

## Nové doklady zpracování drahých kovů v raném středověku (předběžné sdělení)

### New Evidence of Precious Metall Processing in the Early Middle Ages (Preliminary Advise)

<sup>1</sup>JAN ZAVŘEL, <sup>2</sup>JAN MAŘÍK

<sup>1</sup>e-mail: zavreljan@centrum.cz; <sup>2</sup>Archeologický ústav AV ČR, v.v.i. Praha, Letenská 4, Praha, CZ – 118 01; e-mail: marik@arup.cas.cz

**Abstract:** In this contribution the results of the chemical- and material analysis are being presented of precious metals containing molten on the outside of ceramics from the early medieval centers in the central Bohemian Libice nad Cidlinou and Oldříš. By this analyses it is possible to define the technological processes by which the precious metals were processed as well as the question of provenance of the raw materials.

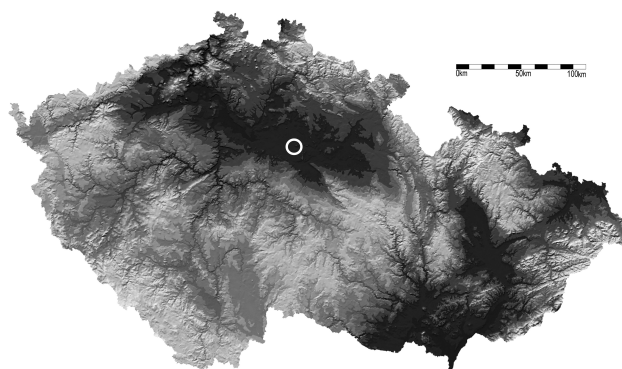
**Key words:** Early Middle Ages, ore and gold prospection, assaying, geochemical analytics

#### ÚVOD

Mezi nejčastější doklady zpracování neželezných kovů patří nálezy tyglíků, licích forem, strusky nebo slitků kovů. Vedle nich jsou to také specializované nástroje jako drobné kleště, kladívka a kovadlinky (Brather 2001, Klanica 1974). Následující text předkládá dosud nepovšimnutý pramen pro studium raně středověké metalurgie a počátků exploatace rudních surovin. Při zpracování nálezů raně středověké keramiky z hradiště v Libici nad Cidlinou a jeho zázemí se objevily zlomky běžné keramiky, které vykazovaly účinky kontaktu s vysokými teplotami (částečné natavení, napěnění, ožazení, ojediněle též deformace původního tvaru). Na těchto střepech ulpívaly většinou různobarevné a nepravidelně svraštělé povlaky sklovitého charakteru. Z povrchu tavenin vystupovaly místy drobné sfěrulky kovového vzhledu. Zlomky keramiky se sekundárními povlaky byly podrobně prohlédnuty pod binokulárním mikroskopem, fotograficky zdokumentovány a popsány, vybrané vzorky pak podrobeny fyzikálně-chemickým rozborům.

#### POUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY

Při studiu pozůstatků metalurgické činnosti ve formě sklovitých taveninových povlaků a kovových sfěrulek na keramických střepech bylo využito několik analytických metod. Již v minulosti se v rámci zkoumání obdobných nálezů osvědčila metoda Rtg. mikroanalýzy kombinovaná s pozorováním preparátu v elektronovém mikroskopu (EDS – SEM). Umožňuje zjistit přítomnost většiny prvků, provést oddělené (bodové) analýzy jednotlivých složek taveniny, krystalických fází, sfěrulek či inkluzí, pozorovat distribuce vybraných prvků ve stanovené ploše či sledovat povrch preparátu v režimu sekundárních elektronů a zpět odražených elektronů při zvoleném zvětšení. Výhodou je poměrně snadná příprava vzorků, cenová dostupnost a rychlý průběh měření. Získané hodnoty koncentrací jednotlivých složek jsou semikvantitativní a vyjadřují pou-



ze poměry v tenké povrchové vrstvě preparátu (většinou ve zvoleném bodě nebo mikroskopické ploše). Horší výsledky (nízká celková suma detekovaných složek) bývají většinou dosahovány na preparátech s nerovným povrchem, dále porézních či navětralých. Charakter zkoumaných nálezů většinou neumožňuje provedení hladkého a rovného výbrusu či nábrusu vzorku.

Možnosti získání podrobnějších dat o složení předmětných vzorků byly dále konzultovány s ložiskovými geology, geochemiky a specialisty na chemické analýzy. Pozornost se pak soustředila na zjištění chemizmu co nejširší škály vedlejších a stopových prvků na malém počtu vzorků, a to separátně jak ve vlastních skelných či struskovitých povlacích, tak v kovových vyloučeninách. Příměsí některých prvků v kovových sfěrulkách i okolní matrix mohou pocházet z použitých rud nebo odrážet způsob technologického zpracování (úmyslně přidávané komponenty, nežádoucí znečišťující příměsi). Z množství dostupných analytických postupů byla jako základní vybrána moderní metoda ICP MS – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, která umožňuje provedení vysoce citlivého a rychlého stanovení velkého množství prvků v jednom vzorku. Metodou lze analyzovat téměř všechny prvky od lithia až po uran s citlivostí od desetin až do tisíců ppm (g/t) včetně určení poměru vybraných izotopů stejných prvků (například izotopů  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  a  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ).



