsázek některých archeologických hutních objektů.

Dariusz Rozmus nechává fázové a termodynamické poměry v systému C-Fe-O-Pb-S stranou a předpokládá, že vsázka složená z klejtu – PbO – byla pokryta či obklopena železářskou struskou. Ta byla údajně reduktantem a železo v ní obsažené odstraňovalo kyslík z klejtu. Redukce probíhala na hranicích vrstev strusky a klejtu. Tuto ideu autor podivuhodně rozvíjí zvláště v publikacích z roku 2013 (*Rozmus 2013a*; *2013b*). Text je v rozporu s nálezovou situací: na řezech pecí (objekt 1/02 Dąbrowa Górnicza – Łosień) je vrstva VI – železářská struska – pod vrstvou V – olovářskou struskou (*Rozmus 2013b*, fig. 3, 5). Autor způsob vytápění objektu nespecifikuje. Jelikož v obou vrstvách byly strusky promíšeny popelem z paliva, je evidentní, že zdroj energie – dřevo či dřevěné uhlí – nebyl v tomto případě oddělen od reduktantu (klejtu).

V analytice olovených rud doporučoval v 16. století *Lazarus Ercker (1974, 210–211)* do tyglíků s průbami leštěncových rud přidávat železné piliny: „Čistě, celistvě a tavitelně olovené rudy se zkoušejí takto: Rozetři nejprve rudu na drobnou, odvaž z ní dva centnýře, vlož je do kelímku s dvojnásobným množstvím tavidla, které bylo uděláno pro měděné rudy, s trochou skelné pěny, také smíšené s trochou železných pilin. Potom nasyp nahoru do kelímku také obyčejnou sůl na půl šířky prstu vysoko, stlač to trochu dolů a přikryj kelímek víčkem, zamaž spáry řídkou hlínou, aby do kelímku nepadlo žádné uhlí, neboť to je pro olovenou průbu zvláště škodlivé a příčinou, že tavenina v kelímku kypí a olovo přechází do strusky ve tvaru zrněk. [...] Železné piliny se musí přidávat k průbě proto, že antimonové sklo, které je ukryto v surové olovené rudě, napadá raději železo než olovo. Kdyby nestrávil žádné železo, pak by napadalo a stravovalo měkké olovo. Proto se na mnoha místech ve velkém ohni [tj. v hutí] přisazuje staré železo nebo okuje, železná struska, nebo železná škvára do taveniny, aby se udělalo nebo vyneslo více olova, než když se k tomu nevezme žádné železo. Také slouží k tomu, že jestliže některá olova po tavení dávají kalovité a nečisté olovo, pak se přísadou železa čistí, neboť antimonové sklo nebo ostatní síra, která proniká při tavení do olova, se slučuje se železem, a tím se odstraňuje a olovo vyjasňuje.“ (překlad J. Vitouš). L. Erckerovi bylo jasné, že železo se nepřidává kvůli redukci olovené rudy, ale pro odstranění škodlivin.

Ze stejných důvodů *John Percy (1870, 68–72)* doporučuje do tyglíků s průbami olovené rudy roztavené s boraxovým tavidlem ponořit na ca 10 minut železné hřeby či tyčinky. Množství železa přidávaného do průb olovených rud nedosahuje, na rozdíl od předpokladu *R. K. Dubeho (2006)*, ani zdaleka k reakci potřebné stechiometrické množství. A to ani v recepturách, v nichž není přítomen ve vsázce uhlík.

## Olovené rudy

Ruda, i když je složena z minerálů, je technologická a ekonomická kategorie. Vytěžená ruda je jen málokdy natolik kvalitní, aby mohla být použita jako hutní vsázka. Rudy byly i v minulosti tříděny již při těžbě (*Holub 2009*; *Holub – Hoffman – Trdlička 1982*; *Kořínek 1675*). Zvláště při podzemním dobývání byla doprava rubaniny na povrch obtížná a nákladná. Dolové rudy byly na povrchu přebírány a tříděny podle kvality. Chudé rudy byly fyzikálně upravovány – jemně drceny, plaveny

či rýžovány (*Agricola 1912*, Liber VIII; *Ercker 1974*, Kniha 4). *Lazarus Ercker (1974, 210–213)* v 16. století rozeznával olovené rudy podle vzhledu, váhy, obsahu olova a tavitelnosti:

- leštěncové (Bleiglanzertzt – tj. galenit PbS),
- bílé (Weispleyertzt – tj. cerusit  $\text{PbCO}_3$  a anglesit  $\text{PbSO}_4$ )
- červené a žluté (Rotpleyertzt Buntbleiertzt, Gelbpleyertzt – tj. pyromorfit  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  a wulfenit  $\text{Pb}(\text{MoO}_4)$ ,
- chudé: kyzovité, křemité, břidlicovité a další prorostlé, obtížně tavitelné rudy.

Bílé a barevné rudy jsou produkty oxidace galenitu. Toto technologické rozdělení olovených rud bylo používáno v technické praxi až do nástupu nové metody úpravy rud – pěnové flotace rud koncem 19. století. Ložiska olovených rud jsou jen ojediněle monometalická. Většina primárního olova – tj. olova získávaného z rud – pochází ze tří ložiskových typů:

**Ložiska submarinně exhalanční** vznikají v mořských sedimentech s andezit–dacitovým vulkanismem. Pro tato ložiska je typická přítomnost kyzů v rudě – pyritu ( $\text{FeS}_2$ ), pyrhotinu ( $\text{FeS}$ ), chalkopyritu ( $\text{CuFeS}_2$ ) a sfaleritu ( $\text{Zn, Fe}$ )S. Galenit (PbS) se spolu s barytem ( $\text{BaSO}_4$ ) vyskytují ve svrchních částech rudních poloh. Rudy jsou jemnozrné. Navzájem se prorůstající minerály jsou fyzikálně obtížně dělitelné. Ložiska Jeseníků a Harzu (Gosslar) náleží k tomuto typu.

**Plutonogenní ložiska**, většinou vázaná na drobné granitové pně, vyvářejí žíly s pestrou paletou paragenezí středně až hrubě zrnitých minerálů. Tato ložiska jsou typická pro oblast Krušných hor a Českomoravské vrchoviny.

**Hydroternálně metasomatická ložiska Pb-Zn rud** v karbonátových horninách mají většinou jednoduchou paragenezi minerálů. Sfalerit ( $\text{Zn, Fe}$ )S je většinou světlý, s nízkým obsahem Fe. Častá je jeho šesterečná modifikace – wurtzit ( $\text{ZnS}$ ). Obě modifikace snadno větrají. V humidním klimatu jsou produkty větrání rozpustné ve vodě, pokud nereagují s vápencí za vzniku smithsonitu ( $\text{ZnCO}_3$ ). V aridním klimatu vznikají různé minerály, v minulosti označované společným názvem *kalamín* či *horský kalamín*. Kalamín byl získáván i při hutnění kyzových, olovo, zinek a uhličitany obsahujících nepražných rud na „*goslarský způsob*“ (*Ercker 1974*). Mimo galenit (PbS) bývají přítomny v rudách tohoto typu modifikace  $\text{FeS}_2$  – pyrit a makazit. Struktury rud jsou většinou jemnozrné páskované, a jejich klasické fyzikální rozdrůžování bylo obtížné. K tomuto typu náleží ložiska Irsko, Westfálska, Korutan a Slezska.

Ve slezsko-krakovské oblasti jsou rudy Pb-Zn (*Kutyrev – Michajlov – Ljachnickij 1989, 87–93; Vaněček et al. 1995, 88; Ziętek-Kruszewska 1978, 211–215*) vyvinuty v triasových dolomitizovaných vápencích. Rudní polohy jsou většinou stratiformní, vázané na kontakty s podložními vápenci. Hlavní typ rudy je sfalerit-galenitový, místy s wurtzitem, pyritem a markazitem. Rudní minerály se vyskytují i v kryptokrystalické formě. Zrudnění má páskovitou a kokardovitou stavbu. Zmíněné rudní minerály tvoří také cement kolapsových brekcií a výplně korozivních dutin krasového původu. Vedle sulfidů jsou v rudě přítomny i karbonáty zinku (zvláště smithsonit  $\text{ZnCO}_3$ ) a olova (cerusit  $\text{PbCO}_3$ ). Minerály Cu jsou vzácné a nacházejí se v okolorudních dolomitech. V jalovině převládají karbonáty Ca a Mg. Místy je přítomen i baryt. Užitékové sulfidy tvoří 15–20 % rudy. Průměrný obsah kovů v dobývaných rudách se v 70.–80. letech 20. století pohyboval okolo 1–2 % Pb a 4–5 % Zn.

Měď, zinek, cín, železo, sira, arzén a antimon bývaly – a stále jsou – hlavními škodlivinami olovených rud (*Gubalin 1960*), které při hutnění přecházejí do kovu a zhoršují kvalitu čistého „*měkkého*“ olova. Po rozšíření knihtisku a palných zbraní bylo prodejné i „*tvrdé*“ olovo s arzenem (brokovina) a liteřina s antimonem (*Bambas 1990; Vurm 1971*). Rudy s vyšším obsahem škodlivých prvků bylo nutné vícenásobně pražit „*do mrtva*“ – tj. až již nebyla při pražení cítit síra. Do hutní vsázky byl používán **praženec** – směs kysličníků olova (klejt), síranu olovnatého, kysličníků zinku, železa a dalších sloučenin z vypražené jaloviny. Toto znečištění klejtu bylo při hutnění odstraňováno do strusky. Vápník, hořčík a baryum, podobně jako dvojmocné železo a zinek, zvyšují bazicitu strusky a snižují ztráty olova způsobené jeho rozpouštěním ve strusce. Na druhé straně vápník, hořčík a baryum, na rozdíl od železa, nepříjemně zvyšují teplotu tavení strusky. Křemen a alumosilikáty zvyšují kyselost strusky a její viskozitu. Jedinou obranou proti obtížím při hutnění je vysoká kvalita vsazené rudy či

pražence. Proto byly kysličníky olova z pražence vytavovány a rafinovány na železných pánvích, často s přidáváním železných okují, pilin atd.

