

<https://doi.org/10.46861/bmp.32.023>

PŮVODNÍ PRÁCE/ORIGINAL PAPER

# Charakteristika měděného slitku ze zlatého dolu na Zlatém vrchu v Mníšku pod Brdy (střední Čechy, Česká republika)

## Characterization of a copper pig from a gold mine at Zlatý vrch Hill in Mníšek pod Brdy (central Bohemia, Czech Republic)

ZDENĚK DOLNÍČEK<sup>1)\*</sup>, DALIBOR VELEBIL<sup>1)</sup> A RADEK VODRÁŽKA<sup>2)</sup><sup>1)</sup>Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice;\*e-mail: [zdenek.dolnicek@nm.cz](mailto:zdenek.dolnicek@nm.cz)<sup>2)</sup>Česká geologická služba, Klárov 131/3, 118 00 Praha 1

DOLNÍČEK Z, VELEBIL D, VODRÁŽKA R (2024) Charakteristika měděného slitku ze zlatého dolu na Zlatém vrchu v Mníšku pod Brdy (střední Čechy, Česká republika). Bull Mineral Petrolog 32(1): 23-30 ISSN 2570-7337

### Abstract

A copper pig with dimensions 3.3 × 2.3 × 1.7 cm and weighing 25 g was found together with few iron artefacts (several mining chisels, several fragments of mining hoes, a hook) in dump material of ancient gold mine at the Zlatý vrch Hill near Mníšek pod Brdy town, central Bohemia, Czech Republic. The gold mines were in operation in the surrounding area in the 15-16<sup>th</sup> centuries with some later attempts in 18<sup>th</sup> century. A material characterization of the copper artefact, based on reflected light microscopy and electron microprobe study, is presented in this paper. The composition can be roughly approximated as an As-poor Cu-As alloy, with predominating matrix composed of low-As copper and most impurities being concentrated in intergranular spaces of low-As copper grains, where domeykite and inclusions of native lead were identified. The copper matrix contains 1.54 - 2.23 wt. % As, and low Sb and Ni. Strongly substituted domeykite (Cu<sub>3</sub>As) contains high Sb (9.3 - 15.6 wt. %) and lesser amounts of Pb, Ni, S, Ag, Sn, and Fe. Metallic lead is characterized by elevated contents of Bi, Ag, Sb, Cl, and S. In addition, a discontinuous rim with composition close to cuprite (Cu<sub>2</sub>O), locally containing inclusions of a Sb-As oxide, was identified on the surface of the copper pig. The element assemblage observed in the studied metallic artefact may indicate the source of the copper ore in the neighbouring base-metal (Ag-Pb-Zn) Příbram ore area, however, there are not known indications of historical smelting of sporadically occurring copper ores in the Příbram area. Therefore, we suggest that the studied artefact likely has more distal provenance.

**Key words:** historical metallurgy, archaeology, Cu-As alloy, arsenical copper, chemical composition, provenance, Bohemian Massif

Obdrženo 23. 3. 2024; přijato 10. 5. 2024

### Úvod

V roce 2020 nalezl spoluautor tohoto příspěvku (R.V.) během geologického průzkumu při ústí šachty starého zlatého dolu na Zlatém vrchu v Mníšku pod Brdy železné hornické nástroje a jejich zlomky, konkrétně zlomky hornických motyk, železného háku, hornických želízek a tři celá hornická želízka. Součástí nálezového souboru artefaktů byl také malý měděný slitek, jehož složení bylo podrobněji prozkoumáno a výsledek studia je předložen v této práci.

### Charakteristika lokality

Ústí šachty starého dolu na zlato se nachází asi 60 m z. od vrcholu Zlatého vrchu, nad Zadním rybníkem, při jz. okraji Mníšku pod Brdy (obr. 1). Tento nevelký důl byl historicky součástí starého hornického revíru Nový Knín, který byl nejpozději od 15. století královským horním městem a kde sídlil nejpozději od 16. století horní úřad. Zlaté doly se nacházely v blízkém i vzdálenějším okolí města, u Libčic, Psích Hor, Borotic, na vrchu Chvojná, u obce Krámy či na vrchu Pleš u Nové Vsi pod Pleší. Ve zlatých

dolech v okolí Knína se velmi pravděpodobně pracovalo již ve 14. století.

Nejstarší písemná zmínka o zlatém dolu na Zlatém vrchu u Mníšku pod Brdy je z roku 1543 (Litochleb et al. 2012). K tomuto roku existuje zápis v horní knize Nového Knína o tom, že „starý důl za kytínskou stezkou“ byl propůjčen Václavu Liznovi, vrchnímu štajgroví z Nového Knína. Další pokusy o dolování zlata v tomto dole proběhly prokazatelně v 18. století, konkrétně v letech 1754 až 1757.

V roce 1782 prozkoumal starý důl na Zlatém vrchu královský horní přísežný Jan Kryštof Urban, který důl zaměřil a nakreslil jeho plán. Díky tomu víme, že důl sestával z jedné, asi 45 m hluboké šachty, a jedné štoly směřující z úpatí kopce na západ směrem k šachtě. Ústí štoly se nacházelo v místě, kde do Zadního rybníka přitéká z pravé strany potok. Ještě v roce 1853 bylo ústí štoly dobře patrné (Mezileský 1853), dnes je ovšem neznatelné. Ústí šachty je i dnes velmi dobře patrné. Do první poloviny 19. století spadá svědectví, podle kterého byl v té době nehluboko pod ohlubiš šachty patrný shnilý dřevěný poval (Šťastný 1948). Ústí šachty je silně rozšířené, jed-

nak patrně v důsledku odrubání dobře dostupných partií sledované strmé poruchy s křemennou žilovinou (vyrubaný „zářez“ je viditelný v sz. okraji jámy; stejná, asi 10 cm mocná porucha je patrná i na protilehlém okraji jámy), a jednak pravděpodobně také zřícením okrajů šachetní ohlubeně. Těsně vedle šachetní jámy je další nápadně široká jáma, patrně povrchový porub (obr. 2), a ve stejném směru (na jv. dále od šachty) tři další, tentokrát jen velmi mělké, asi prospekční jámy vzdálené od hlavní šachty cca 20 až 40 m (na jv., resp. vjv.). Další dvě mělké jámy se nacházejí ve strmém svahu ssz. a z. od šachty.