Obr. 1. Místa nálezů keramiky se stopami tavenin neželezných kovů.

Fig. 1. Find places of pottery with traces of non-iron metal melt.

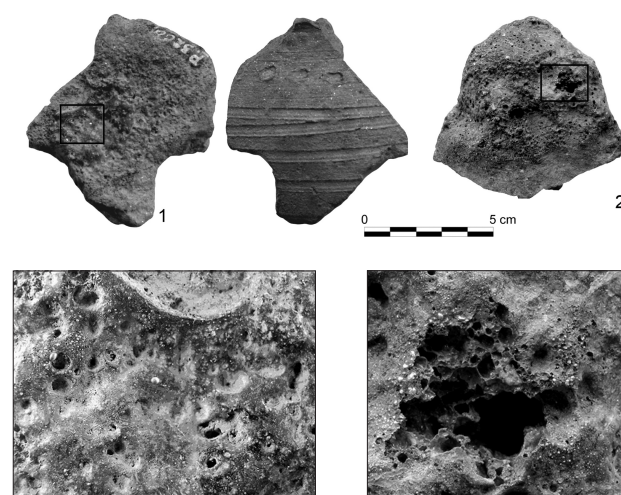
Pomocí analytické metody ICP MS byly zkoumány všechny tři vzorky obsahující sfěrulky zlatavé barvy (tab. 2). Bez možnosti použití kovových nástrojů (hrozící kontaminace) se podařilo z povrchu střepů mechanicky vyseparovat samostatné kovové sfěrulky (navážka jednotlivých vzorků se pohybovala od 0,00159 do 0,00536 g!!) od okolní sklovité taveniny. Zmíněnou metodou byly stanoveny obsahy 44 prvků (např. skupiny vzácných zemin – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, skupiny platiny – Ru, Rh, Pd, Os, Ir, P a dalších vybraných kovů – např. Li, Fe, Cr, Ni, Zn, As) spolu s poměry obsahů vybraných izotopů olova. Doplnkovými metodami (FAAS a AMA) došlo k zjištění koncentrací dalších 4 elementů (Hg, Sb, Cd, Ag). Novátorskými se ukázaly provedené práce i pro vlastní analytiky (dr. O. Šebek, dr. L. Strnad). Z jejich komentáře vyplývá, že velmi nízké navážky, způsob manipulace a nemožnost pokus opakovat (především u vzorků kovů) vyžadovaly vysokou preciznost práce kombinovanou s maximální opatrností. Celá procedura od navážování přes rozklad až po stanovení požadované škály prvků se pohybovala na hranici možného. Obava analytiků, že u miligramových navážek nelze zcela bezpečně provést kvantitativní analýzu, se ve výsledcích potvrdila.

U analýz kovových sfěrulí vzorku L98/G a P3200 činila suma veškerých stanovených složek jen kolem 50 %. Část deficitu lze dle analytiků zřejmě vysvětlit problémem vznikajícím při stanovení stříbra, které mohlo být vázáno z roztoku přítomnými chloridy – vyšší koncentrace Ag

jsou kritické a existuje riziko jejich „vypadnutí“ z roztoku. Tento předpoklad zřejmě potvrzují obsahy stříbra zjištěné oběma metodami na stejných vzorcích. Hodnoty získané na mikrosondě jsou více než řádově vyšší než u metody ICP MS. U vzorků tavenin (matrix) lze výrazný deficit celkem bezpečně zdůvodnit převažujícím podílem nerozpustného (silikátového) rezidua. (Všechny analýzy byly uskutečněny v Laboratořích geologických ústavů PřF UK pod vedením analytiků dr. L. Šebka, dr. L. Strnada a dr. R. Procházky. Využity byly přístroje Cam-Scan S4 – Link ISIS 300 EDX analyzátor; X Series II, Thermo Scientific; SpectraAA 280 FS (f. Varian); AMA 254 (f. Altec)).