### Fyzikálně–chemické principy hutnění olova

Není problémem napsat chemické rovnice reakcí, podle nichž je olovo redukováno železem (*Dube 2006; Suliga et al. 2013; Rozmus – Szmoniewski 2014*). Naopak v praxi může být problémem postavit takovou technologii, která zajistí, aby reakce při redukcí konkrétní rudy probíhaly v požadovaném směru, s dostatečnou rychlostí, s minimem ztrát a s minimem nákladů. Principem pyrometalurgie olova je redukce rud na kov. Reakce probíhají v pecích za teplot 500–1200 °C. Cílem procesu je oddělení redukci vzniklého kovu od jaloviny a dalších nečistot, a to v požadované kvalitě.

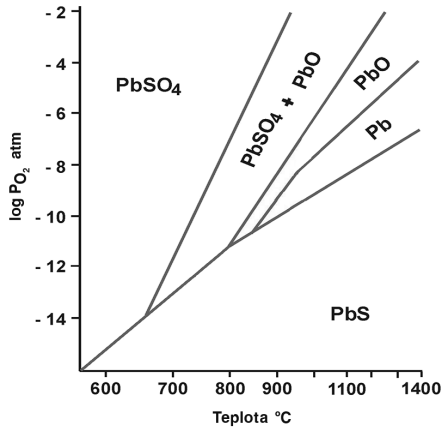
Hutnění sulfidických olověných rud a koncentrátů (*Glazunov et al. 1954; Donovan 1836–1869; Percy 1870; Leminger 1912; 12–18; Vurm 1971; Losertová – Skotnicová 2007; Merkel 2007; 68–70; Wypartowicz et al. s. d.; Kolektiv 2010*) je obvykle rozděleno na dvě technologické fáze: oxidaci (pražení) a redukcí. Praží se i oxidické rudy (anglezit, cerusit), které je nutné zbavit zbytků síry z reliktů primárních sulfidů a druhotných síranů. Existovaly a existují technologie, kterými lze obě fáze provést v jedné peci změnou redukčně-oxidačních podmínek, či redukovat olověnou rudu na kov přímo v jedné technologické fázi bez pražení, tj. bez okysličení.

Při pyrometalurgické redukcí olověné rudy nebo směsi kysličníků olova (klejtu) se uplatňuje více reakcí, často probíhajících současně, a to podle lokálních podmínek v různých částech pece. K důležitým reakcím při hutnění v nízkých pecích a na otevřených ohništích patří karbotermie – redukce uhlíkem v pevném stavu. Dochází k ní při intimním kontaktu částíček uhlíku z paliva (reduktant) a rudy (oxidant). Klejt či galenit je přímo redukován uhlíkem a zčásti i vodíkem z paliva. Reakce probíhá s dostatečnou rychlostí již při teplotách nad 500 °C. Produkt – roztavené olovo – je gravitačně odstraňován ze systému a umožňuje tak vstup do reakce dalším částicím oxidantu. V případě redukce klejtu je kyslík odnášen v podobě kysličníku uhelnatého (CO), který ihned redukuje další klejt, což je již redukce plynným redukovadlem. To je hlavní redukční reakce v šachtových pecích. Vzniklý kysličník uhličitý (CO<sub>2</sub>) je plyn a je opět redukován uhlíkem paliva a znovu vstupuje do redukčních reakcí. Ve finále uniká z pece do ovzduší, podobně jako vodní pára v případě, že palivem je dřevo.

Pokud je redukován v pevném stavu přímo galenit (PbS), je nutné dodávat do systému v potřebné míře vzdušný kyslík a intenzivně odvádět vzniklé kysličníky síry, aby nevznikaly sírany komplikující práci. Při této technologii je výhodná přítomnost železa ve vsázce, neboť to váže přebytečnou síru do sulfidů stabilních i za vysokých teplot v rozmezí 900–1000 °C (*Barton – Skinner 1982*): Reduktantem mohou být všechny látky (pevné, kapalné či plyny) schopné odejmout oxidu olova kyslík a sulfidu síru. Mohou to být i kovy s vyšší elektronegativitou, než má olovo (2,33), tedy i železo (elektronegativita 1,85). V praxi se redukce olověných rud železem využívala jen výjimečně, např. částečně v analytice – (*Ercker 1974, 210–211; Percy 1870, 68–72*). Od 2. poloviny 18. století byly ve střední a západní Evropě používány technologie s přidáváním kovového železa či odpadů z železáren do vsázky (*Percy 1870; Vurm 1971; Dube 2006*). Cílem těchto technologií však byla maximalizace výnosu stříbra do rudního olova. Tyto technologie měly vysoké ztráty olova. Navíc byly náročné na celkovou spotřebu paliva, neboť to bylo potřebné nejen na ohřátí vsázky na vyšší teplotu reakce, tj. klejtu plus železa oproti samotnému klejtu, ale i na výrobu kovového železa.

### Přehled hlavních chemických reakcí při hutnění koncentrátů galenitu – PbS

Čisté galenitové koncentráty je možné hutnit (redukovat na olovo) přímo, bez pražení. Obdobně některé jemnozrnné kyzové rudy, středověkými technologiemi nerozdružitelné, byly hutněny přímo „na gossarský způsob“ (viz *Ercker 1974, 214–218*). Ostatní typy olověných rud, zvláště intimně prorostlé galenit–sfaleritové rudy, bylo nutné upravovat chemicky – pražit, tj. převádět na oxidy, a praženec případně i rafinovat.



Obr. 1. Závislost stability fází olova, kyslíku a síry na teplotě vsázky a tlaku kyslíku. Plyné fáze neuvedeny. Podle Wypartowicz *et al. s. d.*, zjednodušeno.

Fig. 1. Dependence of the stability of the lead, oxygen and sulphur phases on the temperature of the charge and the oxygen pressure. Gaseous phases are not stated. After Wypartowicz *et al. s. d.*, simplified.

Reakce přímé redukce galenitu – PbS

**Přímá redukce galenitu kyslíkem (obr. 1):** Při nízké koncentraci  $O_2$  – tj. v redukčním prostředí – PbS disociuje, vzniká tekuté olovo a síra, která ihned reaguje s kyslíkem. Pro zdárný průběh reakce je nutné intenzivně odvádět z pece kysličníky síry, aby nevznikal síran olovnatý, komplikující práci. Reakce potřebuje k úspěšnému průběhu teplotu minimálně 500 °C, dominuje při teplotách 800–900 °C.



**Redukce galenitu klejtem – PbO:**



Při poněkud vyšší koncentraci kyslíku v peci reaguje olovo vzniklé disociací s kyslíkem za vzniku PbO, který je schopen redukovat další galenit.

**Redukce galenitu železem:**



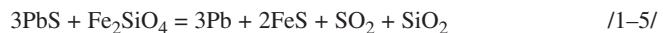
Výměnná reakce: FeS je hlavní složkou kamínku, do něhož přechází i nezreduvaný PbS.

**Redukce galenitu kysličníkem železnatým – FeO:**



Vysokoteplotní fáze FeO – wüstit – redukuje s PbS za vzniku kamínku – FeS: Taro reakce je jednou z mála exotermních reakcí při hutnění olova. Hlavním technologickým problémem při redukcí železem či jeho sloučeninami (kysličníky, silikáty) je zajištění jejich intimního styku s oxidantem (PbS, PbO) v zóně redukce – tj. při teplotách 600–900 °C. Praktický význam má tato reakce až při roztavení vsázky, pro snižování ztrát olova do kamínku.

**Redukce galenitu fayalitem –  $Fe_2SiO_4$ :**



Reakce je mírně exotermní, probíhá hlavně až při interakci roztavené strusky s roztaveným olovářským kamínkem. Nejsou-li v systému přítomny báze (CaO, BaO, FeO), se kterými uvolněné  $SiO_2$  vytvoří silikáty (strusku), Pb zčásti ihned tvoří silikáty, hlavně  $Pb_2SiO_4$  – tj. olovářskou strusku



nebo



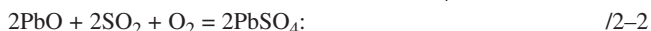
atd.

Vznik silikátů Pb lze omezit dodržением redukčního prostředí. Praktický význam mají tyto reakce až po roztavení vsázky, pro snižování ztrát olova do strusky.

**Reakce při oxidaci rud Fe-Pb-Zn:** Oxidace galenitu (*viz obr. 1*) je endotermickou reakcí



Není-li  $\text{SO}_2$  intenzivně odváděno ze systému, vzniká síran olovnatý –  $\text{PbSO}_4$ :



Další sulfidy olověné rudy jsou rovněž vypraženy na kysličníky. Sfalerit a jeho modifikace wurtzit:



Při nižší aktivitě kyslíku při pražení zinek sublimuje a v úletech reaguje s plyny – sírou, kysličníkem uhličitým a kysličníky síry.

Pyrit se při pražení nejdříve rozkládá na elementární síru a vysokoteplotní pyrotin. Ten při vyšší aktivitě kyslíku přechází ve vysokoteplotní FeO – wüstit.



**Oxidace arzenu a antimonu:** Obsahy As a Sb jsou v galenitech běžné v koncentracích obdobných obsahům stříbra. Obě škodliviny při hutnění přecházejí do kovového olova. Lze je z rudy odstranit pražením s nízkou aktivitou kyslíku, aby vznikaly jen trojmocné, snadno sublimující kysličníky obou kovů.

Reakce redukce Pb – pražence – klejtu

**Přímá redukce kysličníků Pb uhlíkem – karbotermie:**



Reakce potřebuje teplotu minimálně 500 °C a je intenzivní při teplotách okolo 900 °C. PbO se taví při 883 °C a má v tavenině výborný kontakt s reduktantem. Kysličník uhličitý však ihned reaguje s uhlíkem:



Klejt – PbO – je také **redukován kysličníkem uhelnatým**



a kysličník uhličitý znovu reaguje s uhlíkem – viz reakce 4-2. Redukce Pb kysličníkem uhelnatým probíhá od 200 °C a celý cyklus je nejdůležitější skupinou reakcí při hutnění olověných rud. Energii celému cyklu dodává silně exotermní oxidace uhlíku, jehož množství musí být ve vsázce v potřebném přebytku.

