Prubířství a prubířská keramika

MARTIN BARTOŠ – PŘEMYSL BRZÁK – JAROMÍR ŠEVČŮ

Prubířství (prubéřství, probéřství, analýza suchou cestou, dokimastická analýza) je patrně nejstarším oborem chemické kvantitativní analýzy. Prubířské postupy byly používány už 3000 let před naším letopočtem (Greenwood–Earnshaw, 1993, 1455) ke zjišťování obsahu zlata a stříbra ve slitinách a až ve druhé polovině 20. století byly postupně nahrazeny metodami instrumentální analýzy. Dlouhé období výhradního používání prubířských postupů analýzy v hornických a hutnických lokalitách zanechalo řadu materiálních dokladů. K nejčastějším patří nálezy malých silnostěnných keramických misek s mělkou prohlubní a kónickými vnějšími stěnami, obvykle (i když často patrně nesprávně) označovaných jako kapelky.

Prubířské postupy byly od středověku až do nedávné doby používány v hornických oblastech, hutích a mincovnách k analýzám rud, meziproduktů a produktů jejich zpracování, k analýzám mincovního kovu a pagamentu – tj. při řízení těžby rud a výroby kovů a ke kontrole domácích i cizích mincí. Výsledky těchto analýz rozhodovaly o osudech čeleb jednotlivých dolů i celých hornických revírů, hutí a mincoven.

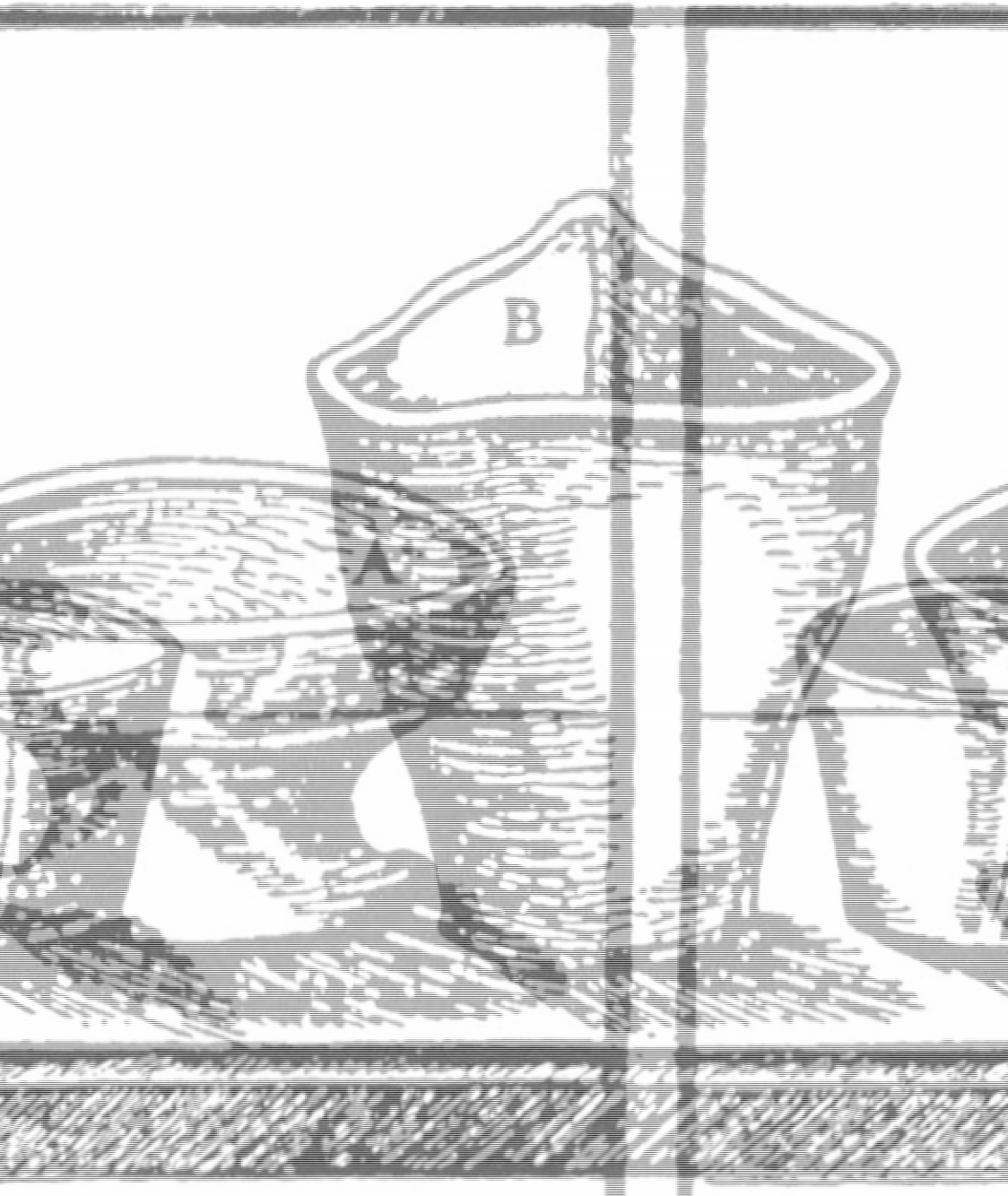
Základní přehled o pozdně středověkém prubířství poskytuje kniha Lazara Erekera *Beschreibung*... z roku 1574, jejíž text doplněný řadou obrázků pojednává o analýze i hutnictví stříbra, zlata a řady dalších kovů a jejich rud a o vybavení prubířské laboratoře, výrobě potřebných přístrojů, nástrojů a pomocných látek. Přehled prubířství je také v sedmé knize díla J. Agricoly *Dvanáct knih o hornictví a hutnictví* z roku 1556.[1]

Obvyklý postup prubířské analýzy byl zhruba následující: Podle charakteru vzorku bylo jeho určité přesně odvážené množství nejprve sušeno, žíháno a praženo, čímž došlo k odstranění těkavých složek (vody, oxidu uhličitého, rtuti, síry, arsenu a antimonu) a případně se vhodně změnily mechanické vlastnosti vzorku. Tyto operace byly prováděny na pražících střepech takovým způsobem, aby nedošlo k tavení vzorku.