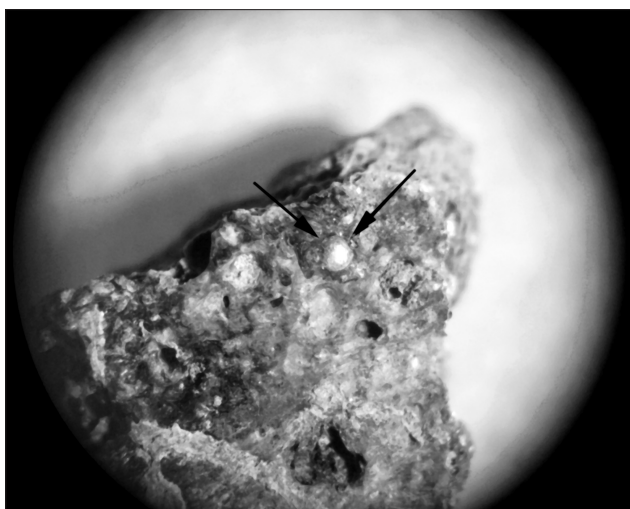
#### POPIS VZORKŮ – VÝSLEDKY ANALÝZ

Na základě předběžných výsledků rentgenové mikroanalýzy (SEM – EDS) bylo vybráno k dalšímu zpracování celkem 11 vzorků pocházejících z akropole a předhradi Libického hradiště a z polohy Na Oldřiši na katastru obce Velký Osek (okr. Nymburk; obr. 1). Na všech analyzovaných keramických zlomcích je vedle vysokého stupně přepálení patrné, že byly používány druhotně po rozbití nádoby jako mělké misky a až na jeden případ (vzorek L98/G), který je zcela roztaven, jsou stopy působení ohně patrné na vnitřní straně střepu. Keramická hmota s vysokým podílem písku a slidy je typická pro hradištní materiál východního okraje středních Čech. Mezi výzdobnými prvky dochovanými na vzorku P3200 z lokality Na Oldřiši a na vzorcích z akropole libického hradiště převládala výzdoba jednoduchým rydlem (pásky jednotlivých vpichů na podhrdlí a šroubovice). Na jejím základě můžeme keramiku datovat do druhé poloviny 10. až 11. století (Mařík 2009). Vzhledem k tomu,



Obr. 2. Keramika se sfěrulkami zlata na zlomcích mladohradištní keramiky. 1: Velký Osek (okr. Nymburk) – poloha Na Oldřiši, vzorek P3200. 2: Libice nad Cidlinou – předhradí, vzorek L98/G.

Fig. 2. Late Hillfort pottery sherds with sphaerulae of gold. 1: Velký Osek (Nymburk district) – Na Oldřiši site, sample Nr. P3200; 2: Libice nad Cidlinou – outer bailey, sample Nr. 198/G.



Obr. 3. Libice nad Cidlinou – akropole, zlatavá sféruška na povrchu střepe z Libice n. Cidlinou 5109.

Fig. 3. Libice nad Cidlinou – acropolis. Detail of a golden sphaerula on a pottery sherd surface, sample Nr. 5109.

že vyhodnocení výsledků analýz všech 11 vzorků nebylo v době přípravy tohoto příspěvku zcela dokončeno, musel být počet vzorků zúžen na jeden z každé lokality, přičemž se přihlíželo k přítomnosti sférulek s podílem Au (tab. 1). Na složení taveninových povlaků a kapek kovového vzhledu zbylých osmi analyzovaných střepe se vedle jiných komponent významně podílí další neželezné kovy – olovo, měď, cín a stříbro.

**Vzorek L98/G Libice nad Cidlinou – předhradí (obr. 2:2):** Žárem silně napěněný střep je z vnitřní i vnější strany porézni, s otvory po plynech o velikosti až kolem 1 cm. Natavení lze pozorovat i na dvou ze tří lomů střepe. Skelný povrch má výrazný lesk a tmavě až světle hnědozelenou barvu, místy s nepravidelnými skvrnkami červeno-hnědé barvy. Z povrchu taveniny vystupují sférušky žlutého, výrazně lesklého kovu o průměru až 0,7 mm. Kapičky jsou pozorovatelné též ve hmotě sklovité taveniny i na lomných hranách střepe. Velká koncentrace zlatavého kovu ulpěla na vnější straně kolem velkého otvoru po plynech.

**EDS – SEM:** Analyzovaná kapka kovu s vysokým protonovým číslem je podle naměřených hodnot slitinou zlata (57 % Au) se stříbrem (37 % Ag) a poměrně značnou příměsí mědi (5,5 % Cu) – analýza č. L98/G-2. V analyzovaném bodě dosahuje slitina ryzosti kolem 14 karátů Au. Okolní silikátová tavenina zřejmě není pouze sklovina vzniklá natavením střepe (L98/G-1). Obsahuje totiž přes 14 % oxidu vápenatého a téměř 3 % oxidu fosforečného.