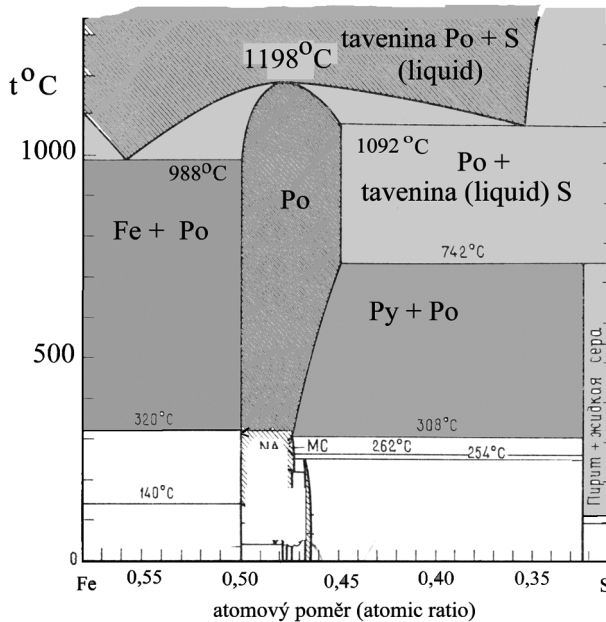
Redukce klejtu – PbO – železem a kysličníkem železnatým:



Tato feroternická reakce je endotermická a probíhá v pevném stavu úspěšně při teplotách nad 500 °C. Podmínkou úspěchu reakce je intimní kontakt jemně dispergovaných složek. Lazarus Ercker používal v podobných případech pro prubířství železnou pilinu, vsázku v tyglíku však důkladně protavil. K dobrému kontaktu složek dojde až při tavení klejtu, při teplotách nad 800–900 °C. Redukcí vzniklé kapky kovu – olova – klesají do níštěje a uvolňují prostor pro pokračování reakce. Druhý produkt reakce – FeO (kysličník železnatý) – ihned reaguje s dalším PbO:



Kysličník železitý je při teplotách pod 1900 °C pevnou fází, stejně jako vysokoteplotně stabilní FeO. Jejich stabilita závisí na koncentracích  $\text{O}_2$  a CO v tavenině. Pevné fáze Fe (kov, kysličníky, silikáty) mají v souhrnu poloviční specifickou hmotnost než roztavený klejt. Jejich zrna aglomerují, stoupají k povrchu taveniny a rozpouštějí se v silikátové strusce. V praženci je vždy přítomná zbytková síra



Obr. 2. Zjednodušená část fázového diagramu systému Fe-S (Barton – Skinner 1982). Při zahřívání pyritu (Py, FeS<sub>2</sub>) za nedostatku kyslíku pyrit přechází ve vyšeteplotní modifikace pyrhotinu (Po, FeS) a přebytečná síra (S) je přítomna v tekuté fázi. Při dalším zvýšení teploty se taví i pyrhotin. Při zahřívání v otevřeném systému za přístupu kyslíku (pražení, oxidační tavení) síra oxiduje, uniká ze systému a postupně roste podíl železa. Pyrit přechází v pyrhotin a posléze ve směs pyrhotinu a železa (Fe). Při vyšší koncentraci kyslíku v systému jsou přítomny i oxidy železa. Směs vytaveného pyrhotinu, železa a oxidů Fe označoval v 16. století G. Agricola (1912) jako „koláče taveného pyritu“.

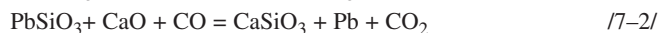
Fig. 2. Simplified part of the phase diagram of the Fe-S system (Barton – Skinner 1982). When pyrite (Py, FeS<sub>2</sub>) is heated with an inadequate amount of oxygen it is converted to a stable high-temperature modification of pyrrotite (Po, FeS), and excess sulphur (S) is present as a liquid phase. The pyrrotite also melts when the temperature is increased again. When heated in an open system with oxygen (roasting, oxidation smelting), sulphur oxidises and escapes from the system as the share of iron gradually increases. Pyrite is converted into pyrrotite and then into a mixture of pyrrotite and iron (Fe). Iron oxides are also present when there is a higher concentration of oxygen in the system. G. Agricola (1912) calls the mixture of smelted pyrrotite, iron and iron oxides ‘smelted pyrite cakes’ in the 16<sup>th</sup> century.

(sirníky a sírany). S touto sírou železo a jeho kysličníky přednostně reagují za vzniku kamínku – viz reakce 1–3, 1–4, 2–4 až 2–6 a komentáře k nim.

#### Redukce malého množství síranu Pb:



#### Redukce křemičitanů Pb:



Redukce Pb-křemičitanů (Pb-strusek) je obtížná – vyžaduje přítomnost bází (CaO, FeO) a intenzivní protavení vsázky při teplotě nad 700 °C (fayalitové strusky), resp. 900 °C (vápenaté strusky).

## Produkty pyrometalurgie olova

**Klejt** byl ve středověku a raném novověku prvním prodejným produktem při hutnění olovených rud. Klejt je směs kysličníků olova – PbO (žlutý klejt) a  $Pb_3O_4$  (červený klejt neboli minium – suřík). Klejt je získáván pražením nebo oxidačním tavením rudy. Specifická hmotnost klejtu je vysoká, 9,2–9,6 g/cm<sup>3</sup>, teplota tání PbO je 888 °C, eutektikum směsi obou kysličníků (PbO a  $Pb_3O_4$ ) je okolo 560 °C. Klejt je také poloproduktem při výrobě hlavního hutního produktu – kovového olova redukčním tavením. Před vlastní redukcí býval rafinován většinou tavením na železných pánvích. Pevné, vesměs lehčí fáze pražence vytvářely křustu na povrchu roztaveného klejtu. Křusta byla shrabována a shrabky shromažďovány pro další použití.

**Čistě „měkké“ olovo** bylo hlavním prodejním produktem. Jeho specifická hmotnost je 11,3 g/cm<sup>3</sup>, teplota tání 327 °C. Metalurgicky čisté olovo je šedé, kovově lesklé, měkké. Jeho kvalita byla posuzována podle toho, zda se dalo řezat nožem a na řezu bylo lesklé. Vyráběna a prodávána byla i „**tvrdá“ olova – brokovina** – slitina s arzénem (necelé 1 % As stačí, aby se olovo nedalo krájet nožem), nebo **liteřina** – slitina olova s antimonem (bod tání v eutektiku při 85 % Pb je ca 250 °C). Nevítanou příměsí v olovu bývala (a stále je) měď, která způsobuje jeho tvrdnutí a křehnutí – „černé olovo“.

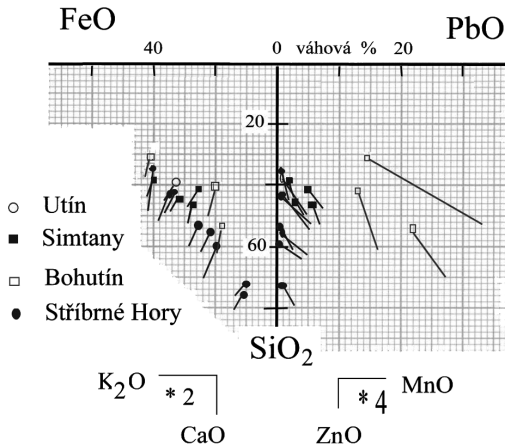
Arzén, antimon, měď, zinek a železo jsou prvky běžně přítomné v olovených rudách. Při redukčním tavení tyto prvky mohou přecházet do olova. Proto je nutné olovo z primární tavby rafinovat. Pokud rudy olova obsahovaly drahé kovy, bývaly hutněny odchylným postupem (Holub – Malý 2012). Při redukčním tavením rud či klejtu vznikají v peci další, v roztaveném stavu nemísitelné tekutiny, gravitačně rozdělené do vrstev:

**Olovářská struska** je převážně silikátová sklovitá hmota o specifické hmotnosti typicky 3,0–3,6 g/cm<sup>3</sup>, při vysokém obsahu Pb-fází může být i vyšší než 5 g/cm<sup>3</sup>. Olovářské strusky z technologií bez nuceného průchodu ovzduší pecí mají velmi pestré chemické a fázové složení. Rozsáhlý soubor analýz olovářských strusek z jihozápadní Británie zobecnil *Richard Smith (2006)*. Pro strusky z nízkých pecí či otevřených ohnišť, lokálně zvaných „*bole*“ nebo „*bale*“, jsou typické vysoké obsahy PbO při nízkých obsazích FeO. Tyto strusky tají při poměrně nízké teplotě, jsou ale viskozní a kapénky olova i klejtu se v nich obtížně koncentrují (*Stránský – Buchal – Winkler 2003; Ettler – Červinka – Johan 2009; Eggers – Ruppert – Kronz 2000; Ströbele – Markl 2008*). Strusky s obsahy PbO nad ca 25 % jsou vzhledově různorodé a fázově nestabilní – devitrifikují. Úlomky bývají povlečeny bílými a světle okrovými povlaky solí olova a železa. Strusky pocházející z hutnění Zn-Pb rud mohou mít i velmi vysoké obsahy ZnO.

Většinou vysoké obsahy fosforu v těchto struskách svědčí o hutnění rud těžných mělce pod povrchem (pyromorfit  $Pb_5(PO_4)_3Cl$ ) a/nebo o přidávání kostí do vsázky. Přidávání CaO (vápna) sice snižuje ztráty olova do strusky, na druhé straně však zvyšuje teplotu tání strusky. Fosfor toto zvyšování teploty tání poněkud koriguje. Strusky byly do vsázek opakovaně přidávány, aby se snížily ztráty olova z primární vsázky. *Manasse a Melini (2002)* zjistili ve struskách z haldy z údolí Vrchlice jižně od Kutné Hory vysoké obsahy CaO, které interpretují jako důkaz hutnění karbonátových rud. Do královské (též císařské) huti soustředil hutnění Ferdinand I. v polovině 16. století a od té doby v ní byly hutněny rudy z centrální a severní části revíru, v nichž se karbonáty vyskytují jen akcesoricky. Vápenec či vápno bylo do vsázky přidáváno pro zvýšení zisku kamínku. Technologie však neumožňovala dosahovat teplot dostatečných pro spojování kapének likvací oddělených sulfidů, a část kamínku zůstávala rozptýlena ve struce. Strusky byly proto drceny, sličovány a sličy hutněny (*Holub – Hoffman – Trdlíčka 1982; Holub 2009*).