Dalším krokem bylo struskovací tavení, při kterém byly pomocí přidaného struskovadla (soda, potaš, klejt, borax, alkalické fosforečnany, křemen atd.) převáděny nežádoucí látky do strusky. Struskovací tavení bylo obvykle spojeno s tavením redukčním a koncentračním, které za přídavku redukovadla (nejčastěji dřevěného uhlí) a koncentrační přísady (např. olovo resp. klejt – tj. oxid olovnatý) převádělo stanovovaný kov do vhodné formy a tu strhávalo do některé fáze taveniny (stříbro a zlato bylo koncentrováno v olovu – vzniklá slitina byla nazývána regulus neboli králík). Tato operace byla prováděna u chudých rud v kelímcích, u bohatých rud na struskovacích střepech a mohla být několikrát opakována, dokud nebyl získán regulus vhodného složení.

Následujícím krokem bylo oxidační tavení králíku neboli odhánění resp. kupelace. Při této operaci se využívalo rozdílné afinity kovů ke kyslíku a rozdílné smáčivosti stěn kapelky roztaveným kovem a oxidem. Slitina se stanovovaným kovem byla tavena za přístupu vzduchu, přičemž olovo postupně oxidovalo na klejt, který vsakoval do jemných pórů speciálního tavícího kelímku, zvaného kapelka. Kov narozdíl od klejtu nesmáčel povrch kapelky, proto nevsakoval do její hmoty. Po ukončení analýzy zůstalo v misce zrnko ušlechtilého kovu, které bylo po očištění zváženo.

Obdobným postupem bylo možné zlato oddělit od stříbra – tavením s kuchyňskou solí



a dalšími přísadami vznikal chlorid stříbrný, na misce zůstalo zrnko ryzího zlata. Častěji byla ale používána kvartace, tj. rozpouštění stříbra z roztepaných plátků jeho slitiny se zlatem v roztoku kyseliny dusičné.

Další prubířské metody: Cementace je založena na tom, že méně ušlechtilý kov může vysrážet ušlechtilejší kov z jeho roztoku (příkladem je vylučování mědi z roztoku modré skalice na železném hřebíku). Při amalgamaci, využívané k oddělování zlata a stříbra od matečné horniny, byl vzorek rozetřen se rtutí, promyt vodou a amalgám byl oddělen od nadbytku rtuti nejprve filtrací přes jemnou kůži resp. destilací. Zbytek rtuti z amalgámu byl odstraněn destilací na střepu. Při zkoušce zlata, stříbra a jejich slitin prubířským kamenem byl porovnáván vzhled šktu na kamenu (hlavně jeho barva) s referenčními škrty prubířských jehel o známém složení.

Různé varianty prubířských postupů umožňovaly stanovit kromě obsahů stříbra a zlata (tyto s vynikající přesností) i obsahy platinových kovů, olova, mědi, kobaltu, niklu, arsenu, antimonu, cínu, zinku, vizmutu, rtuti, železa atd. v jejich nejrůznějších rudách a slitinách. Důležitou součástí prubířství bylo vzorkování, tj. jak odebírat vzorky k analýze.

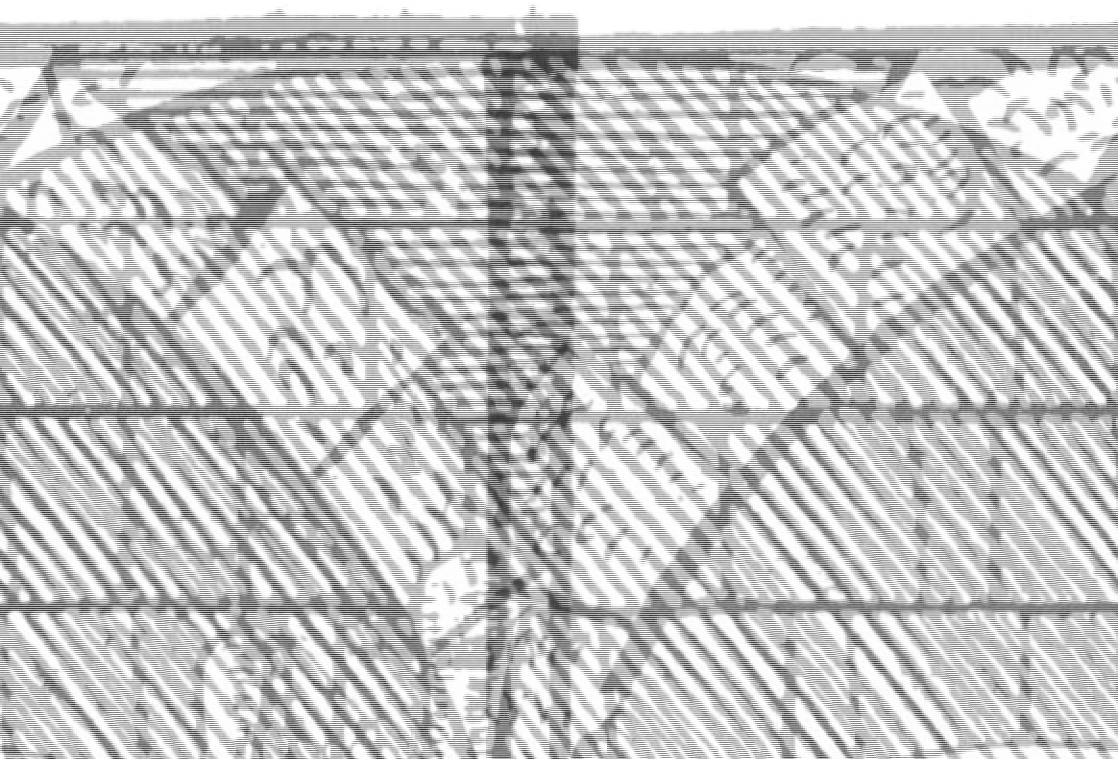
Základem prubířské laboratoře byla pec. Nejčastější byly pece dvou typů: větrná a kelímková. Větrná pec (označovaná také jako prubířská či muflová) stála na zděném podstavci, měla obvykle téměř čtvercový půdorys o vnitřním rozměru přibližně 30×30 cm až 50×50 cm a její výška byla asi o polovinu větší než šířka. Přibližně uprostřed čelní stěny byl půlkruhový otvor, který ved[1] do mufle ležící na hliněné desce podpírané železnou konstrukcí. Tímto otvorem byly vkládány nádobky s analyzovanými vzorky. Mufle, obvykle keramická, měla tvar prejzu uzavřeného na zadní straně a opatřeného otvory v bočních stěnách. Uhlí bylo umístěno po stranách mufle. Konstrukce pece mohla být železná, hliněná (tyto pece mohly být přenosné) nebo zděná, nouzově ji bylo možné sestavit z cihel. Všechny železné části pece byly opatřeny žáruvzdornou izolací. Pec byla určena pro práci s menšími kelímky, struskovacími střepy a kapelkami. Kelímková pec byla určena pro práci s větším množstvím vzorku v jednom větším kelímku – tj. hlavně pro počáteční operace při analýze vzorků chudších rud, kterých bylo navažováno větší množství (50 až 100 gramů). Jejím základem byl železný prstenec postavený na vhodném podstavci. Prstenec byl z vnitřní strany chráněn žáruvzdornou izolací (hlínou) a v jeho dolní části byl otvor pro vhánění vzduchu dmychadlem. Uhlí bylo vkládáno mezi prstenec a kelímek. Vytápění pecí bylo původně výhradně dřevěným uhlím, v novější době i jinými druhy uhlí, ropnými produkty, plynem a elektřinou. Dosahovaná teplota byla až 1 200 °C.