**ICP – MS, FAAS:** Součet stanovovaných prvků u analýzy vypreparované kovové sférušky žlutého kovu činí pouze 44,08 %. Jedná se tedy o analýzu extraktu. Zlato je jediným hlavním prvkem sledované slitiny (obsah 390 864 g/t, tj. cca 39,09 %) a jeho ryzost tedy činí přibližně 9,3 karátu. Mezi vedlejší prvky slitiny spadá svou koncentrací měď (41 094 g/t, tj. 4,1 %), k podružným náleží stříbro

Ag (8 824 g/t, tj. 0,88 %). Ze stopových prvků je významně zastoupena platina (101 g/t). V okolní sklovině (matrix) lze za anomální považovat opět jen obsahy zlata (2 305 g/t) a stříbra (446 g/t).

**Vzorek 5109 Libice nad Cidlinou – akropole (obr. 3):** **ICP – MS, FAAS, AMA:** Separovanou sférušku žlutého kovu tvoří slitina zlata (923 681 g/t, tj. 92,4 % Au) s mědí (82 415 g/t, tj. cca 8,24 % Cu) a podružným podílem olova (6 367 g/t, tj. 0,64 % Pb) a stříbra (941 g/t, tj. cca 0,09 % Ag). Zlato má vysokou ryzost 22,2 karátu. Stopový obsah rtuti (39 g/t Hg) je sice nejvyšší ze všech zkoumaných vzorků, přesto ho nelze považovat za anomální. Z dalších stopových prvků je významně zastoupena platina (189 g/t). Sklovina (struska) v okolí kovových sférulek má vysoký obsah olova (4,95 % Pb), zvýšený podíl mědi (0,66 % Cu) i dalších prvků – např. antimonu, arsenu, siderofilních prvků (Ni, V, Mn, Co) i lithofilních prvků (Li, Rb, Cs).

**Vzorek P3200 Velký Osek, Na Oldřiši (obr. 2:1):** Na vnitřní straně úlomku slidnatého keramického střepe vznikl natavením nepravidelný skelný povlak šedočerné až medově hnědé a černo-hnědé barvy. Z jeho povrchu vystupují kapky kovu zlaté barvy o průměru až 0,8 mm (výjimečně 1 mm). Střep je žárem zpěněný, zlatavé globulky

Tab. 1. Libice nad Cidlinou – předhradí, Velký Osek (okr. Nymburk) – poloha Na Oldřiši. Výsledky Rtg. mikroanalýz EDS – SEM, číselné údaje ve váhových %. L98/G-1: Sklovitá matrix v okolí sférušky, L98/G-2: Sféruška žlutého kovu, P3200-1: Základní skelná hmota (matrix), P3200-2: Sfěruška žlutého kovu, P3200-3: Další menší sféruška kovu, P3200-4: Další sfěruška žlutého kovu, přepočteno na 100 %.

Tab. 1. Libice nad Cidlinou – outer bailey, Velký Osek (Nymburk district) – Na Oldřiši site. X-ray microanalyses results (edS – SeM); numeric figures in weight per cents. Sample Nr. 198/G-1: glass matrix in the sphaerula's vicinity, 198/G- 2: yellow metal sphaerula; Sample Nr. P3200-1: basic glass matrix, P3200-2: yellow metal sphaerula, P3200-3: another smaller metal sphaerula, P3200-4: another yellow metal sphaerula, re-counted on 100 %.

	L98/G-1	L98/G-2	P3200-1	P3200-2	P3200-3	P3200-4
<b>MgO</b>	3,55					
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18,12		24,86			
<b>SiO<sub>2</sub></b>	51,90		59,94			
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	2,79					
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,79		4,88			
<b>CaO</b>	14,14		5,02			
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,75					
<b>FeO</b>	6,96		8,68			
<b>PbO</b>			24,18			
<b>Cu</b>		5,47			3,02	
<b>Ag</b>		37,35		25,94	21,35	21,48
<b>Au</b>		57,18		73,63	75,44	77,39
<b>P</b>					1,26	1,13

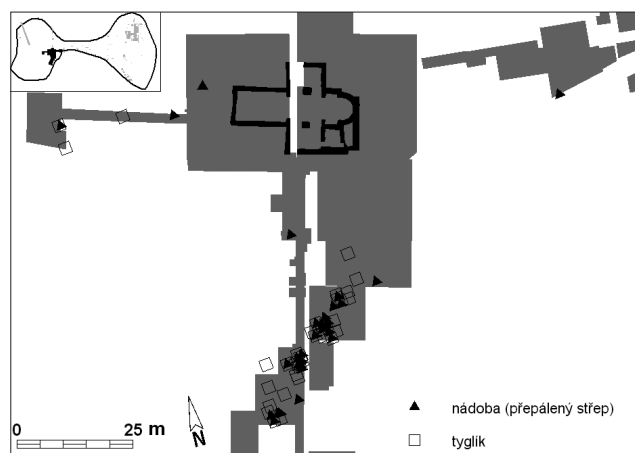
všudypřítomné. Na vnější straně střepu nejsou tepelné účinky pozorovatelné.