Složení strusek ze šachtových pecí s nuceným průtokem ovzduší svědčí o zvládnutí technologie hutnění. Nízké obsahy olova v olovářských struskách ze šachtových pecí jsou známy již z doby římského impéria z Rio Tinto (Španělsko), Kosmaj (Srbsko) a jihozápadní Anglie (*Merkel 2007; Smith 2006*). Pro tyto strusky jsou typické nízké obsahy olova a zvýšené obsahy železa a draslíku. *A. Kronz (2000)* takové strusky považuje za spontánně vzniklé relativně nízkoteplotní eutektické taveniny systému „ruda – jalovina – popel z dřevěného uhlí“. Pro tyto strusky je typická přítomnost fayalitu ( $Fe_2SiO_4$ ). Protože podle *Erckera (1974)* byly do vsázek Ag-Pb rud přidávány na počátku tavby „lehké“ olovářské strusky a v průběhu tavby „hutné“ železářské strusky, může být přírodovědné posuzování složení





Obr. 3. Příklady chemického složení ranně novověkých strusek z Havlíčkovobrodská a Příbramska zobrazené metodou A. N. Zavarického (1950). Převzato z Holub – Malý 2012.

Fig. 3. Examples of the chemical composition of Early Modern slag from the Havlíčkův Brod and Příbram regions depicted using A. N. Zavarickij's (1950) method. After Holub – Malý 2012.

strusek z několika málo vzorků nejisté, neboť v nehomogenních tavicích se struskách se projevuje i likvace – oddělování nemísitelných tekutin (Smith 2006; Holub – Malý 2013).

Metalurgické strusky oddělují v peci roztavený kov od plynů a chrání kov před reakcemi s nimi. Složení strusek je produktem tavení nečistot a příměsí v užitkových minerálech, dále produktem tavení hlušiny (jaloviny) v rudě obsažené, přísad přidávaných do hutní vsázky, popela vzniklého z paliva a složek z rozpuštěné vyzdívky či výmazu pece. Metalurgické strusky obsahující vysoký podíl  $\text{SiO}_2$  se označují jako silikátové. Hlavními složkami moderních metalurgických silikátových strusek jsou  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  a  $\text{CaO}$ . Základní chemickou vlastností těchto strusek je jejich bazicita, což je poměr sumy zásaditých kysličníků k sumě kyselých kysličníků (ve váhových % či objemových jednotkách): Zásadité kysličníky jsou  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$  a  $\text{CaO}$ . Kyselé kysličníky jsou  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Pro archeometalurgické strusky drahých a barevných kovů můžeme do výpočtu zařadit další báze – např.  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$  a  $\text{ZnO}$  – či mezi kyselé složky  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Z hodnot bazicity (či kyselosti) strusky a z jejího chemického složení lze odvodit důležité fyzikální vlastnosti taveniny – teplotu tání, měrnou hmotnost, povrchové napětí, viskozitu a elektrickou vodivost (roztavené silikátové strusky jsou iontovým roztokem). Vazbu na vlastnosti starých strusek by bylo vhodné stanovit experimentálně (podrobněji Holub – Malý 2013).

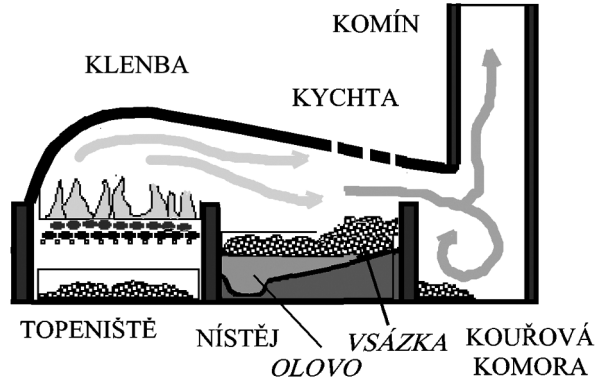
**Kamínek** je za teplot nad ca 600 °C homogenní slitinou vysokoteplotního pyrotinu ( $\text{FeS}$ ) a komplexního vysokoteplotního sulfidu kovů s vysokou afinitou k síře (Fe, Ni, Cu, Zn). Tato slitina může být roztavená, v závislosti na svém složení, i při teplotách pod 800 °C. **Olovářský kamínek** je navíc obohacen  $\text{PbS}$ . Pevný roztok komplexního sulfidu se při teplotách pod ca 450 °C rozpadá na samostatné krystalické fáze (Barton – Skinner 1982). Specifická hmotnost kamínku je typicky okolo 4,0 g/cm<sup>3</sup>. Kamínek obsahuje i ušlechtilé kovy (Au, Ag) a některé vzácné a stopové prvky (Kolektiv 1963, Díl 3, 392–394; Wypartowicz et al. s. d.). Kamínek je při koncentračním tavení Cu a Ni rud cíleným meziproduktem. V případě olověných rud je však příčinou ztrát užitkového kovu. Pro snížení ztrát olova a pro odstranění zbytkové síry z taveniny je do vsázky přidáván různý železný odpad (piliny, okuje) a železná ruda (hematit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Železo, díky své vyšší afinitě k síře, vytěšňuje z kamínku olovo a zároveň usnadňuje vstup zinku do komplexního sulfidu, který je součástí kamínku. Při přebytku železa v tavenině však vznikají stabilní silikáty Fe (fayalit, Fe-spinelidy), které se usazují na stěnách pece a komplikují její provoz (za konzultaci děkuji Karlu Vurmovi).

**Míšně** jsou slitiny niklu a kobaltu s arzénem a antimonem. Při specifické hmotnosti 5,8–8,3 g/cm<sup>3</sup> tvoří v šachtové peci samostatnou vrstvu mezi olovem a kamínkem. V míšních se dobře rozpouštějí drahé kovy (Ag, Au, sk. Pt), ale jejich dodatečné získávání prodražuje výrobu. Tvorbě míšně se dá předejít řádným pražením.

**Úlety, prachy a plyny** nejsou předmětem zájmu tohoto článku.

Obr. 4. Schéma plamenné pece

Fig. 4. Scheme of reverberatory furnace (klenba – furnace vault, kychta – throat, komín – chimney, topeniště – fire chamber, nístěj – hearth, kouřová komora – smoke chamber, olovo – lead, vsázka – charge).



### Technologie hutnění olova ve středověku a raném novověku

Středověké a raně novověké technologie hutnění olověných rud je možné rozdělit do skupin (bez nároků na úplnost) podle toho, zda ruda či klejt je při hutnění v přímém kontaktu s palivem, dále podle přirozeného či nuceného průtoku ovzduší pecí, a konečně podle toho, zda průtok vzduchu lze regulovat a tímto způsobem měnit redukčně oxidační podmínky v peci.

#### Plamenné pece (*reverberatory furnaces*)

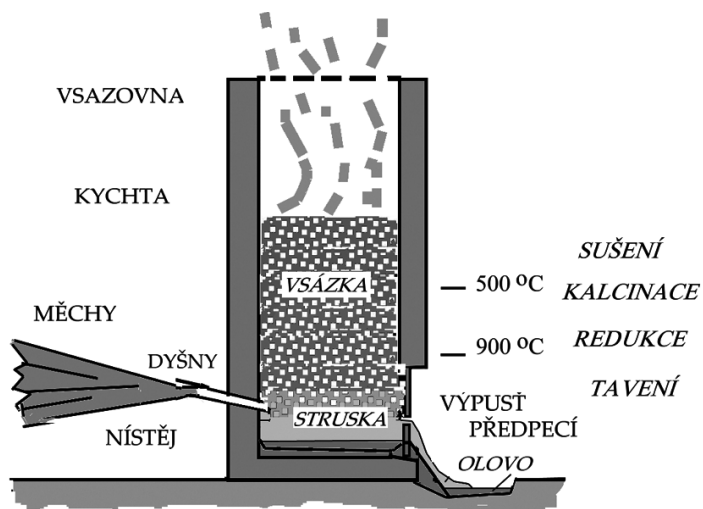
Raně novověkou inovací při hutnění olova byly plamenné pece (*Kolektiv 1963*, Díl 4, 535; *Nováček 2002*; *Wiuies 1990*). V horizontální konstrukci pece bylo topeniště odděleno od ploché nístěje můstkem. Ploše rozložená vsázka byla zahřívána horkými spaliny prooučícími nad nístějí do komína přes kouřovou komoru. V ní se zachycovala čist úletů a kondenzátů. Vsázka byla zahřívána nejen horkými zplodinami hoření, ale i teplem sálajícím z rozpálené klenby pece. Na boku pece byly uzavíratelné otvory umožňující přikládání paliva a regulaci vzduchu procházejícího topeništěm. Další otvory umožňovaly sázení vsázky, shrabování strusky a odpich olova. Při dostatku kvalitní rudy pracovaly tyto pece téměř kontinuálně (*Donovan 1836–1869*).

Vsázku byl co nejčistší, ručně vybíraný galenit, cerusit či v případě sfalerit–galenitových rud rafinovaný klejt z pražence. Gravitační koncentráty galenitu nebyly dostatečně čisté a byly raději hutněny v šachtových pecích. Při zahájení tavby bylo na nístěj vsazeno něco olova. Po jeho roztavení byla na něj vsazena tenká vrstva rudy a dřevěného uhlí. Na ní byla vsazována již jen ruda se struskotvornými přísadami. Redukce galenitu při oxidačním tavení začíná při teplotě nad 500 °C. Teplota vsázky byla postupně zvyšována až nad 900 °C, aby došlo k dokonalému protavení vsázky. Proud vzduchu byl citlivě řízen tak, aby byly odnášeny kyslíčnky síry a nevznikal síran olovnatý prodlužující a prodražující tavení. Zároveň se v průběhu tavby přecházelo z režimu oxidačního tavení na redukční.

#### Šachtové pece (*blast furnaces*) s nuceným průtokem ovzduší

Hlavním cílem redukčního tavení v šachtové peci byl co nejvyšší výnos kovového olova z pražence, rozpuštění co největšího množství drahých kovů ze vsázky do olova a převedení co největšího množství zinku do olovem chudé strusky. Neméně důležité bylo oddělení mědi od olova a její převedení do kamínku.