Další důležitou součástí prubířské laboratoře byly váhy. Těch bylo několik druhů, vesměs vahadlové konstrukce se dvěma miskami. Méně přesné, zato s větší váživostí sloužily k navažování přísad, přesnější na navažování vzorků a jemné váhy umístěné v prosklené skříni byly určeny ke zjišťování hmotnosti zrnek drahých kovů po kupelaci (citlivost těchto vah byla srovnatelná s dnešními analytickými vahami). Navážky vzorků u bohatších rud a slitin byly 1 prubířský centnýř, tj. cca 3,5 až 5 gramů. Nejmenší používané závaží pro zjišťování hmotnosti zrnka ušlechtilého kovu bylo přibližně 0,5 mg.

Kromě pece a vah potřeboval prubíř celou řadu dalších nástrojů na odběr a mechanickou úpravu vzorku, manipulaci se žhavými nádobkami a materiály, mechanické čištění slitin atd. – kladiva, sekáče, pilníky, moždíře, kovadlinky, třecí, plavící a sušící misky, síta, pinzety, kleště, jehly, prubířské plechy a vylévací formy, kádě na plavení popela pro výrobu kapelek atd.

Operace se vzorkem byly prováděny v prubířských nádobkách. Ercker i Agricola popisují podrobně výrobu tří typů nádobek – kelímků, struskovacích střepů a kapelek. Kelímky byly kruhové i trojboké, měly výšku větší než průměr a jejich objem byl od cca 50 ml až přes 500 ml. Kromě přípravy a struskování chudých rud se používaly k výrobě různých pomocných látek (přísad). Struskovací střepy byly tlustostěnné mělké keramické misky

ždva ky i sis kdo jiná ks ko vání ř ho hit ý pou
epy ř ky á ky fá vo ý ná dk ch ý ž ní dk ch ý j ší ř
st ř id á vá ř ch ý ch ch st ř ř j sá dn ě
d ě m k ní p y ň á v á t s h o s t y s d o ž h b d
a č s k á d h y t ž m p á v j t ř a r d y k o v
ž d o y n ý d y k h o h š a v ý a z y l p b
ž n w j š t o p ř j p k w n o k p o ž ž í v a (N
) a výpal při vysoké teplotě.)



tou vodou". Ražení kapelek probíhalo podobně jako u střepů a kelímků. Hotové kapelky byly sušeny za normální teploty. Vypalovány byly až bezprostředně před použitím. (V novější době se k výrobě kapelek používal kostní popel s portlandským cementem.) Správně udělaná kapelka měla velké množství jemných pórů, které mohly v průběhu analýzy vsáknout přibližně tolik olova (ve formě klejtu), kolik sama vážila. Nepoužitou kapelku bylo možné rozmáčnout v ruce, použitá kapelka byla poněkud odolnější v důsledku impregnace klejtem.

Další prubířské nádobky: Pražící střepy byly ploché tenkostěnné keramické misky s vysokou odolností proti prudkým změnám teploty. Kelímky z tuhy a dřevěného uhlí byly vhodné pro redukční tavení, železné kelímky pro srážecí tavení, kelímky z mastku byly odolné proti alkáliím. Tuty byly kelímky kalichovitého tvaru s patkou, boubelky byly baňaté tuty atd. Další typy nádob sloužily k uchovávání kapalin (kyselin a rtuti) a k destilaci.

Prubíř musel být schopen si v případě potřeby vyrobit veškeré zařízení sám (tj. od pece, přes prubířské nádobky až po váhy a závaží). V místě, kde byla jejich spotřeba větší – např. v kutnohorské mincovně – dodávali jak testy pro přepalování stříbra při výrobě mincovního kovu, tak prubířské nádobky místní i cizí hrnčíři (Leminger, 1912, 3, 338; Pleva 1997, 30).

Požadavky na přesnost analýz byly velmi přísné. Rudy byly analyzovány dvěma prubéři, mezi jejichž výsledky nesměl být větší rozdíl než 1,5 %. Při větším rozdílu se dělaly další analýzy. Základní pravidla organizace prubířských analýz včetně odebírání vzorků, jejich úpravy, ukládání kontrolních vzorků a povinností jednotlivých úředníků upravovaly instrukce vydávané nejvyšším mincmistrem nebo i králem (Leminger, 1912, 335–336; Kořan, 1950, 40).