Šachetní jáma a těsně sousedící „porub“ jsou při svém jižním okraji lemovány nevýraznou haldou hlíny,

v jejíž různých částech byly nalezeny výše zmíněné hornické kovové artefakty. Můžeme uvažovat, že minimálně část haldoviny pochází až z pozdějších důlních aktivit (18. století), nicméně nalezené nástroje mohou být ze starších dob a na povrch mohly být vyneseny s materiálem pocházejícím z čištění starých zavalených partií dolu.

Vlastní nález slítku byl učiněn při vyhledávání rud pomocí detektoru kovů Minelab Equinox 800. Slítek byl nalezen cca 10 m nad severním okrajem šachetní jámy, 14 cm hluboko, na svažitém okraji malé plošinky (GPS koordináty N 49.86068° E 14.25167°, 450 m n. m.), kde velmi pravděpodobně stála menší stavba. Její zbytky v podobě zlomků vypálených cihel se vyskytovaly hojně všude v

bezprostředním okolí nálezu, hlavně však na malé plošince severně nad šachtou. Určení stáří této stavby, její charakter a souvislost s hornickými pracemi u blízké šachty není předmětem této studie.

Podle geologické mapy 1 : 50 000 je důl situován v neoproterozoických ryolitových tufitech. Barvíř (1903) uvedl, že důl je situován v „porfyru“, který podle jím provedeného mikroskopického studia obsahuje vtroušený křemen, K-živec, Na-plagioklas a přeměněný biotit.



**Obr. 1** Topografická a geologická pozice zájmové lokality (místo nálezu slítku označeno šipkou).



**Obr. 2** Povrchové pozůstatky dolu na Zlatém vrchu u Mníšku pod Brdy. V popředí jáma povrchového porubu, vzadu šachetní jáma. Foto D. Velebil 2014.

## Metodika

Z malého mechanicky odštípnutého výběžku vzorku byl autory tohoto příspěvku zhotoven nábrus. Prvotní dokumentace nábrusu v odraženém polarizovaném světle byla provedena na polarizačním mikroskopu Nikon Eclipse ME600 vybaveném digitální kamerou Nikon DXM1200F.

Následně byla plocha nábrusu vakuově napařena uhlíkovou vrstvou o tloušťce 30 nm a studována na elektronové mikrosondě Cameca SX-100 (Národní muzeum, Praha, operátor Z. D.). 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. Kvantitativní analýzy byly provedeny za následujících podmínek: urychlovací napětí 25 kV, proud svazku 20 nA a průměr elektronového svazku 0.7  $\mu\text{m}$ . Použité standardy a analytické čáry: Ag (AgL $\alpha$ ), Au (AuM $\alpha$ ), Bi, S, (BiM $\beta$ ), CdTe (CdL $\alpha$ ), CuFeS $_2$  (CuK $\alpha$ , SK $\alpha$ ), FeS $_2$  (FeK $\alpha$ ), GaAs (GaL $\alpha$ ), Ge (GeL $\alpha$ ), HgTe (HgL $\alpha$ ), InAs (InL $\alpha$ ), Mn (MnK $\alpha$ ), NaCl (ClK $\alpha$ ), NiAs (AsL $\beta$ ), Ni (NiK $\alpha$ ), PbS (PbM $\alpha$ ), PbSe (SeL $\beta$ ), PbTe (TeL $\alpha$ ), Sb $_2$ S $_3$  (SbL $\alpha$ ), Sn (SnL $\alpha$ ) a ZnS (ZnK $\alpha$ ). Měřicí časy na piky činily vždy 20 s vyjma síry (10 s), měřicí časy každého pozadí trvaly polovinu času měření na piky. Načtené pulsy byly přepočítány na hm. % s použitím standardní PAP korekce (Pouchou a Pichoir 1985). Obsah kyslíku v kyslíkatých fázích byl automaticky dopočten ze stechiometrie. Získaná data byla korigována na koincidence Ag vs. Cd a As vs. Sb. Obsahy výše uvedených prvků, které nejsou uvedeny v níže prezentovaných tabulkách, byly ve všech případech pod mezí stanovitelnosti.

## Výsledky

Nalezený slítek má plochý až nepravidelný, mírně prohnutý tvar, jeho velikost je 3.3  $\times$  2.3  $\times$  1.7 cm a hmotnost 25 g. Na oxidovaném povrchu je matný, hnědý, místy fialově červený, na vrypu a odlomu měděně červený, kovově lesklý. Povrch je zčásti pokryt zeleným supergenním povlakem (obr. 3, 4).

V nábruse je v odraženém světle patrná v zásadě homogenní stavba většiny kovu, jenž má narůžovělou barvu (obr. 5a) a při zkřížených nikolech je dokonale izotropní.

Při vnějším okraji je místy zachován tenký lem fáze blízké kupritu, jež místy i zálivovitě vniká do podpovrchových partií slitku do hloubky až 0.3 mm. Fáze má v odraženém světle polarizačního mikroskopu modrošedou barvu (obr. 5b) a při zkřížených nikolech je izotropní a s hojnými červenými vnitřními reflexy (obr. 5c).