Olovo je v praženci přítomno jako kysličník ( $PbO$ ,  $Pb_3O_4$ ), křemičitany ( $PbSiO_3$ , aj.), železitan ( $PbFe_2O_4$ ), síran ( $PbSO_4$ ), sírník ( $PbS$ ) a kov ( $Pb$ ). V novověkých šachtových pecích s kontinuálním provozem, v nichž palivem a reduktantem je koks, a v pecích s možností intenzivního dmychání pře-dehřátého ovzduší jsou v obsahu pece vertikálně rozlišována pásma reakcí (*Glazunov et al. 1954*): Ve svrchní části pece, v oblasti teplot do 400 °C, se vsázka vysušuje a přehřívá. Níže v peci v rozmezí teplot 400 až 900 °C se odstraňuje chemicky vázaná voda, rozkládají se uhličitany a sírany



Obr. 5. Schéma šachtové pece s vyznačením zón procesu: sušení – kalcinace – redukce – tavení.

Fig. 5. Scheme of the blast furnace with process zones (sušení – drying, kalcinace – calcination, redukce – reduction, tavení – smelting, sazovna + kychta – throat, měchy – bellows, dyšny – tuyeres, nístěj – hearth, vsázka – charge, struska – slag, olovo – lead, výpust – furnace spout, předpecí – forehearth).

(kalcinace), redukují se kysličníky kovů a měď sulfiduje. V nejnižší části pece při teplotách nad 900 °C stéká vyredukované olovo do nístěje a rozpouští v sobě ostatní kovy (Au, Ag, Cu, As, Sb, Sn aj.). Sírniky mědi, železa a olova se taví a stékají rovněž do nístěje, v níž nad olovem tvoří vrstvu kamínku. Základní složky strusky – FeO, CaO, SiO<sub>2</sub> – vytvářejí křemičitany: jejich směsi se taví, rozpouštějí ostatní složky hlušiny (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atd.) a struska stéká do nístěje. V teplotní oblasti nad 900 °C se rozkládají křemičitany olova vápnem a probíhá redukce uvolněného kyslíčnicku olovnatého. Průchodem vrstvou rozžhaveného koksu se produkty tavení přehřívají tak, že mají v nístěji dostatečně vysokou teplotu a nízkou viskozitu, aby mohly být vypouštěny z pece.

Různé typy šachtových pecí s nuceným průtokem ovzduší byly používány již v době římské (Merkel 2007; Smith 2006). Raně novověké pece o výšce okolo 2,5 m a vnitřním průměru ca 60 cm vybavené měchy s pohonem vodní silou popisuje *Agricola* (1912, kniha IX). Jsou zobrazeny i na oltáři v Annabergu z roku 1512 či v přibližně stejnověké „Kutnohorské iluminaci“. Existovaly i malé šachtové pece, v nichž průtok ovzduší byl udržován manuálně (vějíře, ruční měchy) nebo zvířecí silou (Smith 2006).

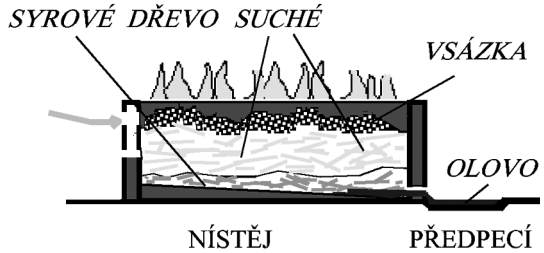
Postup přípravy pece a tavení stříbrnosné galenitové a kyzové rudy popisují *Holub a Malý* (2012). Výroba olova hutněním olovené rudy je poněkud odchýlná. Jemný rudní koncentrát získávaný gravitačním rozdrůžováním rubaniny je při přímém vhazení do šachtové pece rozprašován a část ho odchází s úlety. Proto bylo vhodné jej před vlastním hutněním spékat při teplotách okolo 600 °C, při mírném přístupu vzduchu, nikoliv však pražit. Velmi jemnozrné koncentráty byly lokálně spékány se smolou. Na hranicích zrn rudy, jaloviny, přísad a popela z paliva, při teplotách okolo 700 °C, vzniká řada lokálních eutektik a vsázka se počíná tavit (Rorouen 1950). K úplnému roztavení vsázky, k likvacii a dokonalé gravitační diferenciaci nemísitelných kapalin je potřeba dosáhnout teploty 1100–1200 °C a udržet ji po dobu více hodin. V tavenině probíhá současně i redukce a disociace oxidů dalších kovů a reakce jejich vzájemného působení. V chemickém a fázovém složení strusek zůstávají uloženy informace o použitém technologickém procesu.

Nízké pece (*bale, bole*) s přirozeným průtokem ovzduší

Nejčastějšími aplikacemi této technologie byly pece s plochou nístějí a malé šachtové pece (Timberlake 2014), analogie soudobých železářských dýmaček. Otevřená ohniště nízkých pecí byla většinou oválného půdorysu o průměru 1–3 m (maximum 6 m: Smith 2006). Bývala ohraničena nízkou zídou, někdy otevřenou převládajícím větrům, které napomáhaly přirozenému průtoku ovzduší.

Obr. 6. Schéma nízké pece.

Fig. 6. Scheme of low furnace locally called 'bale, bole' (syrové dřevo – fresh wood, suché – dry wood, vsázka – charge, nístěj – heart, olovo – lead, předpecí – forehearth).



Zídka zároveň sloužila jako jednoduché zařízení pro udržení redukčního prostředí u dna pece – v nístěji. Nístěj bývala vydlážděna, skloněna, a vytavené olovo vytékalo po sklonu do předpecí.

Několik postupů při hutnění olova v nízkých pecích názorně popisuje *Georgius Agricola* (1912, 390–394). I když podle Agricoly je olověná ruda většinou hutněna v šachtových pecích se stále otevřenou výpustí, popisuje několik lokálních technologií hutnění olova: Obyvatelé *Carnioly* (severní Slovinsko a jižní Korutany) nejdříve rudu vypálili a praženec rozbili velkými palicemi. Pec byla postavena ze dvou rovnoběžných nízkých stěn z kamenů, které se nerozpadají v ohni. Mezi stěnami byla dlážděná nístěj s vrstvou směsi dřevěného uhlí a země. Nístěj byla mírně skloněná k předpecí, k velkému, plochému tyglíku na vytékající olovo. Před tavbou bylo – pro udržení redukčního prostředí – na nístěj rozloženo syrové dřevo a na něj vrstva suchého dřeva a rudy. Po rozhoření ohně olovo vytékalo do předpecí. Ve Vestfálsku na vhodném větrném svahu na hromadu dřevěného uhlí pokládali čistou rudu na vrstvu slámy. Za vhodného větru vše zapálili. Vytékající olovo rafinovali ve velkých tyglících. Poláci stavěli podle Agricoly nístěj (výheň?) z cihel vysokou 4 stopy. Na nístěj bylo naloženo hrubé dřevo, na něj drobné dřevo s tmelem. Ruda byla položena na další vrstvu suchého dřeva. Ohně byl založen ve svrchní vrstvě a postupně prohořival dolů.

Redukované olovo se hromadilo na nístěji a po vychladnutí bylo sebráno a rafinováno. Jednoduché středověké hutnické struktury byly spíše ohraničená ohniště než pece. Pozůstatky jsou známy z mnoha ložiskových území Evropy. Např. na jihozápadě Velké Británie (*Anonym 2008; Smith. 2006; Timberlake 2002*) se jedná většinou o oválné či čtyřúhlé objekty (lokálně zvané *bole* nebo *bale*) typicky o průměru 1–3 m, lokalizované na návrších a větrných svazích, podle *S. Timberlakea (2014)* i v roklích otevřených převládajícím větrům. Objekty byly ohraničeny neúplnou nízkou zídkou otevřenou proudou ovzduší. Dno (nístěj) měly vydlážděné. Z archeologických nálezů a písemných zpráv je zřejmé, že postup hutnění byl proměnlivý lokálně i v čase. Palivem bylo většinou suché dřevo, pro udržení redukčního prostředí v nístěji bylo užíváno syrové dřevo jehličnanů. Teplota redukce, podle složení strusek, se pohybovala pod 900 °C. Je pochopitelné, že ve značně nehomogenním prostoru vsázky probíhaly reakce složek rudy s reduktantem (hlavně uhlíkem a CO), kyslíkem i mezi složkami rudy navzájem. O značné náhodnosti průběhu tavby vypovídá velmi nehomogenní, fázově a chemicky pestré složení strusek té doby, resp. strusek s vysokými obsahem olova (*Smith 2006*).

Olovem bohaté strusky byly obvykle znovu hutněny. V jihovýchodní Anglii byla používána metoda označovaná jako *blackwork ovens*, což lze významově přeložit nejspíše jako „kovářský krb“ – pro odlišení od kovářských výhní (*blackwork hearts*). Při této technologii bylo zídkou ohraničené ohniště vyplněno vrstvou dřevěného uhlí, na něj naložena olovem bohatá struska. Vše bylo zasypano dřevěným uhlím a povrch vymazán jilem na způsob milíře. U báze byly ponechány otvory, jimiž bylo do pece vháněno ovzduší ručními měchy. Plyny odcházely centrálním otvorem na vrcholu. Strusky z této technologie jsou černé, sklovité. I když mají stále vysoký obsah olova, mají nižší specifickou hmotnost než strusky vsázky. To svědčí o tom, že ze vsázky byly redukci odstraněny specificky těžké fáze Pb – kysličníky, sírany a kapénky kovu. I když teplota dosahovala 1200 °C, silikátové olovo strusky nebylo redukováno, pravděpodobně pro nedostatečně dlouhou dobu protavení, kterou umožňovaly až šachtové pece. Strusky obou typů – těžké, nehomogenní z nízkých pecí či ohraničených ohnišť a lehčí skelné strusky z „kovářských krbů“ – se často vyskytují ve stejných lokalitách a jsou považovány za důkaz současného provozování obou metod.

Konstrukci pece obdobnou typu *blackwork ovens* předpokládá D. Rozmus (2014, 161–162) i pro svůj typový objekt 1/2002 v lokalitě Dąbrowa Górnicza – Łosień (viz následující diskuse). Strusky z tohoto objektu jsou však pestré, velmi nehomogenní, bohaté olovem při velmi nízkém obsahu železa.