**EDS – SEM:** Při analýzách povrchu taveniny ze střepu P3200 bylo zjištěno, že hladké partie v okolí výrazných kulovitých útvarů tvoří silikátová skelná tavenina, která kromě běžných prvků (křemíku, hliníku, draslíku, vápníku a železa) obsahuje i výrazný podíl olova – přibližně 24 % PbO (analýza P3200-1). Globule, projevující se ve zpět odražených elektronech výrazně světlou barvou, jsou složeny ze slitiny zlata a stříbra. Kov obsahuje cca 72 až 77 % Au a 21 až 26 % Ag (ryzost až 18,5 karátu). Z příměsi ve slitině byl dvakrát stanoven fosfor (kolem 1 %) a v jednom případě měď (3 %).

**ICP MS, FAAS, AMA:** Analýza separované sféručky žlutého kovu je neúplná, suma hlavních a vedlejších prvků činí 57,21 %. Opět se tedy jedná o analýzu extraktu. Hlavním prvkem slitiny je zlato (544 118 g/t, tj. 54,4 %), jehož ryzost dosahuje 13,06 karátu. V porovnání s přírodními zláty je obsah mědi (1,97 % Cu) zvýšený, obdobně jako koncentrace olova (0,5 % Pb). Obsah stříbra (0,33 % Ag) je nízký, stejně jako obsah rtuti (pouze 1,49 g/t Hg). Sklovina (matrix) má zvýšené obsahy řady prvků – zvláště olova (106 508 g/t, tj. 10,65 % Pb), mědi (3 281 g/t, tj. 0,33 % Cu), zlata (5 795 g/t, tj. 0,58 %), stříbra (561 g/t, tj. 0,05 %), ale i dalších (Zn, As, Ni, V, Ba, Rb, Sr).

#### NÁLEZOVÉ OKOLNOSTI ANALYZOVANÝCH ZLOMKŮ KERAMIKY

**Libice nad Cidlinou:** S doklady metalurgie neželezných kovů se setkáváme v obou částech opevněného areálu hradiště. Na vnitřním hradišti byly v jihozápadní části zkoumané plochy nalezeny zlomky tyglíků, v nichž byly taveny měď a stříbro (Komárek 1954, Turek 1956), a společně s nimi také soubor několika desítek zlomků silně přepálené keramiky se stopami drahých a neželezných kovů (obr. 4).



Obr. 4. Libice nad Cidlinou – akropole, výskyt natavených zlomků raně středověké keramiky.

Fig. 4 Libice nad Cidlinou – acropolis. Distribution of molten Early Medieval pottery sherds.

Na základě dochované terénní dokumentace můžeme poměrně spolehlivě určit místo nálezu, avšak detaily o nálezo- vých okolnostech včetně údajů o poloze nálezů ve vertikální stratigrafii není možné rekonstruovat.

Dalším místem, kde docházelo k tavení stříbra a dokonce také zlata, bylo předhradí – sonda 14A/2 (vzorek L98/G; obr. 1). Přibližně 10 zlomků silně přepálené raně středověké keramiky pochází z výplně objektu č. 7/98. Objekt oválného půdorysu o rozměrech 3 × 1,2 m, hluboký 1,6 m byl zahluoben do písčitého geologického podkladu. Vzhledem k tomu, že všechny výše zmíněné zlomky keramiky se nacházely ve svrchní části výplně objektu č. 7/98 nepřesahující 0,3 m od úrovně skrývky, můžeme předpokládat, že se jedná o druhotnou výplň objektu a že objekt samotný patrně nevznikl v souvislosti se zpracováním kovů. Nicméně o existenci dílny, která se v úrovni zahluobených objektů nedochovala, svědčí také nález drobných šperkařských kleští (Mařík 2009, obr. 6) ve svrchní části výplně objektu č. 17/98, vzdáleného necelé dva metry.

**Na Oldřiši (Velký Osek, okr. Nymburk):** Zlomky keramiky se stopami tavení neželezných kovů byly získány při archeologickém výzkumu, který provedl v poloze Na Oldřiši poděbradský lékárník Jan Hellich (Hellich 1903). Ten odhalil základy kostela sv. Jana zbouraného v době josefínských reforem a několik zahluobených objektů obsahujících raně středověkou keramiku. V získaném souboru byla zastoupena keramika jak s jednoduše oříznutými okraji, tak i s okraji s mírně vytaženou horní hranou, které představují přechod od mladší k pozdní době hradištní. J. Hellich usoudil vzhledem k množství a kvalitě nálezů (Hellich 1903), že prvotní lokalizace hradu Oldřiše do této polohy (Tomek 1858) je mylná, a svoji další pozornost zaměřil na protilehlý břeh Labe na katastr dnešní obce Pňova-Předhradí. Velký význam přikládal nálezu kamenného reliéfu ze zbořeného kostela, který však byl datován až do poloviny 12. století (Merhautová et Třeštík 1983), a hlouběji nelze datovat ani keramiku získanou při výstavbě inženýrských sítí v roce 1998 (Motyková 2002).