*

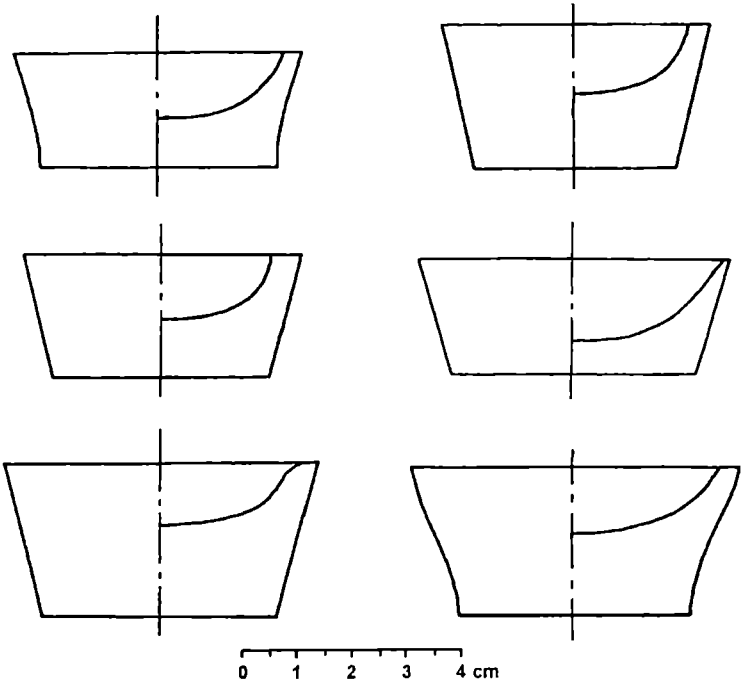
V Kutné Hoře lze nalézt prubířské nádobky ve vrstvách městských navážek, v zásypech šachet, odpadních jam a studní apod. Nejčastěji jsou nalézány struskovací střepy – kuželovité mělké silnostěnné nádobky, jejichž účel naznačuje tenká vrstva sklovité taveniny v misce. V jednom případě se podařilo nalézt soubor těchto nádobek bez taveniny, tj. nepoužitých.[2] Vzácnější jsou nálezy kulatých a trojbokých kelímků o výšce od 5 do 25 cm. Kapelky byly zatím zjištěny pouze ve sbírkách Okresního muzea v Kutné Hoře. Je zde uloženo několik set malých kuželových až půlkulových misek, ve kterých je nálet červenooranžové barvy. Nejsou k nim žádné upřesňující informace (kdy a jakým způsobem se dostaly do muzea).[3] Dle velikosti lze soudit, že sloužily k určování čistoty stříbra resp. složení mincovního kovu.

Četnost výskytu jednotlivých typů snad naznačuje, že struskovací střepy byly používány jednorázově a poté byly vyhazovány. Prubířské kelímky byly používány méně často a snad i opakovaně, resp. jejich vzácnost souvisí s tím, že v mincovně nebyly analyzovány chudé rudy. Nejvzácnější jsou kapelky, u kterých, vzhledem k jejich charakteru, nelze očekávat nález v nepoužitém stavu. Použité kapelky snad mohly být v mincovně přidávány k popelu z testů po přepalování stříbra (Leminger, 1912, 10; Kruliš, 1966).

Pro spolehlivější identifikaci těchto nádobek, tj. hlavně rozlišení struskovacích střepů a kapelek, bylo použito porovnání jejich vzhledu, fyzikálních parametrů a mineralogického resp. chemického složení materiálu misek a taveniny s literárními údaji.

Struskovací střepy jsou vyrobeny z jemného keramického materiálu obsahujícího slídu a mají bělavou až okrovou barvu. V prohlubni je červenohnědá až černá sklovitá tavenina. Poměrně často je možné podle zbytků taveniny na okraji a vnější stěně určit směr jejího vylití. Nepoužité střepy jsou tvarově stejné, mají okrovou barvu, prohlubeň je bez taveniny. Průměr nádobky je nahoře 5 až 6 cm, dole 3,7 až 4,5 cm, výška 2 až 3 cm, hloubka prohlubně 1 až 1,5 cm, hustota cca 1,7 až 2 g/cm^3, nasákavost kolem 15 %.[4]

Rentgenová difrakční **analýza struskovacích střepů** byla použita k charakterizaci mineralogických fází i k odhadu teploty sušení resp. výpalu střepu. Při sušení a vypalování minerálů přítomných ve vzorcích dochází k fázovým přeměnám. Kaolinit případně přida-



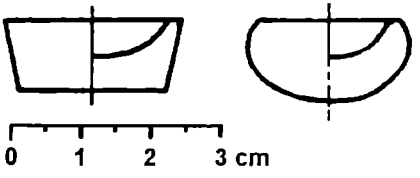
Obr. 4. Několik variant struskovacích střepů nalezených v Kutné Hoře.

ný do hmoty při sušení dehydratuje a přechází přechází v širokém rozmezí teplot kolem 300 °C na tzv. metakaolinit, který je rentgenamorfní (tj. neprojevuje se na difraktogramu). Metakaolinit při teplotách kolem 1 000 °C přechází na mullit, který je krystalický. Slída při teplotách nad 1 000 °C přechází na spinelové fáze. Na difraktogramu nepoužitého střepu není žádný jílový minerál – přítomný kaolinit přešel na metakaolinit, jehož přítomnost ve vzorku dokazuje mullit, který se objevil po dodatečném výpalu (1 100 °C/1 hod). Střep byl tedy vysušen při teplotě od 300 do 1 000 °C. Použitý střep obsahuje málo mullitu (což ukazuje na nízkou teplotu a krátkou dobu výpalu), slída ještě nepřešla na spinelové fáze. Z toho plyne, že tavení na střepu probíhalo při teplotě téměř 1 000 °C. Kalcit se do hmoty střepů mohl dostat dodatečně až v místě uložení.[5]