### Diskuse k použití metody „redukce olova železem“ v objektu 1/02 v Dąbrowa Górnicza – Łosień

Dariusz Rozmus (2013a, 318–319) zvažuje technologie hutnění olova, které byly používány od poloviny 11. století do přelomu 12. a 13. století ve Slezsku a Dolním Polsku, konkrétně v lokalitách Dąbrowa Górnicza – Łosień, Dąbrowa Górnicza – Strzemieszyce Wielkie a Sosnowiec-Zagórze. Nálezy dýz (hubic) v archeologických objektech a v jejich okolí dokládají používání nuceného průchodu ovzduší pecemi. Podle autora zároveň dokazují „redukcje siarczków ołowiu związkami żelaza“, tedy redukci siřníku olovnatého (galenitu) sloučeninami železa. D. Rozmus (2013a, 324) rozlišuje dvě technologie získávání olova. Pro hutnění v otevřených ohništích a nízkých pecích s přirozeným průchodem ovzduší předpokládá nejdříve oxidaci PbS a následně redukci PbO uhlíkem nebo kyslíčnickem uhelnatým. „Wytop rudy przy zastosowaniu swobodnego nawiewu w tzw. sztosach gdzie podstawą jest redukcja galeny przy pomocy reakcji z węglem ( $PbS \rightarrow PbO$ , a następnie  $PbO + C = Pb + CO$  oraz  $PbO + CO = Pb + CO_2$ )“. Druhou technologií je již zmíněná redukce PbS, resp. PbO, „sloučeninami železa“ v blíže nedefinovaných pecích. Archeologickým důkazem této technologie mají být pozůstatky sloučenin železa: „Użycie związków żelaza jako reduktora w procesie, który możemy opisać:  $PbS \rightarrow PbO$ , a następnie  $PbO + Fe = Pb + FeO$  lub  $PbO + 2FeO = Pb + Fe_2O_3$  zaobserwowanym w Łośniu, Strzemieszycach i Zagórze pozostawia wyraźne ślady archeologiczne w postaci odpadu związków żelaza.“ (Rozmus 2013a, 325).

Dokladem této technologie mají být objekty – pece (v anglicky psaném textu označované jako *kilns*). Jejich zaklenutí však není doloženo. Dariusz Rozmus (2013a; 2013b; 2014) tyto pece popisuje jako objekty ohraničené kamennými zdmi či jílem, s kamennou, jílem vymazanou nístějí, výplní se sloučeninami olova a železa, úlomky výmazu a jílových dýz (hubic) se stopami žáru. Další objekty bez pevných stěn klasifikuje různě – např. jako pražící pece (podrobněji Rozmus 2014, 160–169). O způsobu vytápění pecí a použitím palivu se nezmiňuje – uvádí jen úlomky dřevěného uhlí ve výplni objektu (Rozmus 2014, 161–162). O technologiích používaných k nucenému průchodu ovzduší pecemi se autor rovněž nezmiňuje.

Podle D. Rozmuse a jeho spolupracovníků (Suliga et al. 2013; Rozmus 2013a; Rozmus – Szmoniewski 2014) je pro technologii redukce klejtu (PbO) sloučeninami železa typem zahlobený obdélníkový objekt 1/02 (*kiln*) – o velikosti 3–5 m nalezený v lokalitě Dąbrowa Górnicza – Łosień (Horní Slezsko). Nístěj (ohniště?) byla ohraničena ze tří stran hliněným valem s výmazem a na jižní straně chodníkem z vápnitých (!) kamenů. Nístěj, navzdory tomu, že pec má být typovým objektem pecí s vydlážděným dnem, vydlážděna nebyla (Rozmus 2014, 160–169), Konstrukce pece není autorům známa, zbytky případné destrukce objektu nejsou uvedeny. Předpokládají existenci jílové kopule s otvorem na odvod spalin a se zabudovanými dyznami ve stěnách. Nístěj objektu byla konkávně zahlobená o 40–90 cm oproti tehdejšímu povrchu. Byla pro ni pravděpodobně použita starší prohlubeň s kulturní výplní. Výmaz dna nístěje byl jílovitý, nad ním ležela souvislá vrstva úlomků železářské strusky mocná 5–10 cm (vrstva VI). Autoři nejsou jednotní při výkladu funkce této struskové vrstvy. Většinou ji považují za reduktant. Pouze Suliga et al. (2013, 162) uvažují o nálezech železářské strusky jako o možné součásti výmazu či vyzdívek pecí: „Ich położenie mogło świadczyc, że zostały użyte do wyłożenia wnętrza pieca jako zaprawa ...“. Použití železářské strusky do vyzdívků olovářské pece je vynikajícím řešením v místech s nedostatkem vhodného kamene nebo cihel „dobře držících v ohni“ (Ercker 1974, 16–19). Fayalitová struska měkne při teplotě o ca 150 °C vyšší, než kdy se rozpadají karbonátové, převážně vápnité horniny. Její případné rozpouštění není na závadu, naopak snižuje ztráty olova do strusky a kamínku.

Na vrstvu VI bezprostředně nasedala vrstva V, označená jako olovářská struska – je složená z kousků nehomogenní Pb-strusky. Vše bylo uloženo v popelu s úlomky dřevěného uhlí (Rozmus 2013b, ryc. 3, 5; 2014, ryc. 98–100). Olovářská struska přesahovala nístěj vymezenou železářskou struskou. Na okrajích vrstvy V byly nalezeny útržky klejtu obalené struskou (Rozmus 2014; autorovi

děkuji též za písemné sdělení). Ty podle mého názoru mohly vzniknout prohrabáváním nedokonale roztavené vsázky. Pec byla nalezena údajně tzv. „zamrzlá“ – tj. hutnění nebylo řádně dokončeno. D. Rozmus konstatuje, že z pece bylo vybráno vytavené olovo a zbylá vsázka byla ponechána osudu.

*Rozmus a Szmoniewski (2014)* uvádějí nalezovou situaci odchylně. Dno pece bylo podle nich pokryto úlomky keramiky, dýz, sloučeninami železa a hručkami PbO. Vsázka obsahovala hlavně praženec – klejt – překrytý železářskou struskou: „*roasted ore in the form of mainly lead oxide – PbO – covered with pieces of iron slag*“. Popel a úlomky dřevěného uhlí autoři opomíjejí a hutní proces shrnují takto: „*lead oxide – PbO – was covered with pieces of iron slag that was used as a reducing agent during the smelting process: It reduced oxygen from lead oxide. The basic smelting process took place between the layer of lead compounds and the layer of iron compounds*.“ Neboli základem hutnění byla redukce PbO železem z překrytu železářské strusky. Způsob průchodu ovzduší není dokumentován, stejně jako není zmíněn způsob vytápění pece.

*I. Suliga et al. (2013)* věnují mnoho prostoru úvahám o zdrojích železa pro hutnění olovářských rud. Ve slezských Pb-Zn rudách jsou přítomny minerály železa, které mohly být, podle názoru autorů, cíleně či náhodně přidávány do hutního procesu. Zde považují za důležité poznamenat, že ve vsázce objektu 1/02 je popisován klejt – směs kyslíčků olova. Ve svých úvahách však autoři tuto skutečnost opomíjejí a píší téměř výlučně o redukcí rudy, a to s chemickými rovnicemi, v nichž je téměř výlučně oxidantem PbS a nikoliv PbO.

*Suliga et al. (2013, 160–162)* věnovali zasluženou pozornost složení strusek z objektu 1/02 – mikroskopickému, chemickému a fázovému. Rozlišili strusky olovářské a železářské. Nalezené olovářské strusky jsou velmi nehomogenní, složené z kapének kovového olova, klejtu a zčásti ze struskované jaloviny. Posoudit složení nehomogenních a řádně neprotavených strusek z několika málo analýz je obtížné a výsledek je v nejlepším případě semikvantitativní. Navíc jsou analýzy neúplné, první vzorek byl analyzován klasicky „mokrou cestou“, pro analýzy dalších vzorků byly použity blíže nespécifikované fyzikální metody. Výsledky proto nemají srovnatelnou informační hodnotu. Naštěstí nebyly výsledky částečných analýz přepočteny na 100 %, jak se občas děje.

Obsahy SiO<sub>2</sub> jsou v olovářské strusce nízké (okolo 24–27 %), naopak obsahy PbO jsou vysoké (nad 43 %) a značně proměnlivé. Struska je tedy velmi bazická. Pozoruhodné jsou obsahy CaO – nad 15 % při nízkém MgO (1–2 %). Jalovinou rudy jsou totiž dolomitizované vápence. Uhlíčitanovému složení jaloviny odpovídají i obsahy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> okolo 3–4 %. Nízké jsou obsahy Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (okolo 1–3 %), což svědčí o tom, že nedošlo k významnější interakci obou typů strusek. Zastoupení síry je velmi nízké (0,17 %) a ukazuje na to, že obsah síry byl v praženci snížen (rafinace klejtu?) přidáním kovového železa, neboť jeho obsah (ca 1 %) je na praženec vysoký. Obsahy ZnO jsou naopak nízké – v prvních procentech. Nízké jsou i obsahy K<sub>2</sub>O, které ve starých struskách pocházejí z popela paliva.

Železářskou strusku klasifikovali autoři jako typickou kyselou fayalitovou strusku pocházející z dýmaček. Mikroskopicky byly nalezeny silikátové fáze – fayalit (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) a jehličkovitý mulit (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>). Hojně jsou dendrity a jehlice oxidů železa autory určené jako wüstit (FeO). Vzhledem k nízkému obsahu SiO<sub>2</sub> (okolo 25 %), proměnlivým obsahům Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3–10 %), sumě CaO + MgO okolo 8 %, sumě Fe + FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (okolo 55 % při značné převaze FeO) a popsané druhotné oxidaci (a při nestanovení dalšíchází) nelze tyto železářské strusky pokládat jednoznačně za kyselé. Proměnlivé, ale i vysoké obsahy K<sub>2</sub>O (4–10 %) dokazují intenzivní protavení železářské strusky s rozpouštěním K<sub>2</sub>O z popela dřevěného uhlí. To je zásadní rozdíl oproti olovářské strusce ze shodného objektu 1/02.