Vzhledem k tomu, že místo nálezu bylo postiženo rozsáhlými terénními úpravami při regulaci Labe v první polovině 19. století a intenzivní říční erozí, nelze jednoznačně rozhodnout, zda poloha Na Oldřiši je místem, kde se nacházelo hradiště Oldřiš, které je zmiňováno k roku 1110 v souvislosti s vpádem Poláků (Kosmas 1923). Avšak doklady specializované činnosti, jakou je zpracování neželezných kovů, mohou být vážným argumentem pro.

#### VYHODNOCENÍ ANALÝZ

Vzorky střepů obsahovaly kovové sféručky s výrazným podílem zlata (při rozpočtu výsledků Rtg. mikroanalýz Au + Ag + Cu na 100 % činily jeho obsahy 57 až 96 %), vysokými koncentracemi mědi (3,5 %, 5,5 % a 8 %) a kolísavým podílem stříbra (kov ze vzorků L98/G až s 37 % Ag a P3200 s 21 až 26 % Ag je možné označit za elektrum). Ve dvou ze tří těchto vzorků (Libice 5106, Oldřiš P3200)

Tab. 2. Libice nad Cidlinou – akropole, Velký Osek (okr. Nymburk) – poloha Na Oldřiši. Výsledky analýz ICP MS, FAAS, AMA. < – stanovení pod detekčním limitem, může se měnit v závislosti na navážce vzorku. (Uváděn je pouze výběr koncentrací prvků, které jsou komentovány v textu. Kompletní analýzy budou publikovány po vyhodnocení analýz všech jedenácti vzorků.)

Tab. 2. Libice nad Cidlinou – outer bailey, Velký Osek (Nymburk district) – Na Oldřiši site. Results of ICP MS, FAAS, AMA analyses.

Stanovení ICP MS							
vzorek		Libice	Libice	Libice	Libice	Oldřiš	Oldřiš
		L98/G kov	L98/G matrix	5109 kov	5109matrix	P 3200 kov	P3200matrix
navážka (g)		0,00159	0,00836	0,00536	0,03467	0,08157	0,02643
Stanovení koncentrací							
prvek	izotop	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t
V	51V	9,43	35,85	34,09	44,83	<1,0	94,06
Mn	55Mn	7,99	86,69	0,54	115,94	3,9	229,51
Fe	56Fe	<500	4 618	<100	22 545	<150	42 179
Co	59Co	<0,10	2,59	<0,10	10,65	0,19	11,69
Ni	60Ni	<5	108,56	7,92	321,7	<5	125,88
Cu	65Cu	41 094	261	82 415	6 580	19 662	3 281
Zn	66Zn	24,03	13,5	10,83	84,72	11,62	395,46
As	75As	4,53	5,21	3,19	57,55	3,56	198,98
Rb	85Rb	0,75	9,88	<0,20	66,84	1,42	118,5
Sr	86Sr	1,01	54,97	0,65	76,78	5,37	150,78
Cs	133Cs	74,34	0,52	0,29	4,77	0,65	7,64
Ba	137Ba	<0,50	101,09	0,78	184,66	15,91	561,6
Pb	208Pb	<5	<5	6 367	49 479	5 039	106 508
Pd	105Pd	8,49	0,16	19,38	0,85	7,93	1
Pt	195Pt	101	0,56	189	0,66	94	1,06
Au	197Au	390 864	2 305	923 681	3 220	544 118	5 795
Stanovení FAAS							
Ag		8 824	1 916	3 271	446	208	561
Cd		<14	<2	<4	<0,63	<0,27	<0,83
Sb		<170	<35	<50	<17	318	<23
Stanovení AMA 254							
Hg		<1,89	39,11	1,49	0,66	0,65	0,57

se též projeví zvýšené koncentrace olova jak v samotných sférukách (6 367 g/t, resp. 5 039 g/t), tak zvláště v okolní sklovité matrix (49 479 g/t, resp. 106 508 g/t). Značný rozdíl mezi chemizmem matrix vzorku L98/G a dalšími dvěma vzorky odráží buď odlišný zdroj zpracovávané suroviny, nebo jiný technologický postup.