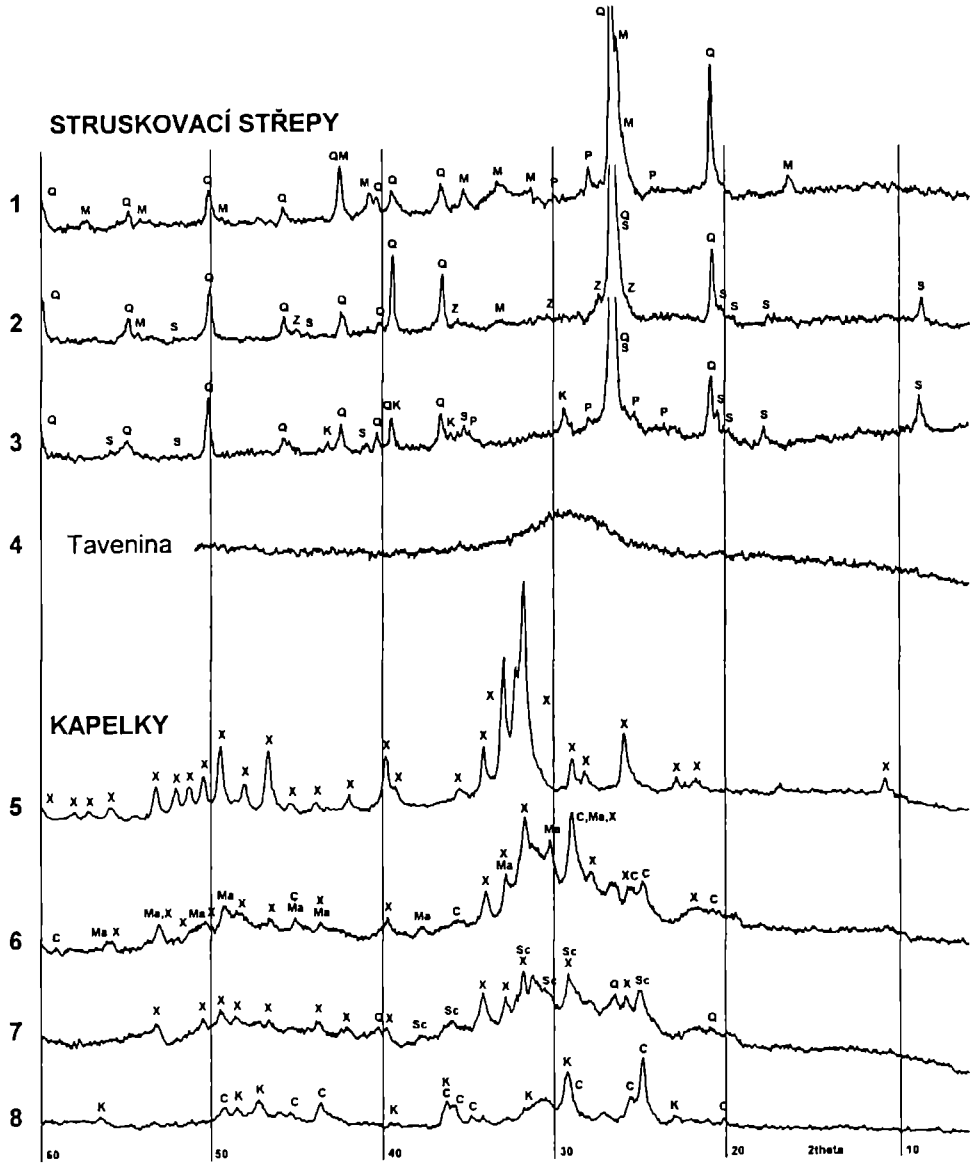
Mineralogické složení použitého střepu: křemen, kaolinit, slída, živec, kalcit.

Rentgenová difrakční **analýza taveniny** na dně střepu prokázala její amorfní charakter, ze kterého se dá usuzovat snad jen na kyselou povahu tavení. Výsledky analýzy taveniny elektronovou mikrosondou: PbO: 59–62 %; SiO_2: 15–27 %; Al_2O_3: 8,0–12 %; P_2O_5: 1–6 %; FeO: 0–8 %; CaO: 0–2 %.[6]

Kapelky jsou tvořeny velmi jemným homogenním materiálem, barva povrchu je světle šedá až nahnědlá, v misce je oranžový nálet klejtu (barva závisí na složení analyzovaného



Obr. 5. Dvě varianty kapelek uložených v Okresním muzeu v Kutné Hoře.



Obr. 6. Rentgenová difrakční analýza střepu a kapelky. Struskovací střep: 1 nepoužitý, dodatečně vypálený; 2 použitý; 3 nepoužitý; 4 tavenina na dně střepu. Kapelka: 5 dolní strana (dno); 6 dno prohlubně (misky); 7 horní okraj; 8 povrch. Krystalické fáze: C – cerussit – $PbCO_3$; K – kalcit – $CaCO_3$; M – mullit – $Al_2O_3.2SiO_2$; Ma – massikot – PbO; P – plagioklas; Q – křemen – SiO_2; S – slída; Sc – silicocarnotit – $Ca_5(PO_4)_2SiO_4$; X – hydroxyapatit – $Ca_5(PO_4)_3OH$; Z – draselný živec.

vzorku a podmínkách uložení), hmota kapelky je impregnovaná klejtem. Průměr kapelky je obvykle nahoře 27 až 30 mm, dole kolem 22 mm, výška 12 až 17 mm, hloubka misky kolem 6 mm, hustota cca 3,5 g/cm^3. Místa méně impregnovaná klejtem (horní i dolní okraje) jsou velmi často poškozena odlomením či oddrolením části hmoty, takže některé kapelky mají spíše polokulovitý tvar. Výjimkou nejsou ani praskliny. Téměř pravidlem je jednostranné poškození dna (podobné jeho seříznutí), které by snad šlo vysvětlit nesymetrickým prosycením hmoty kapelky klejtem v důsledku nerovnoměrného prohřátí.