Detailnější poznatky byly získány při studiu na elektronové mikrosondě. Vlastní kovová fáze je složena ze tří složek: objemově převažující mědi a dvou minoritních komponent - olova a fáze blízké domeykitu. **Měď** má v obraze BSE zřetelnou granulární strukturu, složenou z přibližně stejně velkých dlažbovitě uspořádaných izometrických zrn stýkajících se v „trojných bodech“ (obr. 5d). Velikost zrn mědi kolísá mezi 100 - 250  $\mu\text{m}$ . Vnitřní stavba kovu je v BSE obraze dobře viditelná díky rozdílům v chemismu jednotlivých zrn. Podle WDS analýz (tab. 1) jsou hlavními příměsemi As (1.54 - 2.23 hm. %) a v menší míře i Sb (0.23 - 0.51 hm. %), mezi nimiž je významná pozitivní korelace ( $R^2 = 0.84$ ; obr. 6a). Dalšími průběžnými minoritními příměsemi jsou i Ni (0.29 - 0.33 hm. %) a Fe (0.05 - 0.09 hm. %). Ve většině analýz byly dále zaznamenány malé obsahy In (max. 0.06 hm. %) a Ag (max. 0.09 hm. %), v menší části analýz i Pb (max. 0.16 hm. %) a/nebo Sn (max. 0.06 hm. %).

Další dvě zjištěné fáze se vzácně vyskytují v intergranulárních zrn mědi. Méně zastoupené **olovo** vytváří izolovaná sférická zrna o průměru maximálně 10  $\mu\text{m}$ , uzavíraná ve fázi blízké domeykitu (obr. 5d,e). Provedené WDS analýzy (tab. 2) ukázaly Pb jako zcela převažující složku (83.5 - 95.4 hm. %), jež je doprovázena významnými obsahy Cu (8.5 - 11.9 hm. %), méně i Bi (2.94 - 3.87 hm. %), Ag (0.18 - 1.62 hm. %), Sb (0.37 - 0.99 hm. %), Cl (0.50 - 1.12 hm. %) a S (0.64 - 0.92 hm. %). Analytické sumy jsou většinou značně nadhodnocené (101-110 hm. %), což naznačuje významnou kontaminaci okolními fázemi či přítomnost intimních srůstů několika fází.

Fáze blízká **domeykitu** se spolu s kapkami kovového olova místy vyskytuje v intergranulárních zrn kovové mědi (obr. 5d,e). Mocnost jejich výplní nepřesahuje 8  $\mu\text{m}$ . V BSE obraze je homogenní. WDS analýzy ukázaly komplexní složení (tab. 3). Hlavními složkami jsou Cu (64.8 - 71.4 hm. %), As (12.5 - 18.2 hm. %) a Sb (9.3 - 15.6 hm. %), jež jsou doprovázeny zvýšenými obsahy Pb (0.90 - 3.74 hm. %), Ni (0.80 - 1.62 hm. %), S (0.20 - 1.74 hm. %), Ag (0.16 - 0.77 hm. %), Sn (0.16 - 0.33 hm. %) a Fe (0.06



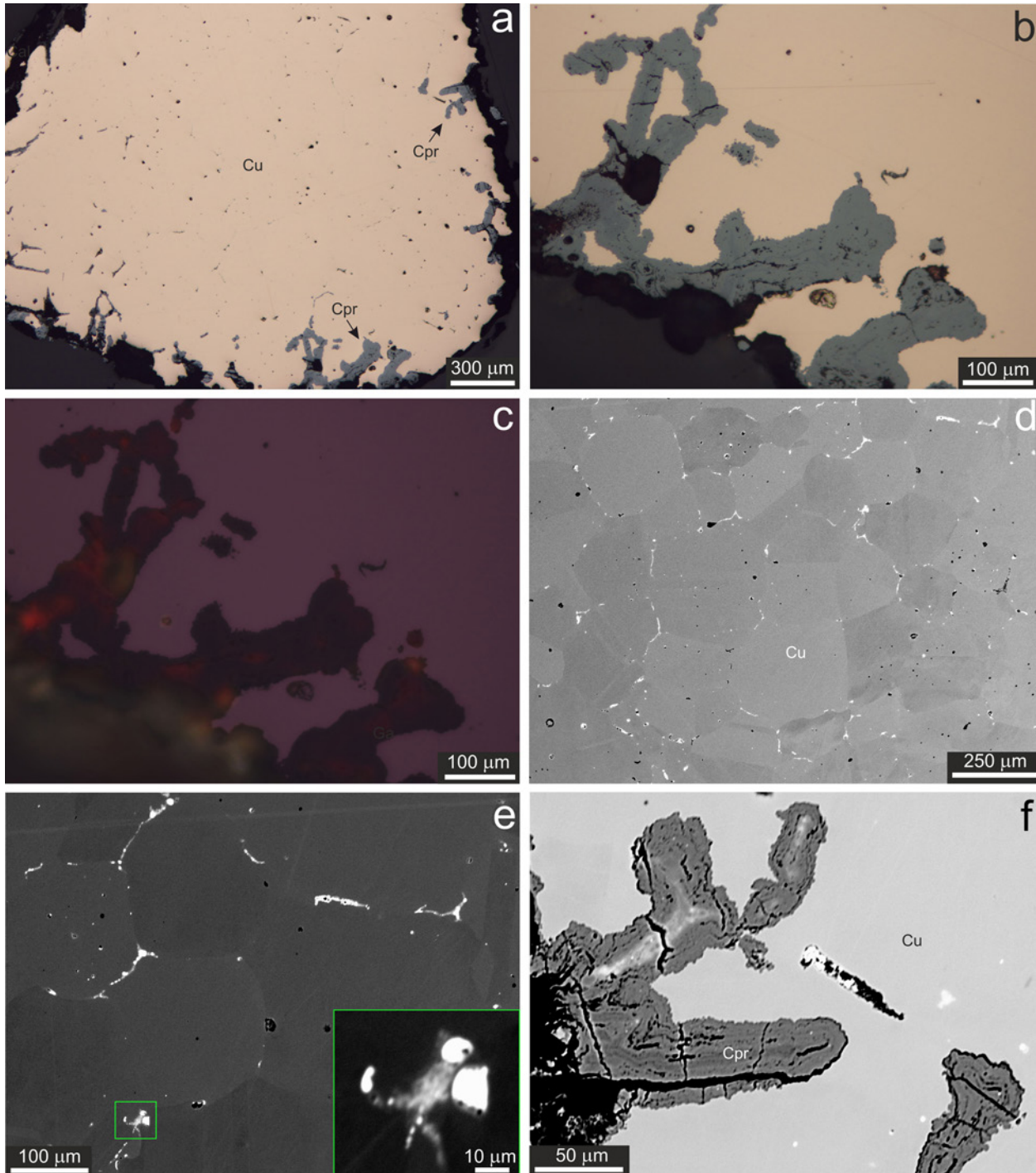
Obr. 3 Makroskopický vzhled studovaného artefaktu. Šířka vzorku 3.3 cm. Foto D. Velebil.