Anomální obsahy Pb lze opět interpretovat více způsoby: buď dokládají proces zolovňování zlatého koncentrátu (šlichu či primární rudy Au) při jeho zkoušování (rozpuštění zlata s příměsmi i nečistotami v roztaveném olovu, následná oxidace povrchu taveniny pomocí proudu vzduchu za vytváření škrálopu z oxidu olova a příměsí a nakonec odstraňování oxidu až do okamžiku oddělení zlata), nebo se olovo uplatnilo i při procesu cementace (čištění) slitiny zlata. Nabohacení sférulek zlata i okolní taveniny Pb nakonec může hypoteticky odrážet i složení zpracovávané rudy (šlichu). V této souvislosti je třeba upozornit na zvýšené

obsahy některých dalších minoritních a stopových prvků u obou vzorků, a to zvláště v matrix (kupř. Ni 322, resp. 126 g/t; Cu 6 280, resp. 3 281 g/t; As 56, resp. 199 g/t; Zn 85 resp. 395 g/t). Oproti geochemickému pozadí obou lokalit, které je vyjádřeno koncentracemi prvků pro jednotlivé horninové typy české křídové pánve (Benešová et al. 1970, Čadková 1978), jsou uvedené obsahy většinou řádově vyšší.

Slitiny Au mají ve všech třech vzorcích poměrně značný stopový podíl platiny (94 až 189 g/t) a paladia (až 20 g/t). Obsahy obou prvků ze skupiny platinoidů jsou však v mezích známých z výskytů na přílehlé části Vysočiny a Železných Hor. Stopový obsah rtuti v matrix vzorku L98/G (39 g/t) může být přírodního původu. V dalších vzorcích analyzovaných metodou ICP MS jsou podíly Hg zanedbatelné a vylučují úvahy o možném využití amalgamace při získávání drahých kovů.

U všech tří vzorků se sféručkami slitin zlata se projevilo výrazné nabohacení Au (ale i Ag) i v okolní matrix (L/98G – 2 305 g/t Au, L5109 – 3 220 g/t Au, P3200 – 5 795 g/t Au) vypovídající o nezvládnutém procesu dokonalého oddělení slitiny od silikátové taveniny. Extrémní znehodnocení suroviny je patrné hlavně u vzorku L98/G, kdy záměrem hutníka či prubíře bylo zřejmě buď přímé vytavení kovu ze suroviny, nebo odstranění nečistot ze slitiny. Při tom došlo k výraznému napěnění taveniny i vlastního střepu a rozptýlení zlata do celého objemu porézni hmoty (zlato proteklo i na protilehlou stranu střepu). Z nepochopitelných důvodů pak nedošlo k dalšímu upotřebení materiálu, který obsahuje obrovské množství i mechanicky poměrně dobře oddělitelných drobných sférulek zlaté slitiny o ryzosti kolem 14 karátů. Z ložiskově-geologického pohledu by se jednalo o extrémně bohatou rudu zlata.

Koncentrace vápníku (kolem 14 % CaO) a fosforu (asi 3 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) v matrix výše zmíněného vzorku Libice L98/G zřejmě dokládají využití kostního popela při metalurgickém procesu. Pozapomenutou úlohu této látky v hutnictví osvětluje práce Faktora (Faktor 1908) ... *cizí kovy okysličují se vzduchem, který se vhánil na povrch roztopeného kovu. Kysličníky kovů tvoří na povrchu oka. Ta se odstraní slínem nebo popelem z kostí, které se vrhnou na roztopené stříbro a ssají do sebe kysličníky*. Jak naznačují námi provedené analýzy, svou úlohu hrál kostní popel nejen při čištění zlata, ale i stříbra a cínu (výsledky Rtg. mikroanalýz dalších, zde neprezentovaných vzorků).

## ZÁVĚR

Závěrem lze konstatovat, že zlomky keramiky se stopami zpracování drahých kovů jsou dokladem technologických postupů, které s velkou pravděpodobností souvisely s ověřováním množství zlata (případně i jeho ryzosti) ve větším objemu zlatého šlichu nebo s přímou výrobou malých množství zlata určených pro další hutní či přímo zlatnickou práci. Zde je možné připomenout, že ploché a mělké prubířské misky byly tradičně nazývány „prubířskými střepy“ (Ercker 1974). Otázka proveniencí zlata zůstává v této fázi výzkumu nedořešena a přestože některé indicie naznačují, že by se mohlo jednat o surovinu z náplavů v širší oblasti přilehlé Vysočiny a Železných Hor, nelze tento závěr označit za definitivní. Technologické postupy, při kterých byly druhotně využívány zlomky běžné hrnčiny, můžeme datovat pouze na základě konvenční a bohužel dosti nepřesné chronologie keramiky do období druhé poloviny 10. až 11. století. V této souvislosti musí zůstat bez jasné odpovědi i některé historické otázky, zejména zda tyto doklady metalurgie souvisejí ještě s činností Slavníkovců, kteří ovládali tento prostor do roku 995, či jsou mladšího data.

## PODĚKOVÁNÍ

Autoři využili cenných podnětů a připomínek Ing. Milana Holuba z Velkého Beranova, za které mu velmi děkují.

Tento příspěvek byl připraven s podporou GA ČR, projektu reg. č. 404/08/1696.