Rentgenová difrakční **analýza použité kapelky** zjistila přítomnost apatitů (tvořících základ hmoty kapelky) a sloučenin olova: oxidu (massikotu - klejtu) a uhličitanu (cerussitu) vzniklého pravděpodobně sekundárně. Původ kalcitu je snad rovněž sekundární. Výsledky elektronové mikrosondy kapelky (složení silně závisí na stupni „prosycenosti" základní hmoty kapelky klejtem): PbO 32–80 %; CaO 15–55 %; P_2O_5 1–6 %; SiO_2 0–8 % (pozn.: mikrosonda „nevidí" mj. uhlík a kyslík).

Kelímek byl k dispozici pouze jeden. Měl trojboký tvar a byl tvořen jemným keramickým materiálem se slídou, barvy tmavé až černé. Uvnitř na dně byly stopy červené hmoty ve které elektronová mikrosonda prokázala železo, křemík a lokálně i olovo – kelímek byl snad použit pro přípravu přísady.

Z dalších keramických materiálů souvisejících s prubířstvím by měly být poměrně snadno rozlišitelné zbytky muflí, které by měly mít tvar prejzu s otvory v bočních stěnách a se stopami poměrně značného a nerovnoměrného tepelného namáhání, a retort pro destilaci. V Kutné Hoře, narozdíl např. od slovenských rudních revírů (Labuda, 1997, 103–105), nebyly dosud identifikovány.

*

Ačkoli se základy prubířství nezměnily pravděpodobně po několik tisíciletí, odlišnosti v postupech při analýzách určitých matric jsou uváděny i Agricolou a Erckerem.[7] Na základě těchto a mladších pramenů je sice možné rekonstruovat stav prubířství od 16. století, ale není možné se vyjádřit k tomu, jak vypadala laboratoř prubíře v předchozích staletích. Z předpisů pro výrobu mincí a z jejich analýz je zřejmé, že metody umožňující přesné stanovení obsahu stříbra v jeho slitinách, pagamentu a mincovním kovu musely být známé a běžně používané minimálně od doby Václava II. (Smolík, 1971). Z tohoto období ale dosud nejsou z území Čech známy žádné nálezy, které by bylo možno jednoznačně dát do souvislosti s prubířstvím. Ercker i Agricola popisují stav prubířství v 16. století v oblasti české resp. saské, který, jak se zdá, se příliš nelišil od stavu na Slovensku (Labuda, 1997). Ve vzdálenějších zemích mohly (ale nemusely) být rozdíly větší. Např. keramické nádobky pravděpodobně používané ke kupelaci v 10. až 11. století v Anglii se tvarem i materiálem výrazně liší od nálezů ze 16. století, které jsou naopak prakticky totožné se soudobými kutnohorskými kapelkami. Tvary prubířských kelímků používaných v Anglii v 10. až 16. století nebyly dosud v kutnohorském revíru zaznamenány (Bayley, 1992a; Bayley, 1992b; Bayley, 1996) atd. Vzhledem ke stavu výzkumu hmotných dokladů středověkého hutnictví a prubířství v Čechách jsou ale tyto otázky ještě předčasné.

Poděkování

Autoři děkují vedení a pracovníkům Okresního muzea v Kutné Hoře za zapůjčení kapelek, členům České speleologické společnosti ZO 5-05 Trias Pardubice za poskytnutí dosud nepublikovaných údajů, Ing. P. Paulišovi a Ing. M. Vlčkovi, CSc. za pomoc s analýzami a Grantové agentuře České republiky za finanční podporu (projekt č. 203/99/0044).

Poznámky

1 Lazar Ercker ze Schreckenfelsu pocházel ze saského horního města Annabergu. Od roku 1565 působil ve službách české komory při různých horních úřadech. V letech 1574 až 1583 byl nejvyšším perkmistrem, od r. 1583 do své smrti r. 1594 byl pražským mincmistrem. Za zásluhy o hornictví v Čechách byl povýšen do šlechtického stavu. V roce 1574 vyšla v Praze jeho nejznámější kniha *Beschreibung Allerfürnemisten Mineralischen Ertzt, vnnd Berckwercksarten... Durch Lazarus Erckern*, jejíž česká verze se nedochovala. Český překlad od P. Vitouše vyšel v Praze roku 1982 pod názvem *Kniha o prubířství*. Jiří Agricola (1494–1555) působil od roku 1527 jako městský lékař v Jáchymově a později v Saské Kamenici (Chemnitz). Psal práce o mineralogii, hornictví, hutnictví atd. Jeho hlavním dílem je *Georgii Agricolae De Re Metallica Libri XII, Basileae MDLVI*. Český překlad B. Ježka a J. Hummela vyšel pod názvem *Jiřího Agricoly Dvanáct knih o hornictví a hutnictví* v Praze roku 1933; reprint tohoto vydání vyšel v Praze roku 1976.
Existuje řada dalších příruček z 16. století, které obsahují informace o prubířství (Purš, 2000). Většinou jsou obtížně dostupné a poměrně nesrozumitelné i pro chemiky, protože jsou psány většinou německy

nebo latinsky, nepoužívají pochopitelně dnešní názvosloví a kromě technických popisů obsahují i filozoficko-alchymistické úvahy.
Ke zběžnému seznámení s prubířstvím je vhodná V. kapitola 3. podkapitola práce E. Lemingera (1912, 335–364), pro počáteční studium této problematiky je vhodná příručka J. Jirkovského (1956).

2 Nepoužité struskovací střepy byly nalezeny na povrchu zásypu šachty na konci tzv. Blátivé štoly na Bylance, která sleduje severním směrem pravděpodobně východní maurskou žílu oselského pásma (ČSS, 1996; ČSS, 1997). Podle kontextu lze střepy datovat do období kolem či spíše po roku 1600.

3 Snad byly nalezeny při úpravách Vlašského dvora na přelomu 19. a 20. století, odkud se pak darem dostaly do sbírek Archaeologického sboru „Vocel". Např. v letech 1897–99 věnoval „p. Jan Macháček, starosta města Kutné Hory, rozman. hliněné nádobky, pohárky, testy a kelímky nalezené v zemi při přestavbě Vlašského dvora" (Zpráva, 1999, 57). Ve zprávách Archeologického sboru „Vocel" lze nalézt další zmínky o darech prubířské a hutnické keramiky.