Obr. 4 Makroskopický vzhled studovaného artefaktu. Nejdelší rozměr vzorku 3.3 cm. Foto D. Velebil.

- 0.18 hm. %). Stechiometrie dané fáze v jednom případě (analýza č. 7) velmi dobře odpovídá domeykitu (tři kationty kovů k jednomu aniontu; tab. 3), zatímco u ostatních analýz lze vzhledem k horší stechiometrii uvažovat o ovlivnění analýz kovovou mědí. Mezi obsahy Ni a Sb je výrazná pozitivní korelace ( $R^2 = 0.78$ ; obr. 6b), naproti tomu mezi obsahy As a Sb žádná korelace neexistuje ( $R^2 = 0.05$ ).

Fáze blízká **kupritu** je v obraze BSE v některých případech nehomogenní, se světlejšími smouhami v oblastech vzdálených od kontaktu s kovovou mědí (obr. 5f). Při větším zvětšení je patrné, že tyto světlejší partie obsahují (sub)mikroskopické diskretní inkluze světlejší fáze jemně rozptýlené v kupritové matici. WDS analýzy homogenní a v BSE obraze tmavé fáze (tab. 4) ukázaly vedle  $\text{Cu}_2\text{O}$



**Obr. 5** Fázové složení a vnitřní stavba studované Cu slitiny. a - vzhled v nábrusu v odraženém světle polarizačního mikroskopu, majoritní růžově zbarvená kovová fáze (Cu) je lokálně lemována fází blízkou kupritu (Cpr). b - proniky kupritu do okrajové části slitku, nábrus, odražené světlo. c - táž oblast jako na snímku (b), intenzivní červené vnitřní reflexy v kupritu při téměř zkřížených nikolech. d - vnitřní stavba kovu v obraze BSE, zrna mědi (Cu) se stýkají v trojných bodech a v intergranulárách mezi nimi jsou přítomny inkluze olova a fáze blízká domeykitu (oba bílé). e - fáze blízká domeykitu (světle šedá) spolu s kuličkami olova (bílé) v intergranulárách mědi, obraz BSE. f - kompozičně nehomogenní fáze blízká kupritu s bílými smouhami v jádrech agregátů, bohatými na Sb, As a Pb, obraz BSE. Všechny snímky Z. Dolníček.

**Tabulka 1** Příklady chemického složení mědi ze studované slitiny. Obsahy v hm. %. b.d. - pod mezí stanovitelnosti.

An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Cu	96.57	97.78	97.46	97.57	98.49	97.49	98.10	98.39	98.08	98.24	97.52	98.38	97.36	98.03
Ag	0.06	0.06	b.d.	b.d.	0.06	0.07	0.07	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.06	0.09	0.07
Pb	0.15	b.d.	0.16	0.14	b.d.	0.13	0.14	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.15	0.15	b.d.
Fe	0.05	0.06	0.08	0.09	0.08	0.09	0.07	0.07	0.07	0.06	0.08	0.09	0.08	0.08
Ni	0.33	0.33	0.29	0.31	0.31	0.31	0.30	0.29	0.31	0.31	0.30	0.30	0.31	0.31
In	b.d.	0.04	0.05	0.05	b.d.	0.05	0.04	0.05	b.d.	0.04	0.05	0.05	0.05	0.06
Sn	0.04	b.d.	b.d.	0.06	b.d.	0.06	b.d.	b.d.	b.d.	0.04	b.d.	b.d.	b.d.	0.04
As	2.23	1.89	1.64	1.64	1.54	1.63	1.70	1.61	1.58	1.63	1.59	1.54	1.75	1.62
Sb	0.51	0.33	0.29	0.26	0.26	0.30	0.25	0.24	0.24	0.30	0.28	0.23	0.28	0.26
Celkem	99.94	100.49	99.97	100.12	100.74	100.13	100.67	100.65	100.28	100.62	99.82	100.80	100.07	100.47

**Tabulka 2** Příklady chemického složení inkluzí olova ze studované slitiny. Obsahy v hm. %. b.d. - pod mezí stanovitelnosti.

An. č.	1	2	3	4	5
Cu	11.86	9.61	8.50	8.86	9.36
Ag	1.62	0.18	0.34	1.18	0.33
Pb	83.50	94.36	95.43	91.64	86.46
Fe	b.d.	b.d.	b.d.	0.05	b.d.
Ni	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.05
In	b.d.	0.07	0.08	b.d.	b.d.
Sb	0.45	0.49	0.37	0.99	0.39
Bi	3.60	3.34	3.87	2.97	2.94
Cl	1.12	0.85	0.57	0.72	0.50
S	0.89	0.79	0.71	0.64	0.92
Celkem	103.04	109.69	109.87	107.05	100.95

**Tabulka 3** Příklady chemického složení domeykitu blízké mezerňní hmoty mezi zrny mědi. Obsahy v hm. %, hodnoty apfu jsou vypočítány na sumu 4 atomů na vzorcovou jednotku.