Shrnu-li hlavní skutečnosti, pak železářská struska nebyla součástí vsázky, ale byla součástí výmazu pece. Ve vsázce nebyl galenit (PbS), proto D. Rozmus se spolupracovníky zbytečně diskutují přímou redukcí PbS železem či jeho sloučeninami. Klejt (PbO) ze vsázky má velmi nízký obsah zbytkové síry a ZnO. Obsahuje i metalické železo, což svědčí o jeho rafinaci před vlastním hutněním. V jaké formě byly do vsázky přidávány silikáty potřebné pro vznik olovářské strusky, autoři neeší.

To, co autoři označují jako olovářskou strusku, je velmi nehomogenní hmota tmelená neredukovaným klejtem a kapénkami metalického olova. Silikáty Pb a Ca tvoří, podle mého orientačního přepočtu chemických a fázových analýz, (objemově) maximálně polovinu hmoty strusky. Podíl popela ve vrstvě V není kvantifikován, nicméně jeho přítomnost ukazuje na to, že palivo nebylo oddělené od

ostatní vsázky. Reduktantem byl nutně uhlík a kysličník uhelnatý. Intenzita protavení vsázky ukazuje na to, že v peci vcelku nebyla dlouhodobě překročena teplota redukční zóny (900 °C). K protavení železářské strusky nedošlo, pouze je doložena jen mírná povrchová a podpovrchová kontaminace jejích úlomků klejtem.

Vzhledem k tomu, že při tavení v peci horké produkty hoření stoupají vzhůru a níže, v tomto případě s vymazem železářské strusky, je vyhřívána klesajícím roztaveným kovem, nemohlo být železo z vyzdívky níže reduktantem. Naopak pozoruhodná je skutečnost, že v terénu s podlozím z karbonátových hornin, v území s nedostatkem kamene vhodného na žárovzdornou vyzdívku pece, byla použita pro tento účel železářská struska

Zde uvedené námitky proti „redukci olova železem“ v objektu 1/02 byly diskutovány v první polovině roku 2014 s D. Rozmusem. Ten v rozsáhlé souhrnné práci (*Rozmus 2014*, 159–160) píše: „*Na uwage zasługuje fakt, że wsad pieca ... w formie glównie tlenku ołowiu – PbO – był obleżony fragmentami żużla żelaznego, który w procesie wytopu pełnił funkcje reduktora: odbierał tlen z tlenku ołowiu*“ – tj. úlomky klejtu byly obloženy fragmenty železářské strusky, která měla funkci reduktantu.

Pokusme se představit si průběh hutnění v objektu 1/02. Podle publikovaných profilů sondou 7/02 (*Rozmus 2014*, ryc. 100) olovářská struska (vrstva V) bezprostředně nasedá na mírně konkávně tvarovanou vrstvu železářské strusky (vrstva VI). V části objektu jsou však obě strusky odděleny vrstvičkou jílu. Pokud by železářská struska byla reduktantem, tj. měla by zbavovat klejt kyslíku, měly by být obě hmoty jemně podrceny a promíšeny, aby byl zajištěn intimní kontakt reagujících sloučenin nejen pro předpokládané ferotermické reakce v pevném stavu (viz výše rovnice 5–1), ale i pro reakce ve viskozní a fázově nehomogenní tavenině při teplotách okolo 900–1000 °C (viz rovnice 5–2 a komentář k ní). Pokud však zdroj energie – palivo obsahující uhlík – není oddělen od vsázky, je průběh hutnění odchylný. Důvodem jsou vlastnosti látek označované jako elektronegativita a chemická afinita.

Nejpravděpodobněji byla do pece vsazena směs dřevěného uhlí, klejtu a olovářské strusky z předchozích taveb. D. Rozmus předpokládá vybudování kopule z jílu nad vsázkou, což však je, vzhledem k rozměrům podkladu ze železářské strusky staticky (bez opěrné konstrukce, např. proutěné) problematické. Ve výplni pece byly nalezeny úlomky přepáleného jílového výmazu, nikoliv však s otisky vyhořelé konstrukce. Pravděpodobněji byla vsázka na bocích do nejspíše výše obmazána jilem, do něhož byly vloženy hubice. Jimi bylo do pece vhnáno ovzduší asi ručními měchy.

Po zapálení vsázky prakticky ihned, od 200 °C, je klejt redukován kysličníkem uhelnatým (viz rovnice 4–3). Vzniklý kysličník uhličitý znovu reaguje s uhlíkem paliva (reakce 4–2) a reakce 4–3 se opakuje. Cyklus je nejdůležitější skupinou reakcí při hutnění olověných rud, jemuž oxidace uhlíku zároveň dodává energii. Plyný reduktant CO za vzrůstající teploty reaguje s klejtem, který je v pevném stavu. Při teplotě okolo 325 °C se vznikající olovo taví a jeho těžké a málo viskózní kapénky se postupně spojují, klesají k níže, a umožňují tak plynnému reduktantu snadný kontakt s dalším klejtem. Po roztavení klejtu dochází v peci ke gravitační diferenciaci nemísitelných kapalin – olova, klejtu a strusky.

V této fázi proces hutnění olova v peci 1/02 skončil. Podložní železářská struska tak do něj nezasáhla. Pokud by doba tavy byla dostatečně dlouhá, úlomky železářské strusky by taveninou stoupaly vzhůru. Kovové železo a FeO ze strusky by reagovaly se zbytkovou sírou a se silikáty Pb a přispívaly ke snížení ztrát olova do kamínku a strusky.

Vsázka byla při hutnění určitě prohrabávána, neboť bylo nutné napomoci spojování kapének olova ve viskózní, nedostatečně protavené vsázce. K této manipulaci nejspíše sloužil kamenný – vápencový (!) – chodník, z jedné strany lemující pec. Při prohrabávání byla část polotekuté vsázky vyhrabána mimo zahloubenou a železářskou struskou vymazanou část objektu. Při tom došlo k pozorovanému obalení plastické olovářské strusky úlomky železářské strusky pocházejícími z okrajů výmazu – vrstvy VI.

## Závěr

Hutnění – pyrometalurgie – koncentrátů galenitu (PbS) může být uskutečněno mnoha technologiemi. Reduktantem, tj. činidlem schopným odebírat siřičku olova sírou nebo jeho kysličníkům kyslík,

může být uhlík, některé plyny (kysličník uhelnatý, vodík, uhlovodíky), a také kovy, které mají vyšší elektronegativitu než olovo. Reduktantem tedy může být i železo.

Protože většina reakcí v peci spojených s redukcí PbS a kysličníků olova je endotermní a pro úspěšný průběh reakcí je potřebná teplota 600–1200 °C, je nutné dodávat systému (vsázce) tepelnou energii. Ve středoevropském středověku a raném novověku bylo palivem dřevo, dřevěné uhlí a rašelina. Tato paliva jsou zároveň podstatně účinnějším reduktantem než železo či wüstit (FeO). Pokud je požadována redukce olovené rudy železem, bylo (a je i dnes) nutné oddělit vsázku od paliva – např. umístit vsázku do tyglíku. Takové oddělení paliva od vsázky D. Rozmus a jeho spolupracovníci na studovaném objektu 1/02 v lokalitě Dąbrowa Górnicza – Łosień neprokázali.

Protože cílem schopného hutníka byl vždy maximální výnos kvalitního olova při minimálních nákladech, používal se nejnepřehlednější reduktant – uhlík v různé formě. Železné rudy, odpad z železných hutí, hamrů a kováren byl přidáván do vsázky podle konkrétní potřeby pro snížení ztrát olova do strusky, míšně a kamínku. Díky své vyšší afinitě na sebe železo vázalo z taveniny zbytkovou síru, podobně jako další škodliviny – antimon a arzén.

Představa, že stačí převrstvit klejt (PbO) železářskou struskou – či naopak – a že při hoření dřeva či dřevěného uhlí je železo ze strusky na kontaktu s klejtem reduktantem a redukce probíhá na ploše mezi oběma vrstvami, je – mírně řečeno – naivní. Tato idea je nejen v rozporu se zkušenostmi starých hutníků, ale i s exaktními vědami, a konečně i s náleзовou situací v objektu 1/02. S poděkováním za konzultace uzavřeme tento případ citací z dopisu metalurga Kovohutí Příbram, Karla Vurma, podle něhož jde o „*nepochopení chemických reakcí probíhajících při zpracování olovených rud. Při této technologii se používá kovové železo a oxidy železa jako důležité přísady. Kovové železo váže zbytkovou síru ze vsázky do kamínku a oxidy železa ve formě FeO tvoří spolu s CaO a SiO<sub>2</sub> olovářskou strusku. Pokud se přebytek uvolněného kovového železa neváže na síru, jde do míšně, která tvoří těžko tavitelné nasazeniny na spodku pece mezi hladinou olova a kamínku. Toto jsou chemicko-fyzikální zákonnosti platné ve středověku i nyní a nejedná se o pyrometalurgickou redukci olovených rud železem, objevenou v 11. století v Polsku a později zapomenutou. Na počátku 13. století byla tato technologie používána i na Příbramsku a ve všech olovářských hutích na celém světě se používá dodnes.*“

## Literatura

- Agricola, G. 1912: De Re Metallica. Edited by H. C. Hoover – L. H. Hoover. London (první vydání Basileae 1556).*
- Anonym 2008: Smelting lead. In: Geophysics for Archeology, York: York University, 83–121.*
- Bambas, J. 1990: Březohorský rudní revír. Příbram: Komitét symposia Hornická Příbram ve vědě a technice.*
- Barton, P. J. – Skinner, B. J. 1982: Stability of the Sulfide Minerals. In: Geologija gidrotermalnych rudnych mestoroždenij, Moskva: Mir, 288–327.*
- Donovan, M. 1836–1869: On the Comparative Advantages of Smelting Lead Ore by the Blast-Hearth and the Reverberatory Furnace. Proceedings of the Royal Irish Academy 4, 136–147.*
- Dube, R. K. 2006: Extraction of Lead from Its Ores by the Iron-Reduction Process: A Historical Perspective. Archaeotechnology Featur. The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society 58/10, 16–23.*
- Eggers, T. – Ruppert, H. – Kronz, A. 2000: Change of copper smelting techniques during medieval times in the Harz-Mountains (Germany). In: D. Rammlair et al. eds., Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture. Proceedings of the 6th International Congress ICAM 2000, Göttingen, 13–21 July 2000, Rotterdam: Balkema, 971–974.*
- Ercker, L. 1974: Kniha o prubířství. Překlad P. Vitouš. Praha (první vydání: Beschreibung aller fiirnemisten mineralischen Ertz und Berckwercksarten. Prag 1574).*
- Ettler, V. – Červinka, R. – Johan, Z. 2009: Mineralogy of medieval slags from lead and silver smelting (Bohutín, Příbram district, Czech Republic): Towards estimation of historical smelting conditions. Archaeometry 51, 987–1007.*
- Glazunov, A. I. et al. 1954: Základy metalurgie II. Neželezné kovy. Učební texty vysokých škol. Ostrava: Vysoká škola báňská.*
- Gubalin, G. G. 1960: Trebovania promyšlenosti k kačestvu mineralnogo syrja – svinec, cink, kadmij, srebro. Moskva.*