## ZUSAMMENFASSUNG

In der Menge der frühmittelalterlichen Funde aus dem Burgwall Libice nad Cidlinou und seinem Hinterland sowie dem zeitgenössischen Zentrum Na Oldřiši (Gemarkung Velký Osek), wurde eine kleinere Auswahl von Keramikfragmenten ausgewertet, die deutliche Temperatureinwirkungen aufwies. Auf deren Oberfläche wurde eine edelmetallhaltige Schmelzmasse identifiziert, die mittels chemischer und Materialanalysen (SEM – EDS, ICP – MS, FAAS, AMA 254) weiter untersucht wurde. Durch die ICP – MS-Analyse wurden bei einigen Exemplaren 44 Elemente festgestellt, darunter La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, P, Li, Fe, Cr, Ni, Zn, As. Durch die FAAS- und AMA-Analyse wurden zudem noch Hg, Sb, Cd und Ag identifiziert. Bei einigen Fragmenten wurden in makroskopischen Partikeln ca. 57–96 % Gold, 3,5–8 % Kupfer und 21–37 % Silber gemessen. Hohe Pb-Gehalte können auf eine Verbleiung des Waschkonzentrats der goldhaltigen Flusssedimente hindeuten. Ebenso kann es sich jedoch auch um die Belege einer Probe des Konzentrats aus den sulfidischen primären Erze handeln, wobei die Spurengehalte von Metallen wie Ni (126 g/T), As (199 g/T), Zn (395 g/T) nicht ganz uninteressant sind. Bei der Au-Legierung sind auch die Platin- und Paladiumgehalte zu beobachten (94–189 g/T und 20 g/T). In der Matrix des Keramikfragmentes mit der goldhaltigen Schmelze aus dem Burgwall Libice sind auch bemerkenswerte Konzentrationen von Phosphor (3 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) und Kalzium (14 % CaO) festzustellen, was wahrscheinlich auf das Feinbrennen oder andere metallurgische Prozesse mit Hilfe von Knochenmehl hinweist. Durch die Analysen können die technologischen Prozesse bestimmt werden, mit denen die Edelmetalle bearbeitet wurden. Dabei ist die Aktivität eines frühmittelalterlichen Goldschmiedes bzw. eines Probierrmeisters im Zusammenhang mit der Gold- und Erzprospektion anzunehmen. Ebenso lässt sich zum Teil auch die Frage der Provenienz der Rohstoffe beantworten, wobei möglicherweise an die weiträumigere Makroregion vom Böhmischem-Mährischem Bergland oder die Železné Hory Rücken zu denken ist. Die konventionelle Datierung der Keramik mit den Spuren der Metallurgie fällt in die zweite Hälfte des 10. bis 11. Jahrhunderts.

## LITERATURA

- BENEŠOVÁ Z. et al. (1970): Geochemie některých prvků v sedimentech a podložních horninách z území české křídy. – Archiv ČGS, sign. 111.1970.
- BRATHER S. (2001): Archäologie der westlichen Slawen. – Berlin - New York.
- ČADKOVÁ Z. (1978): Geochemická charakteristika základních typů sedimentů svrchní křídy Českého masívu. – Geofond P 26798.
- ERCKER L. (1974): Kniha o prubířství. – Praha (původní dílo z roku 1574 přeložil P. Vitouš).
- FAKTOR F. (1908): Výroba kovů. Stříbro. – Kronika práce osvěty, průmyslu a vynálezův, X: 18–266.
- HELLICH J. (1903): Kde ležel hrad Oldřiš? – Památky archeologické, XX/5, 6, 7–8: 323–330, 405–422, 555–564.
- KLANICA Z. (1974): Práce klenotníků na slovanských hradištích. – Studie archeologického ústavu Československé akademie věd v Brně, ročník II/1974, sv. 6.
- KOMÁREK K. (1954): Chemický výzkum slavníkovské ta-vírny kovů. – Časopis národního muzea, odd. věd spol., 123: 74–80.
- KOSMAS (1923): Cosmae Pragensis, Chronica bohemo-rum. – In: BRETHOLZ B. [ed.] (1923): Monumenta Ger-maniae Historica Ss. Rr. Germ., N.S. II, Berlin.
- MAŘÍK J. (2009): Libická sídelní aglomerace a její záze-mí v raném středověku, Dissertationes archaeologicae Brunenses/Pragensesque, Praha – Brno 2009.
- MERHAUTOVÁ A. et TŘEŠTÍK D. (1983): Románské umění v Čechách a na Moravě. – Odeon, Praha.
- MOTYKOVÁ K. (2002): Archeologický příspěvek k ději-nám hradiště a hradu Oldřiš. – Vlastivědný zpravodaj Polabí, 36: 46–66.
- TOMEK V. V. (1858): Oldřiš a Libice. – Památky archeologic-ké, III/3: 97–102.
- TUREK R. (1956): Po stopách libické mincovny. – Numisma-tické listy, XI: 164–166.