An. č.	1	2	3	4	5	6	7
Cu	71.43	71.18	70.44	68.18	64.82	67.12	67.65
Ag	0.77	0.60	0.28	0.35	0.64	0.48	0.16
Pb	2.78	3.11	1.73	2.73	3.74	3.69	0.90
Fe	0.07	0.08	0.11	0.12	0.18	0.14	0.06
Ni	0.89	0.80	1.03	1.24	1.62	1.27	0.93
Sn	0.18	0.22	0.27	0.27	0.33	0.30	0.16
As	12.91	12.52	14.31	13.46	13.72	13.12	18.18
Sb	9.27	9.47	12.26	14.10	15.62	14.47	12.96
S	1.74	1.30	0.33	0.20	0.27	0.26	0.22
Celkem	100.04	99.28	100.76	100.65	100.94	100.85	101.22
Cu	3.069	3.105	3.072	3.030	2.920	3.002	2.948
Ag	0.019	0.015	0.007	0.009	0.017	0.013	0.004
Pb	0.037	0.042	0.023	0.037	0.052	0.051	0.012
Fe	0.003	0.004	0.005	0.006	0.009	0.007	0.003
Ni	0.041	0.038	0.049	0.060	0.079	0.061	0.044
Sn	0.004	0.005	0.006	0.006	0.008	0.007	0.004
Catsum	3.174	3.209	3.163	3.148	3.085	3.141	3.014
As	0.470	0.463	0.529	0.507	0.524	0.498	0.672
Sb	0.208	0.216	0.279	0.327	0.367	0.338	0.295
S	0.148	0.112	0.029	0.018	0.024	0.023	0.019
Ansum	0.826	0.791	0.837	0.852	0.915	0.859	0.986

**Tabulka 4** Příklady chemického složení oxidačního produktu blízkého kupritu. Obsahy v hm. %. S - světlá partie v obraze BSE, T - tmavá partie v obraze BSE, b.d. - pod mezí stanovitelnosti.

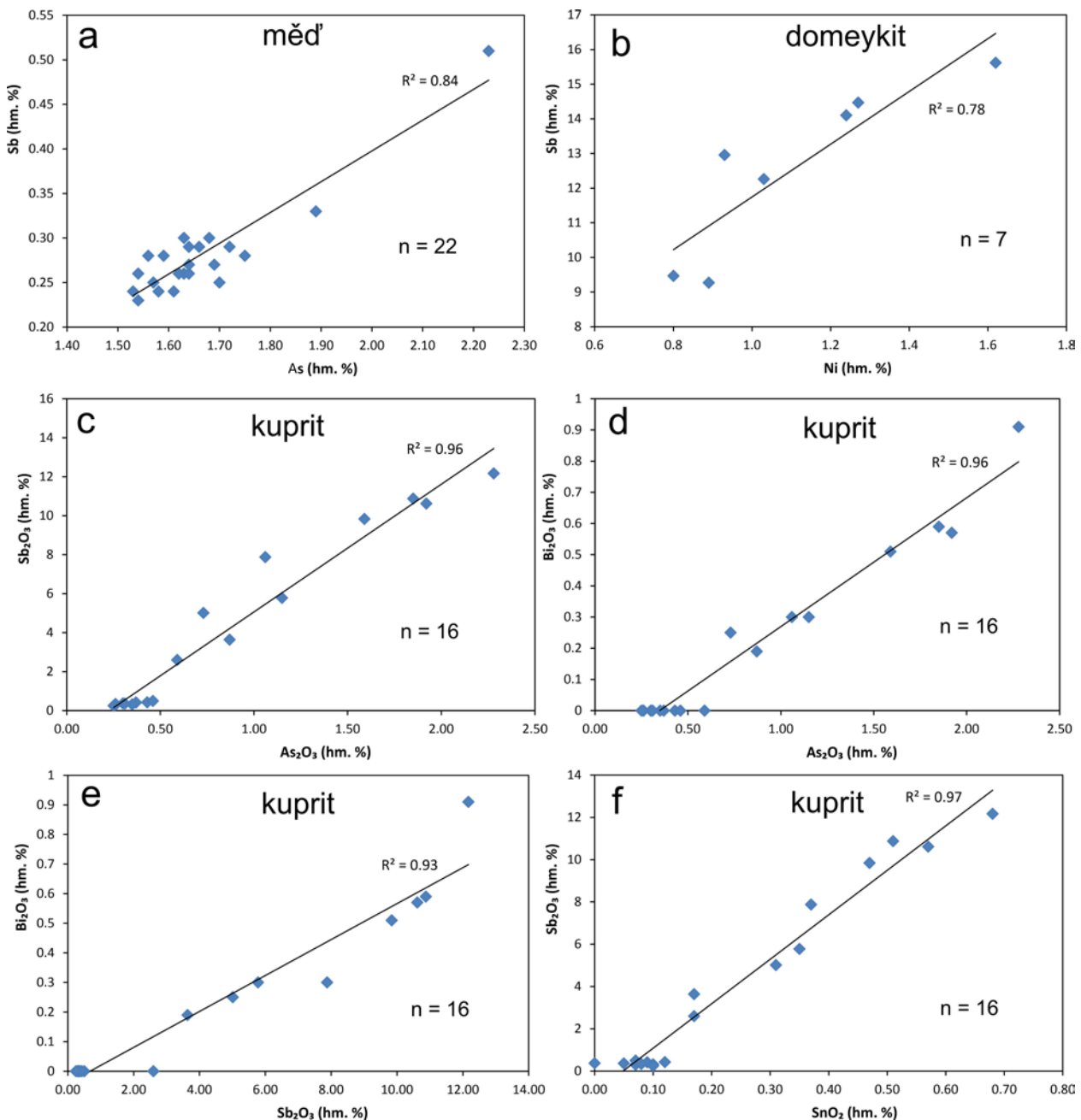
An. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fáze	T	T	T	T	T	T	S	S	S	S	S	S	S	S
SO <sub>3</sub>	b.d.	b.d.	b.d.	0.07	0.07	b.d.	0.45	0.05	0.87	0.07	1.54	8.43	0.05	2.73
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30	0.43	0.46	0.26	0.35	0.25	1.06	0.59	2.28	1.85	1.15	0.73	0.87	1.59
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.37	0.43	0.50	0.34	0.32	0.25	7.88	2.60	12.17	10.88	5.78	5.01	3.64	9.84
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.30	b.d.	0.91	0.59	0.30	0.25	0.19	0.51
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	0.05	b.d.	b.d.	0.06	0.05	b.d.	0.05	b.d.	b.d.	b.d.	0.05	0.06	b.d.
SnO <sub>2</sub>	b.d.	0.12	0.07	0.08	0.10	0.10	0.37	0.17	0.68	0.51	0.35	0.31	0.17	0.47
FeO	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.11	0.06	0.26	0.20	0.06	0.07	0.04	0.14
PbO	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	4.09	1.57	9.67	7.86	3.74	2.96	2.36	6.03
Cu <sub>2</sub> O	99.01	99.26	98.73	97.38	97.95	99.52	85.67	93.35	70.08	77.69	87.48	88.77	92.78	78.03
Ag <sub>2</sub> O	b.d.	b.d.	b.d.	0.10	0.18	b.d.	b.d.	b.d.	1.50	b.d.	0.12	0.15	b.d.	0.17
Na <sub>2</sub> O	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.08	0.27	0.19	0.09	b.d.	b.d.	0.16
Cl	0.27	0.23	0.28	0.31	0.29	0.24	0.32	0.17	0.22	0.25	0.29	0.26	0.25	0.33
Celkem	99.96	100.52	100.04	98.54	99.35	100.41	100.25	98.69	98.91	100.08	100.92	107.00	100.40	100.00