- Holub, M. 2009: Odhad množství stříbra obsaženého v rudě vytěžené ze Staročeského pásma. In: Příspěvky k dějinám dolování stříbra 3. Kutnohorsko – vlastivědný sborník 11/09, Kutná Hora: Kuttna, 30–56.
- Holub, M. – Hoffman, V. – Trdlíčka, Z. 1982: Polymetalická mineralizace kutnohorského revíru. In: Sborník geologických věd. Ložisková geologie a mineralogie 23, Praha: Academia, 69–123.
- Holub, M. – Malý, K. 2012: Separátní hutnění galenitových, stříbrem bohatých rud těžených na Českomoravské vrchovině. Acta rerum naturalium 12, 1–14.
- Kolektiv 1963: Technický naučný slovník. 3. díl, M–Po. 4. díl, Pr–Š. Praha: Státní nakladatelství technické literatury.
- Kolektiv 2010: Phase Diagrams & Computational Thermodynamics. <http://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/solder.html>
- Kořínek, J. 1997: Staré paměti Kuttno-Horské. Kutná Hora: Kuttna (první vydání: Praha 1675).
- Kronz, A. 2000: Self-mixing melt compositions in fayalitic slags – a key in understanding early metal production. In: D. Rammlair et al. eds., Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture. Proceedings of the 6th International Congress ICAM 2000, Gottingen, 13–21 July 2000, Rotterdam: Balkema, 1005–1008.
- Kutyrev, E. I. – Michajlov, B. M. – Ljachnickij, Ju. S. 1989: Karstovye mestorozhdenija. Leningrad: Nedra.
- Leminger, E. 2003: Královská mincovna v Kutné Hoře. Kutná Hora: Kuttna (první vydání: Kutná Hora 1912).
- Losertová, M. – Skotnicová, K. 2007: Neželezné kovy. Sylaby přednášek VŠB – Technická Univerzita Ostrava. Ostrava.
- Manasse, A. – Melini, M. 2002: Archaeometallurgic slags from Kutná Hora. Neues Jahrbuch für Mineralogie 2002/8, 369–384.
- Merkel, J. F. 2007: Imperial Roman production of lead and silver in the northern part of upper Moesia (Mt. Kosmaj area). Journal of the Serbian Archaeological Society 23, 39–78.
- Nováček, K. 2002: K počátkům užití plamenných pecí v kovolitectví (Interpretace staroegyptských nálezů v Kermě a v Qantiru – Piramesse). Archeologia technica 13, 65–74.
- Percy, J. 1870: The Metallurgy of Lead Including Desilverization and Cupellation. London: John Murray.
- Rorouen, E. 1950: Low temperature liquid immiscibility in the system  $K_2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2$ . American Mineralogist 30, 281–285.
- Rozmus, D. 2013a: Archeologiczne ślady wczesnośredniowiecznej technologii wytopu ołowiu – uwagi na temat współpracy interdyscyplinarnej archeologów, metalurgów i specjalistów w zakresie ochrony środowiska. In: P. P. Zagożdżon – M. Madziar edd., Archeologia, wczesne średniowiecze, metalurgia, ołów, srebro, badania interdyscyplinarne. Dzieje górnictwa – element europejskiego dziedzictwa kultury 5, Wrocław: Oficyna wydawnicza politechniki wrocławskiej, 317–328.
- 2013b: Elementy infrastruktury hutniczej na wczesnośredniowiecznych stanowiskach do wytopu srebra i ołowiu na pograniczu obecnego Śląska i Małopolski na przykładzie Dąbrowy Górniczej-Łosnia i Sosnowca-Zagórza. In: P. Boroń ed., Argenti fossores et alii. Znaczenie gospodarcze wschodnich części Górnego Śląska i zachodnich krańców Małopolski w późnej fazie wczesnego średniowiecza (X–XII wiek), Wrocław: Chronicon, 115–149.
- 2014: Wczesnośredniowieczne zagłębienie hutnictwa srebra i ołowiu na obszarach obecnego pogranicza Górnego Śląska i Małopolski (druga połowa XI–XII/XIII w.). Kraków: Księgarnia Akademicka.
- Rozmus, D. – Szmoniewski, B. 2014: Did the advancement of early mediaeval technology of silver and lead smelting cause pollution? A case study of the Łosień – Strzemieszyce region. Stříbrná Jihlava 2013. Acta rerum naturalium 16, 203–216.
- Smith, R. 2006: A typology of lead-bale slags based on their physico-chemical properties. Historical Metallurgy 40/2, 115–128.
- Stránský, K. – Buchal, A. – Winkler, Z. 2003: Simtany u Havlíčkova Brodu – stopy po těžbě a hutnickém zpracování stříbrných rud. Archeologia technica 14, 21–26.
- Ströbele, F. – Markl, G. 2008: Mineralogical and Geochemical Analysis of Medieval Lead-Silver Smelting Slags from Wiesloch near Heidelberg, Germany. Poster presented at 86<sup>th</sup> Annual Meeting of the German Mineralogical Society, 14<sup>th</sup>–17<sup>th</sup> September 2008 in Berlin. Abstract: [http://www.dmg-home.de/DMG-CD/filedir/123\\_abstract.pdf](http://www.dmg-home.de/DMG-CD/filedir/123_abstract.pdf)
- Suliga, I. – Karwan, T. – Karbowiczek, M. – Rozmus, D. 2013: Wczesnośredniowieczna technologia strącania ołowiu żelazem na stanowiskach w Dąbrowie Górniczej-Łosieniu i Sosnowcu-Zagórzu. Badania metaloznawcze. In: P. Boroń ed., Argenti fossores et alii. Znaczenie gospodarcze wschodnich części Górnego Śląska i zachodnich krańców Małopolski w późnej fazie wczesnego średniowiecza (X–XII wiek), Wrocław: Chronicon, 151–174.

- Timberlake, S. 2002: Medieval lead-smelting boles near Penguelan, Cwmystwyth, Ceredigion. *Archaeology in Wales* 42, 45–59.
- 2014: New evidence for medieval lead mining and smelting in the UK – recent fieldwork in Wales and Central England. *Stříbrná Jihlava 2013. Acta rerum naturalium* 16, 61–74.
- Vanžček, M. et al. 1995: *Nerostné suroviny světa*. Praha: Academia.
- Vurm, K. 1971: Technologický vývoj hutě. In: V. Hampejs ed., *Jubilea příbramských Kovohutí*. Příbram: Kovohutě Příbram, 98–152.
- Willies, L. 1990: Derbyshire lead smelting in the eighteenth and nineteenth centuries. *Bulletin of the Peak District Mines Historical Society* 11/1, 1–19.
- Wypartowicz, J. – Łędzki, A. – Drożdż, P. – Stachura, R. s. d.: *Metalurgia Metali Nieżelaznych, Wykład 8 – Metalurgia ołowiu*. Akademia górnictwo-hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie. [http://home.agh.edu.pl/~zmsz/pl/pliki/mmn/MMN\\_W08\\_OLOW.pdf](http://home.agh.edu.pl/~zmsz/pl/pliki/mmn/MMN_W08_OLOW.pdf)
- Zavarickij, A. N. 1950: *Uvedenie v petrochemiju izveržennych gornych porod*. Moskva.
- Ziętek-Kruszewska, A. 1978: Charakterystyka mineralogiczna siarczków w utworach tryasowych. In: J. Pawłowska ed., *Poszukiwanie rud cynku i ołowiu na obszarze śląsko-krakowskim*. Warszawa: Wydawnictwo geologiczne, 211–215.

## The reduction of lead by iron?

The smelting (pyrometallurgy) of galenite concentrates – PbS – can be achieved using a wide range of technology. Writing the chemical equation of the process is a simple matter. However, in the case of specific ores to be smelted it can be difficult to establish a technology during which the system would behave according to the written equation and work with the necessary speed and efficiency. The reductant, i.e. the agent capable of removing sulphur from the lead sulphide or oxygen from its oxides, can be carbon, certain gasses, (carbon monoxide, hydrogen, hydrocarbons), and even metals with a higher electronegativity than lead. Iron is one such metal. Because the majority of reactions in the furnace related to the reduction of lead sulphide and oxide are endothermic, a temperature of 600–1200 °C is required to ensure a successful reaction. It is therefore necessary to add thermal energy to the system (charge). The fuels used in central Europe in the Middle Ages and the Early Modern period were wood, wood charcoal and peat. These fuels are also a significantly more efficient reductant than iron or wüstite (FeO). If lead ore is to be reduced using iron, it was (and still is) necessary to separate the charge from the fuel, a process that can be achieved by placing the charge in a crucible.

Since the aim of a capable smelter was always the maximum yield of quality lead at the lowest expense, he used the cheapest available reductant: carbon in its various forms. Iron ore, waste from iron smelting, trip hammers and forges, was added according to the specific needs for reducing the loss of lead in slag, speiss and matte. Thanks to its higher affinity, the iron bound residual sulphur from the melted metal, along with other impurities – antimony and arsenic. It is naive to think that it is enough to overlay the litharge (PbO) with iron-making slag and that, as the wood or wood charcoal burns, the iron from the slag upon contact with the litharge is a reductant and the reduction occurs on the surface between both layers. This idea conflicts not only with the experience of older smelters but also with the exact sciences and even with the find context in studied feature 1/02 from Dąbrowa Górnica – Łosień (cf. *Rozmus 2013a; 2013b; 2014; Rozmus – Szmoniewski 2014*).

English by *David. J. Gaul*