4 Hustota byla vypočtena ze vztahu $r = (m_s \cdot r_w) / (m_n - m_w)$. Kde r je zjišťovaná hustota misky, m_s je hmotnost misky za sucha, m_n je hmotnost misky zcela nasáklé vodou (po 24 hodinách máčení), m_w je hmotnost nasáklé misky zavěšené pod hladinou vody v kádince a r_w je hustota použité vody. Nasákavost byla stanovena z poměru hmotností suché a 12 hodin máčené kapelky. Za suchou byla považována kapelka dlouhodobě uložená při teplotě cca 20 °C, máčení probíhalo rovněž za normálního tlaku a teploty.

5 Rentgenová difrakční analýza umožňuje identifikovat krystalické fáze ve vzorku (mineralogické složení) pomocí difrakce (ohybu) svazku monochromatického rentgenového záření dopadajícího na vzorek. Amorfní látky nedávají buď žádný signál nebo signál tvaru širokého píku. Pracovní podmínky: rtg. přístroj Mikrometa 2, difraktograf GON 03, záření $Cu_{K\alpha}$, filtr Ni, napětí 30 kV, intenzita 18 mA, rychlost posuvu Geiger-Müllerova čítače 1° min^{-1}, clona výstupní/vstupní 5´/5´, rozsah záznamu 10^3 imp/sec, časová konstanta 3, útlum 10 dB.

6 Elektronová mikrosonda stanovuje prvkové složení ve velmi malém objemu vzorku do hloubky menší než 10 µm. Mez detekce je kolem 1 %. Stanovovány byly prvky s atomovým číslem 11 a větším (od sodíku výše). Pracovní podmínky: elektronový mikroskop Tesla BS 300, energiově disperzní mikroanalyzátor Link Systems 860/2, urychlovací napětí svazku 20 kV, doba měření 90 s, bodový svazek, vyhodnocení kvantitativní se standardem, korekce ZAF4. Výsledky byly přepočteny na hmotnostní procenta oxidů.

7 Porovnáním těchto dvou základních pramenů můžeme zjistit další rozdíly mj. i ve vybavení laboratoří, které jsou jen částečně vysvětlitelné tím, že Agricola byl lékař, který sice byl v denním styku s hornickou a hutnickou technologií krušnohorské oblasti, kterou podrobně popsal, ale jejíhož vývoje a využívání se přímo neúčastnil, zatímco Ercker byl praktikem v oboru prubířství, i když se přece jen zdá, že více času strávil analýzami spojenými s provozem mincovny (vzorky s vysokými obsahy ušlechtilých kovů), než s provozem dolů (chudé rudy).

Literatura

AGRICOLA, J.–JEŽEK, B.–HUMMEL, J., 1933: Dvanáct knih o hornictví a hutnictví. Praha.

BAYLEY, J., 1992a: Metalworking Ceramics, Medieval Ceramics 16, 3–10.

BAYLEY, J., 1992b: Lead metallurgy in late Saxon and Viking England. In: Willies, L.–Cranstone, D. (editors): Boles and Smeltmills. Report of a seminar on The History and Archaeology of Lead Smelting held at Reeth, Yorkshire 15–17 May 1992, 6–8.

BAYLEY, J., 1996: Innovation in later medieval urban metalworking, Historical Metallurgy 30, 67–71.

ČSS, 1996: Montanistický výzkum historických důlních děl v regionu Kutná Hora. Etapová zpráva za období 1995/96. Nepublikovaná zpráva, Česká speleologická společnost, ZO 5-05 Trias Pardubice.

ČSS, 1997: Montanistický výzkum historických důlních děl v regionu Kutná Hora. Etapová zpráva za období 1996/97. Nepublikovaná zpráva, Česká speleologická společnost, ZO 5-05 Trias Pardubice.

ERCKER, L.–VITOUŠ, P., 1982: Kniha o prubířství. Praha.

GREENWOOD, N. N.–EARNSHAW, A., 1993: Chemie prvků. Praha.

JIRKOVSKÝ, R., 1956: Prubéřství a zásady vzorkování. Praha.

KRULIŠ, I., 1966: Přínos Chr. A. Schlütera a Gabriela Jarse k dějinám tavení rud v Jáchymově. In: Dolování v Jáchymově. Praha.

LABUDA, J., 1997: Montánna archeológia na Slovensku, Slovenská archeológia 45, 83–156.

LEMIGER, E., 1912: Královská mincovna v Kutné Hoře. Praha.

PURŠ, I., 2000: Prubířství a alchymie. In: Jasná hodina III. Kutná Hora.

SMOLÍK, J., 1971: Pražské groše a jejich díly (1300–1547). Praha. (Reprint vydání z roku 1894.)

PLEVA, F., 1997: Ledeč nad Sázavou, dějiny města. Ledeč nad Sázavou.

ZPRÁVA, 1899: Zpráva archaeologického sboru „Vocel" v Hoře Kutné a okolí za rok 1897–1899. Kutná Hora.

Tabulka 1. Porovnání vlastností struskovacího střepu a kapelky.

STRUSKOVACÍ STŘEP	KAPELKA
Materiál: dobrá hrnčířská hlína + jemně drcený křemen (+ slída, mastek, křída, roztlučené střepy) (20. stol.: žáruvzdorný jíl + šamot)	**Materiál:** plavený popel ze dřeva + jemný kostní popel (+ hrnčířská hlína) (20. stol.: kostní popel + cement)
Postup výroby: vlhčit vodou lisování do formy sušení za zvýšené teploty výpal	**Postup výroby:** vlhčit pivem, vodou s bílkem, jílovitou vodou lisování do formy sušení za normální teploty výpal bezprostředně před použitím
Použití: ruda + zrněné olovo + přísady žíhat do rozpuštění rudy a sestruskování vylít na prubířský plech, očistit regulus	**Použití:** regulus vložit do kapelky žíhat (odhánět) do úplného spálení olova vyjmout a zvážit zrnko kovu
Vlastnosti: hustota cca 2 g/cm^3 průměr 5 až 6 cm barva nádobky světlá až okrová v misce zbytky tmavé sklovité taveniny lom: ostré rozhraní misky a taveniny	**Vlastnosti:** hustota cca 3,5 g/cm^3 (použitá) průměr 2,5 až 3 cm (i větší) barva nádobky šedá až hnědošedá v misce oranžový nálet klejtu lom: hmota je impregnovaná klejtem
Složení: křemen, kaolinit, slída, živce tavenina: Pb, Si, Al, (Fe), (P)	**Složení:** apatity, massikot, cerusit Pb, Ca, P
Pravděpodobnost nálezu: nepoužitý: malá použitý: velká	**Pravděpodobnost nálezu:** nepoužitá: žádná použitá: malá