i malé příměsi  $\text{As}_2\text{O}_3$  (0.25 až 0.46 hm. %),  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (0.25 až 0.50 hm. %) a  $\text{Cl}$  (0.23 až 0.31 hm. %). Analýzy materiálu v BSE obraze světlých smouh (tab. 4) ukázaly ve srovnání s v BSE tmavou maticí kupritu výrazně vyšší obsahy  $\text{As}_2\text{O}_3$  (0.59 až 2.28 hm. %) a hlavně  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (2.60 až 12.17 hm. %) a shodné obsahy  $\text{Cl}$  (0.23 až 0.31 hm. %). Dále byly ve světlé fázi zjištěny i měřitelné obsahy  $\text{PbO}$  (1.57 až 9.67 hm. %),  $\text{FeO}$  (0.04 až 0.26 hm. %),  $\text{SO}_3$  (0.05 až 8.43 hm. %),  $\text{SnO}_2$  (0.17 až 0.68 hm. %), a ve většině analýz i  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (0.19 až 0.91 hm. %). Mezi obsahy  $\text{As}_2\text{O}_3$  a  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  je v kupritové fázi velmi významná pozitivní korelace ( $R^2 = 0.96$ ), podobně jako mezi obsahy  $\text{As}_2\text{O}_3$  a  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $R^2 = 0.96$ ),  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  a  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $R^2 = 0.93$ ),  $\text{SnO}_2$  a  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ( $R^2 = 0.97$ ),  $\text{SnO}_2$  a  $\text{As}_2\text{O}_3$  ( $R^2 = 0.96$ ),  $\text{SnO}_2$  a  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $R^2 = 0.96$ ),  $\text{PbO}$  a  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $R^2 = 0.97$ ),  $\text{PbO}$  a  $\text{As}_2\text{O}_3$  ( $R^2 = 0.98$ ),  $\text{PbO}$  a  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ( $R^2 = 0.98$ ),  $\text{PbO}$  a  $\text{SnO}_2$  ( $R^2 = 0.97$ ) - viz obr. 6c-l. Oproti tomu například mezi obsahy

$\text{Pb}$  a  $\text{S}$  žádná korelace neexistuje ( $R^2 = 0.04$ ). Analýza s nejvyšším obsahem  $\text{S}$  (č. 12 v tab. 4) vykazuje výrazně zvýšenou sumu (107 hm. %) - analyzovaná oblast pravděpodobně zastihla i inkluzi sulfidické fáze.

## Diskuse

Asociace základní  $\text{Cu}$  matrice a domeykitu ( $\text{Cu}_3\text{As}$ ) je obvyklým produktem chladnutí  $\text{Cu-As}$  slitin (Subramanian a Laughlin 1989; Mödlinger a Sabatini 2016; Mödlinger 2023). Pozorovaná mikrostruktura, charakterizovaná výraznou převahou kovu a jen nepatrným množstvím domeykitu, nasvědčuje jen nízkým celkovým obsahům  $\text{As}$  ve slitině, pod cca 2 hm. % (Subramanian a Laughlin 1989; Mödlinger a Sabatini 2016; Mödlinger 2023). Vedle vylučování  $\text{As}$ -bohaté fáze docházelo při chladnutí slitiny i k odmítnutí samostatné kovové  $\text{Pb}$  fáze, jak ukazuje výskyt drobných inkluzí olova v domeykitu v intergranulárních kovové mědi.

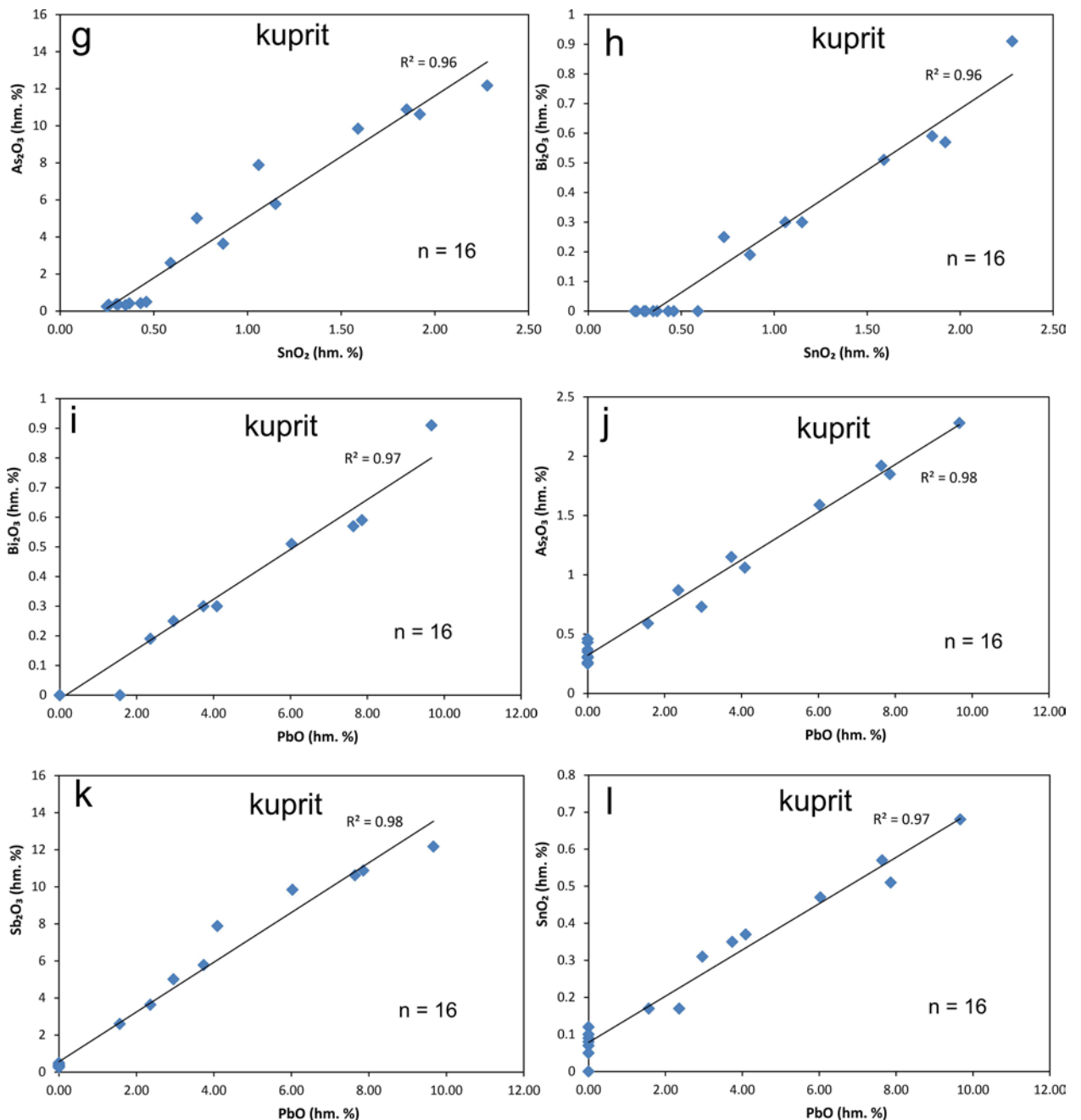


Obr. 6 Variace v obsazích vybraných složek v jednotlivých fázích studovaného slitku - v kovové mědi (a), ve fázi blízké domeykitu (b) a ve fázi blízké kupritu (c-l).

Neprůběžný povrchový lem kupritu blízké fáze (obr. 5a) je nepochybně produktem oxidace povrchu slitku. Vzhledem k charakteru chemické zonálnosti kupritové fáze (obr. 5f) předpokládáme její vznik za vysoké teploty, patrně při sekundárním zahřátí slitku v oxidační atmosféře. Neoxidované arsenem bohaté měděné odlitky mají obvykle stříbritý povrch v důsledku migrace zbytkové As-bohaté eutektické taveniny směrem k povrchu artefaktu při chladnutí (McKerrell a Tylecote 1972; Mödlinger a Sabatini 2016). V BSE obraze světlejší smouhy v kupritové fázi (obr. 5f) obsahují velmi pravděpodobně vyloučené (sub)mikroskopické inkluze samostatné Sb-oxidické fáze. Přesný obsah kyslíku v této Sb-fázi sice nelze na mikrosondě stanovit, nicméně celkové analytické sumy směsných WDS analýz preferují trojvalentní oxid před pentavalentním (tab. 4).  $Sb_2O_3$  tvoří dvě krystalické modifikace: kubický senarmonit, stabilní za teplot nad  $575\text{ }^\circ\text{C}$  a romboický valentinit, stá-

lý za nižších teplot (Roberts a Fenwick 1928). Jak naznačují takřka ideální korelační koeficienty, Sb je v  $Sb_2O_3$  fázi substituován nejen chemicky blízkými trivalentními prvky V.A skupiny (hlavně As a méně i Bi), ale pravděpodobně také dvojjvalentními (Ni, část Pb?) a tetrajjvalentními (Sn) prvky, což naznačuje i uplatnění heterovalentní substituce typu  $2\text{M}^{3+} \leftrightarrow \text{M}^{2+} + \text{M}^{4+}$ . Zatímco v kovové slitině ve všech přítomných fázích výrazně převažuje As nad Sb (tab. 1-3), v oxidačním kupritovém lemu je tomu často naopak (tab. 4), což lze ovšem snadno vysvětlit mnohem vyšší těkavostí As a jeho oxidů za vysokých teplot (Mödlinger et al. 2019; Li et al. 2022).

Arsenem bohatá kovová měď je běžným produktem historické výroby mědi z As bohatých měděných rud, a to jak „monominerálních“, obsahujících As i Cu v jednom a téže minerálu (jako např. v tetraedritu či enargitu), tak rud mineralogicky „komplexních“, v nichž mohou být oba



Obr. 6 pokračování

prvky vázány na různé minerály (např. Cu v chalkopyritu a As v arsenopyritu) (McKerrell a Tylecote 1972; Mödlinger et al. 2019; Mödlinger 2023). Chemického složení kovu se často využívá pro provenienční úvahy (McKerrell a Tylecote 1972). V daném případě lze konstatovat v měděné slitině přítomnost řady příměsí (Pb, As, Sb, Bi, Ni, Sn, Ag, In), jež by mohly naznačovat z chemického hlediska značně komplexní složení zdrojové rudy. Z blízkých lokalit by uvedená prvková kombinace vyhovovala zejména příbramským polymetalickým rudám, komplikací je ovšem skutečnost, že se některé minoritní prvky (Bi, Sn, Ni) ve zdejších rudninách vyskytují jen na některých lokalitách. Navíc z příbramské rudní oblasti nejsou známy významnější akumulace Cu-rud, ani doklady po jejich (pre)historickém metalurgickém zpracování. Zdá se tedy pravděpodobnější, že nalezená slitina bude spíše artefaktem importovaným odjinud. Vzhledem ke skutečnosti, že kov starých (poškozených, respektive dále nepoužitelných) měděných artefaktů byl v minulosti běžně „recyklován“ (např. Sabatini 2015; Mödlinger et al. 2019), nelze vyloučit ani možnost vzniku zcela náhodné „sekundární“ prvkové asociace. Podrobnější diskuse možného původu kovu popisovaného jediného drobného artefaktu je tak bez dalších údajů ze specializovaných „provenienčních“ analytických technik (stopové prvky, izotopy) již nutně nad rámec tohoto příspěvku.