Zusammenfassung

Das Probieren und die Probierkeramik

Jahrhundertelang probierte man den Inhalt von Metallen in Erzen, metallurgischen Mittelprodukten und Legierungen. Nach dieser Tätigkeit bleiben viele materielle Belege erhalten, u. a. auch Probiergefäbe, die man in Bergbau- und Hüttenzentren findet. Es gibt zwei Gefäbarten – Schlackenscherben und Kupellen, die sehr ähnlich sind und man kann sie leicht verwechseln. Beide haben die Form einer flachen rundlichen Schale mit dicken konischen Wänden. Diese zwei Arten kann man nur auf Grund der Vergleichung der Auskünfte aus schriftlichen Quellen mit Aussehen, physikalischen Parametern und mineralogischer resp. chemischer Zusammensetzung der Grundmasse und Spuren nach ihrer Verwendung voneinander unterscheiden.

Die Schlackenscherben und Probiertiegel wurden aus gutem Töpferton, zerkleinertem Quarz und bzw. auch anderen Zusätzen hergestellt und nach dem Ausdrücken in einer Form ausgebrannt. Sie wurden zur Separierung des festgestellten Metalls von der Matrize der Probe verwendet. Die Probe mit den Schlackenzusätzen und mit Blei wurde geschmolzen, die Edelmetalle gingen ins Blei über und bildeten damit der sog. Regulus und die Matrize mit den Zusätzen bildeten die Schlacke. In der Vertiefung der verwendeten Scherbe findet man deshalb eine dunkle Schicht (glasiger Schmelz), die im Bruch vom hellen Scherbematerial scharf abgeteilt ist. Die Scherben hatten üblicherweise den Durchmesser 5 bis 6 cm, Höhe 2 bis 3 cm, Dichte ca. 2 g/cm^3. Zusammensetzung: Kaolinit, Glimmer, Spate; elementare Schmelzzusammensetzung: Pb, Si, Al. Im Vergleich mit anderen Probiergefäbarten findet man die verwendeten Probierscherben am öftesten.

Die Kupellen wurden aus Knochenasche und geschlämmter Holzasche hergestellt, mit Bier, Wasser mit Eiweib u. ä. befeuchtet und nach dem Ausdrücken bei normaler Temperatut getrocknet. Man verwendete sie zur sog. Kuppelation, d. h. zur selektiven Oxidation des Bleies aus dem geschmolzenen Regulus; der entstehende Schmelz sickerte ins Kupellematerial ein, bis am Ende nur ein reines Edelmetallkörnchen blieb. In der Vertiefung der Kupelle befindet sich also die orangefärbige Schmelzschicht, die im Bruch das Kupellematerial imprägniert. Der Durchmesser beträgt gewöhnlich 2 bis 3 cm (bei kleinem Edelmetallinhalt im Regulus bis 5 cm), die Dichte 3,5 g/cm^3. Zusammensetzung: Apatite, Massicot, Zerussit;

elementare Zusammensetzung Pb, Ca, P. Im Vergleich mit anderen Probiergefäbtypen ist der Fund einer verwendeten Kupelle sehr wenig wahrscheinlich.

Die angeführten Erkenntnisse wurden auf Grund einer Analyse der Probierkeramik aus Kutná Hora (dt.: Kuttenberg) gewonnen.

Abbildungen:

1. Grundtypen von Probiergefäben (nach Agricola): Kupelle (C), dreiseitiger Probiertiegel (B), Probier- oder Schlackenscherbe (A).
2. Grundarten der Probierkeramik (nach Ercker): Muffel (A bis C) und Formen zur Herstellung von Muffeln (G), Schlackenscherbe (K), Probiertiegel (N) und die Formen für die Herstellung von Scherben (H – Giebform oder Pfanne, I – Keule oder „Mönch"_und Tiegel (L, M).
3. Herstellung der Kupellen (nach Ercker): Die Gestalt rechts schlämmt in Bottichen die Holzasche, die Gestalt links drückt eine Kupelle aus. Auf dem unteren Brett trocknet man aufeinandergelegte Kupellen (E), zwei unterschiedlich groben Kupellen – vergröberte Abbildung (B – die Kupelle für den niedrigeren Silberinhalt, D – Kupelle für der höheren Silberinhalt). Am rechten Abbildungsrande befinden sich Kugeln aus geschlämmter Asche (F). Auf dem oberen Brett liegen die Formen für die Herstellung von unterschiedlich groben Kupellen.
4. Einige in Kutná Hora gefundene Schlackenscherbenvarianten.
5. Zwei im Bezirksmuseum in Kutná Hora aufbewahrten Kupellenvarianten.
6. Röntgendiffraktionsanalyse einer Scherbe und einer Kupelle. Schlackenscherbe: 1 – nicht verwendete, zusätzlich gebrannte; 2 – verwendete; 3 – nicht verwendete; 4 – Schmelz auf dem Boden der Scherbe. Kupelle: 5 – Unterseite (Boden); 6 – Boden der Vertiefung (der Schale); 7 – Oberrand; 8 – Oberfläche;. Kristallinische Phasen: C – Zerussit – $PbCO_3$; K – Kalzit – $CaCO_3$; M – Mullit – $Al_2O_3.2SiO_2$; Ma – Massicot PbO; P – Kalknatronfeldspat; Q – Quarz – SiO_2; S – Glimmer; Sc – Silikokarnotit – $Ca_5(PO_4)_2SiO_4$; X – Hydroxyapatit – $Ca_5(PO_4)_3OH$; Z – Kalifeldspat.