Účel výskytu daného slitku na zájmové lokalitě a také jeho bližší časové zařazení zůstávají nejasné. Přes opakovanou snahu se v prostoru lokality nepodařilo najít žádné prokazatelné stopy po nějakých starých metalurgických aktivitách. Nelze proto vyloučit ani možnost, že jde jen o zcela náhodnou ztrátu jediného kusu.

## Závěr

V haldovém materiálu bývalého zlatého dolu na Zlatém vrchu u Mníšku pod Brdy byl spolu s několika železnými předměty (hornická želízka, zlomky hornických motyk a hák) nalezen i drobný měděný slitek o rozměrech 3.3 × 2.3 × 1.7 cm a váze 25 g. Zlaté doly v okolí byly v činnosti v průběhu 14. - 16. století, později probíhaly opakované pokusy o obnovení těžby. V tomto příspěvku podáváme materiálovou charakteristiku nalezeného měděného slitku, získanou na základě vyhodnocení nábrusu v odrazovém mikroskopu a na elektronové mikrosondě. Složení odpovídá nízkooarsenové slitině Cu-As s převahou kovové matrice tvořené nízkooarsenovou mědí, přičemž většina nečistot se při chladnutí slitiny vyloučila do intergranulárních prostor měděných zrn v podobě domeykitu a inkluzí kovového olova. Měděná matrice obsahuje 1.54 - 2.23 hm. % As a také menší příměsí Sb a Ni. Silně substituovaná domeykitová (Cu<sub>3</sub>As) fáze obsahuje vysoký podíl Sb (9.3 - 15.6 hm. %), v menší míře i Pb, Ni, S, Ag, Sn a Fe. Kovové olovo je charakterizováno zvýšenými obsahy Bi, Ag, Sb, Cl a S. Na vnějším povrchu artefaktu byl dále zaznamenán neprůběžný oxidační lem se složením blízkým kupritu (Cu<sub>2</sub>O), jenž lokálně obsahuje submikroskopické inkluze blíže nespecifikovaného Sb-As oxidu. Prvková asociace zjištěná ve studovaném kovovém artefaktu může naznačovat zdroj měděné rudy v sousední příbramské rudní oblasti; problémem je však skutečnost, že z příbramské oblasti dosud nejsou známy indicie dokládající (pre)historické hutnické zpracování zdejších sporadických výskytů měděných rud. Předpokládáme proto, že nalezený slitek je pravděpodobně vzdálenější provenience.

## Poděkování

Práce na článku byly finančně podpořeny Ministerstvem kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 2024-2028/1.III.a, 00023272). Recenzentům Karlu Malému (Muzeum Vysočiny Jihlava) a Jaroslavu Kapustovi (Univerzita Palackého v Olomouci) děkujeme za vstřícné posouzení rukopisu.

## Literatura

- BARVÍŘ JL (1903) Výskyt zlata u Mníšku. Horn hutn listy 4(4): 59-60
- LI L, XU M, LI Q (2022) Arsenic pre-removal from antimony oxide powder by roasting with pyrite (FeS<sub>2</sub>) for decreasing arsenic transfer and pollution in the followed antimony smelting process. Sep Sci Technol 57: 1978-1991
- LITOCHEB J, ČERNÝ P, SEJKORA J, ŠREINOVÁ B, KORBA M (2012) Ložiska a výskyt nerostných surovin na území brdských Hřebenů a v jejich okolí (střední Čechy). Bull mineral-petrolog Odd Nár Muz 20(2): 129-176.
- MCKERRELL H, TYLECOTE RF (1972) The working of copper-arsenic alloys in the Early Bronze Age and the effect on the determination of provenance. Proc Prehistor Soc 38: 209-218
- MEZILESKÝ JN (1853) Ještě něco o Mníšku. Lumír 41: 976-980
- MÖDLINGER M (2023) Structures and phase equilibria in the ternary Cu-As-Sb system. MS, Ph.D. thesis, Università degli Studi di Genova, 53 pp.
- MÖDLINGER M, SABATINI B (2016): A re-evaluation of inverse segregation in prehistoric As-Cu objects. J Archaeol Sci 74: 60-74
- MÖDLINGER M, DE ORO CALDERON R, HAUBNER R (2019) Arsenic loss during metallurgical processing of arsenical bronze. Archaeol Anthropolog Sci 11(1): 133-140
- POUCHOU J, PICOIR F (1985) „PAP“ (φρZ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: ARMSTRONG JT (ed): Microbeam Analysis: 104-106. San Francisco Press. San Francisco
- ROBERTS EJ, FENWICK F (1928) The antimony-antimony trioxide electrode and its use as a measure of acidity. J Amer Chem Soc 50: 2125-2147
- SABATINI B (2015) The As-Cu-Ni system: a chemical thermodynamic model for ancient recycling. J Miner Metal Mater Soc 67(12): 2984-2992
- SUBRAMANIAN BR, LAUGHLIN DE (1989) The As-Cu (Arsenic-Copper) system. Bull Phase Diagr 9(5): 605-617
- ŠŤASTNÝ J (1948) Městečko pod Skalkou. J Šťastný, Revnice 1-348